

Spectroscopie dans l'infrarouge lointain de molécules d'intérêt astrophysique

Marie-Aline Martin

▶ **To cite this version:**

Marie-Aline Martin. Spectroscopie dans l'infrarouge lointain de molécules d'intérêt astrophysique. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112222 . tel-00753696

HAL Id: tel-00753696

https://theses.hal.science/tel-00753696

Submitted on 19 Nov 2012

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

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

UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE : EDOM (ED 288)
Institut des Sciences moléculaires d'Orsay (ISMO)
Synchrotron SOLEIL, ligne AILES

DISCIPLINE : Physique

THÈSE DE DOCTORAT

soutenue le 11/10/2012

par

Marie-Aline Martin-Drumel

Spectroscopie dans l'infrarouge lointain de molécules d'intérêt astrophysique

Directeur de thèse :	Philippe Bréchignac	Professeur (ISMO, Orsay)
Encadrant de thèse :	Olivier Pirali	Chargé de recherche (ISMO, Orsay)

Composition du jury :

Président du jury :	Thérèse Huet	Professeur (PhLAM, Lille)
Rapporteurs :	Jose Cernicharo	Professeur (CSIC, Madrid)
	Jean Vander Auwera	Directeur de recherche (ULB, Bruxelles)
Examinateurs :	Agnès Perrin	Directrice de recherche (LISA, Créteil)
	Anne Zehnacker-Rentien	Directrice de recherche (ISMO, Orsay)
Membres invités :	Pascale Roy	Directrice de recherche (SOLEIL, Gif-sur-Yvette)
	Olivier Pirali	Chargé de recherche (ISMO, Orsay)

Remerciements

Après avoir prudemment conservé cette partie pour la fin, il me faut bien constater qu'il s'agit peut-être de la plus difficile à écrire... Le travail présenté dans ce manuscrit n'aurait pas été possible sans l'aide d'un grand nombre de personnes et je tiens à profiter de cette occasion pour leur adresser mes plus sincères remerciements.

Je tiens tout d'abord à remercier Philippe Bréchignac, mon directeur de thèse, pour avoir accepté de superviser mon travail et pour la confiance qu'il m'a accordée au cours de ces trois années.

Mes remerciements s'adressent particulièrement à Olivier Pirali pour avoir encadré ma thèse. Merci pour ta patience, ton implication, pour les semaines de manips où on trouvait à peine le temps de dormir et pour avoir rendu cultes les "c'est pas mal... mais on retourne tout !".

Merci à Michel Vervloet pour avoir été à l'origine des expériences que nous avons réalisées, pour ses conseils et son savoir faire.

Je tiens également à remercier Pascale Roy pour m'avoir intégrée au sein de l'équipe AILES, et merci à tous les membres de l'équipe avec qui j'ai eu la chance de travailler : Jean-Blaise Brubach, Laurent Manceron, Mylène Chapuis, Mathieu Rouzières, Didier Balcon, Fridolin Kwabia-Tchana, Gaëlle Creff, Fabrice Willaert, Nicolas Vita, Joanna Barros, Weiwei Peng, ainsi que tous les stagiaires qui ont passé quelques semaines ou quelques mois sur la ligne.

Merci également à toute l'équipe "astrophysique et édifices moléculaires" de l'ISMO. Merci à Dolorès Gauyacq et Séverine Boyé-Péronne pour m'avoir donné envie de faire de la spectroscopie depuis la License, et merci à Géraldine Féraud pour avoir traversé toutes les étapes de la thèse en même temps que moi : vivement la prochaine conférence où on aura l'occasion de partir ensemble !

Merci à mes rapporteurs, Jean Vander Auwera et Jose Cernicharo, ainsi qu'à mes examinateurs, Thérèse Huet, Agnès Perrin et Anne Zehnacker-Rentien, pour leurs conseils avisés qui m'ont permis d'améliorer la qualité de ce travail.

Je remercie tout particulièrement les services techniques de l'ISMO, notamment les services électronique et mécanique, pour avoir développé l'ensemble des dispositifs expérimentaux que j'ai eu l'opportunité d'utiliser au cours de ma thèse. Et surtout un grand merci pour tous les dépannages d'urgence qui ont sauvé la plupart de nos manips !

Merci à Pascal Parneix, Cyril Falvo et Manuel Goubet pour leurs conseils et leur aide au sujet des calculs *ab initio*.

Merci à Laurent Coudert pour le travail que l'on a réalisé en commun sur la molécule d'eau.

Merci également aux utilisateurs de la ligne, notamment à l'équipe Jet-AILES, pour m'avoir fait découvrir leurs thématiques de recherche.

Merci à l'équipe *Térahertz* du LPCA et à l'équipe *Spectroscopie microonde et (sub)millimétrique* du PhLAM qui m'ont toutes deux accueillie afin de réaliser quelques expériences avec leurs spectromètres.

Merci à Robert Georges pour m'avoir donné la possibilité de présenter mes travaux à l'IPR de Rennes.

Un grand merci à Fabrice Willaert, Nicolas Vita et bien sûr à Joanna Barros pour tous les moments partagés ensemble. Merci également à Sébastien Gruet et bon courage pour ta propre thèse (et surtout ne panique pas à cause des fameux "c'est pas mal... mais on retourne tout !").

Et enfin merci à Antoine...

Table des matières

Introduction générale **29**

I Dispositifs expérimentaux **33**

1 Introduction **35**

2 Spectroscopie par transformation de Fourier **37**

2.1 Rappels théoriques 38

2.1.1 Interféromètre de Michelson 38

2.1.2 Génération d'un interférogramme 39

2.1.3 Effet de la résolution 40

2.1.4 Précision sur la mesure de position des transitions 41

2.1.5 Rapport signal-sur-bruit 42

2.1.6 Collimation du faisceau 42

2.1.7 Calibration des spectres 43

2.2 Spectroscopies d'émission et d'absorption 44

2.2.1 Principes comparés 44

2.2.2 Profil des raies 45

2.2.3 Intensité 47

3 Application dans l'infrarouge lointain **49**

3.1 Rayonnement synchrotron et infrarouge lointain 50

3.1.1 Principe de l'émission synchrotron 50

3.1.2 Exploitation dans l'infrarouge lointain 53
3.1.3 Interféromètre Bruker IFS125 HR 57
3.2 Dispositifs expérimentaux utilisés 59
3.2.1 Cellule d'absorption pour molécules stables 59
3.2.2 Dispositifs de décharge pour espèces instables 61
3.3 Raies de calibration pour l'infrarouge lointain 75
3.3.1 Motivations 75
3.3.2 Notre projet de calibration 76
3.3.3 Applications 80

4 Collaborations et expériences complémentaires 85
4.1 Le spectromètre du LPCA 86
4.2 Le spectromètre du PhLAM 88

5 Conclusions et perspectives 89

II Spectroscopie vibrationnelle de molécules carbonées 95

1 Introduction 97

2 Méthodes 101
2.1 Mesures expérimentales 102
2.1.1 Spectroscopie dans l'infrarouge moyen 102
2.1.2 Mesures des spectres dans l'infrarouge lointain 102
2.2 Approche théorique 104

3 Spectroscopie de l'azulène, de la quinoléine et de l'isoquinoléine 105
3.1 État de l'art 106
3.1.1 Azulène 106
3.1.2 Quinoléine et isoquinoléine 107
3.2 Travail expérimental et discussion 108

3.2.1 Spectres dans l'infrarouge lointain et calculs DFT 108
3.2.2 Comparaison de trois modes de vibration 112
3.2.3 Spectre d'un mélange 115

4 Spectroscopie du biphényle, du diphénylméthane et du bibenzyle 117
4.1 État de l'art 118
4.1.1 Biphényle 118
4.1.2 Diphénylméthane 119
4.1.3 Bibenzyle 120
4.2 Travail expérimental et discussion 121
4.2.1 Biphényle 121
4.2.2 Diphénylméthane 126
4.2.3 Bibenzyle 128
4.3 Discussion 133

5 Spectroscopie des 2-, 3- et 4-phényltoluène 135
5.1 2-phényltoluène 137
5.2 3-phényltoluène 139
5.3 4-phényltoluène 140
5.4 Discussion 142

6 Conclusions et perspectives 143

III Spectroscopie rotationnelle d'espèces produites par décharge : molécules excitées et radicaux 151

1 Introduction 153

2 Spectroscopie d'émission de molécules à haute température 157
2.1 La molécule H_2O 158
2.1.1 Introduction 158

2.1.2 Travail expérimental 161
2.2 La molécule NH_3 174
2.3 Conclusion et perspectives 175

3 Spectroscopie de radicaux 177
3.1 Le radical SO 178
3.1.1 État de l'art 178
3.1.2 Spectroscopie du radical 178
3.1.3 Notre travail 180
3.2 Le radical CH 185
3.2.1 État de l'art 185
3.2.2 Spectroscopie du radical 186
3.2.3 Notre travail 188
3.3 Les radicaux OH et SH 193
3.3.1 Introduction 193
3.3.2 Spectroscopie des radicaux OH et SH 194
3.3.3 État de l'art 196
3.3.4 Travail expérimental 197
3.3.5 Radical OH : résultats et analyse 201
3.3.6 Radical SH : résultats et analyse 207
3.3.7 Distance inter-nucléaire à l'équilibre 209
3.3.8 Bilan 210
3.4 Les radicaux $^{14}NH_2$, $^{15}NH_2$, ND_2 et NHD 217
3.4.1 Introduction 217
3.4.2 Spectroscopie du radical $^{14}NH_2$ 219
3.4.3 Spectres expérimentaux 222
3.4.4 Analyse de $^{14}NH_2$ 228
3.4.5 Analyse des spectres des isotopologues 232
3.5 Autres espèces instables étudiées 245

3.5.1 Spectroscopie d'absorption de la bande ν_3 de C_3 245
3.5.2 Spectroscopie du radical ^{15}NH 245

4 Conclusions et perspectives **247**

Conclusion générale **265**

Liste des figures

I Dispositifs expérimentaux **35**

2.1 Principe de l'interféromètre de Michelson. 38

2.2 Exemple d'interférogramme symétrique obtenu lors de l'enregistrement du spectre d'une source polychromatique. 40

2.3 Effet du déplacement de marche fini : l'interférogramme est multiplié par une fonction rectangulaire (Boxcar) et les raies du spectre sont convoluées par une fonction sinus cardinal. 41

2.4 Principes comparés des spectroscopies d'émission et d'absorption telles qu'elles ont été exploitées au cours de ce travail de thèse. Types de spectres obtenus après transformation de Fourier. 45

3.1 Représentation schématique du synchrotron SOLEIL et de la production de rayonnement synchrotron par un aimant de courbure. . . 51

3.2 Répartition spectrale des différentes lignes de lumière du synchrotron SOLEIL. 52

3.3 Distribution spatiale calculée des photons sur le miroir d'extraction de la ligne AILES pour des nombres d'onde de 1000 cm^{-1}, 100 cm^{-1} et 10 cm^{-1} (de haut en bas). 54

3.4 Les deux stations expérimentales de la ligne AILES. 55

3.5 Gain en rapport signal-sur-bruit obtenu avec le rayonnement synchrotron par comparaison à une source classique (globar) à la résolution maximale (0,001 cm^{-1}) et à travers une cellule d'absorption de 150 m. 56

3.6 Comparaison entre les spectres d'absorption du radical OH obtenus en post-décharge avec le rayonnement synchrotron (en haut) et une source classique (en bas). Les deux spectres ont été enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales (2h30 d'acquisition / R=0,001 cm^{-1}). 57

3.7 Représentation schématique de la cellule d'absorption à long parcours optique. 59

3.8 Connexion des différents dispositifs de décharge à l'interféromètre de la ligne AILES. *a* – Décharge radio-fréquence utilisée en émission. *b* – Dispositif de post-décharge (ici électrique) adapté sur la cellule d'absorption à long parcours. *c* – Cellule de décharge à colonne positive utilisée en absorption. 63

3.9 Schéma de principe du dispositif de décharge RF et photographie du plasma créé (ici dans un flux de H_2O sous forme gazeuse). 65

3.10 Photographie des dispositifs de post-décharge RF et DC. 68

3.11 Représentation schématique de la cellule à colonne positive et photographie du plasma créé (ici décharge dans N_2). La zone orangée est la colonne positive du plasma qui est sondée dans cette expérience. On distingue également sur cette photo la lueur négative de ce plasma (halo rose sous la cathode). 71

3.12 Effet du pompage sur deux spectres de deux balayages consécutifs du miroir mobile enregistrés dans les exactes mêmes conditions expérimentales : le radical OH n'est visible que dans le cas d'un débit de gaz important. 72

3.13 Dispersion avant (en noir) et après calibration (en gris) du spectre MIR, et régression linéaire associée à la calibration. 79

3.14 Dispersion avant calibration du spectre IRL I. 79

3.15 Dispersion avant calibration des transitions de H_2O sur le spectre enregistré en post-décharge ; régression linéaire associée à la calibration. 81

3.16 Dispersion avant calibration des transitions de H_2O sur le spectre de l'acrylonitrile. 81

4.1 Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé avec la technique de photomélange. 87

II Spectroscopie vibrationnelle de molécules carbonées 97

2.1 Spectres d'absorption dans le MIR des molécules étudiées. 103

3.1 Représentation de la molécule d'azulène de symétrie C_{2v}. 106

3.2 Formes mésomériques de symétrie C_s de la molécule d'azulène. . . . 106

3.3 Représentation des molécules de quinoléine (à gauche) et d'isoquinoléine (à droite). 107

3.4 Spectres IRL expérimentaux (en rouge) et théoriques (au niveau anharmonique, en noir) de l'azulène, de la quinoléine et de l'isoquinoléine (de haut en bas). Le spectre calculé du naphtalène est présenté pour comparaison. Dans le cas de l'isoquinoléine et du naphtalène l'échelle en intensité a été multipliée en-dessous de 420 cm^{-1} pour plus de lisibilité (facteurs respectifs de 10 pour le spectre expérimental et 20 pour le spectre théorique de l'isoquinoléine ; facteur 5 pour le naphtalène). Les symboles ♣, ♦ et ♠ indiquent les modes associés à des déformations similaires (voir dans la suite). 109

3.5 Spectre expérimental d'un mélange de naphtalène, d'azulène, de quinoléine et d'isoquinoléine enregistré avec une pression de 11 µbar de chaque échantillon. Comparaison avec les spectres individuels enregistrés à la même pression pour deux portions de spectre. 116

4.1 Représentation de la molécule de biphényle et définition des axes moléculaires. r est la longueur de la liaison C–C centrale et θ est l'angle entre les deux cycles. 118

4.2 Représentation de la molécule de diphénylméthane. θ est l'angle dièdral de la liaison C–CH_2–C et φ est l'angle de torsion entre le plan défini par la liaison C–CH_2–C centrale et chacun des plans des groupements phényles. 119

4.3 Géométrie de la molécule de bibenzyle dans ses conformations *anti* et *gauche*. Les deux groupements phényles appartiennent à deux plans parallèles pour le conformère *anti*. Dans le cas du conformère *gauche*, φ est l'angle de torsion entre les plans définis par chacun des groupes phényles et celui défini par la liaison C–CH_2–CH_2 centrale. 120

4.4 Projection de Newman des deux conformères les plus stables du bibenzyle. θ est l'angle entre les deux groupements phényles (Ph) en conformation *gauche*. 121

4.5 Spectre d'absorption dans l'IRL du biphényle (en rouge) et comparaison avec les calculs théoriques (en noir). En-dessous de 450 cm^{-1}, un facteur 10 a été appliqué sur l'échelle d'intensité. Les lettres H et A réfèrent respectivement aux calculs harmonique et anharmonique. 122

4.6 Deviation du calcul de fréquences harmoniques par rapport aux valeurs expérimentale (MP2/cc-pVTZ). 125

4.7 Spectre d'absorption dans l'IRL du diphénylméthane (en rouge) et comparaison avec le calcul de fréquences anharmoniques B97-1/6-311G(d,p) (en noir). En-dessous de 400 cm^{-1}, un facteur 10 a été appliqué à l'échelle en intensité par rapport à la partie supérieure du spectre. 127

4.8 Déformation associée au mode de vibration ν_{40} du bibenzyle en conformation *anti*. 130

4.9 Spectres d'absorption (en rouge) dans l'IRL (à gauche) et le MIR (à droite) du bibenzyle et comparaison avec le calcul de fréquences B97-1/6-311G(d,p) (en noir) pour les conformations *gauche* (g, calcul anharmonique) et *anti* (a, calcul harmonique). Dans l'IRL, un facteur 10 a été appliqué à l'échelle d'intensité en-dessous de 450 cm^{-1}. 131

5.1 Représentation des molécules de 2-, 3- et 4-phényltoluène (du haut vers le bas). 136

5.2 Spectre d'absorption dans l'IRL du 2-phénylt oluène (en rouge) et comparaison avec les calculs de fréquences harmoniques (en noir) et anharmoniques (en gris). Mise en évidence du problème de calcul de fréquences anharmoniques par méthode DFT : le mode ν_{65} (représenté par le symbole ⧫) est mal prédit par le calcul anharmonique. . 137

5.3 Spectre d'absorption dans l'IRL du 3-phénylt oluène (en rouge) et comparaison avec les calculs DFT (harmonique, en noir, et anharmonique, en gris) permettant l'attribution des modes basse fréquence.139

5.4 Spectre d'absorption dans l'IRL du 4-phénylt oluène (en rouge) et comparaison avec les calculs réalisés avec la méthode B97-1/6-311G(d,p) aux niveaux harmonique (en noir) et anharmonique (en gris). 141

III Spectroscopie rotationnelle d'espèces produites par décharge : molécules excitées et radicaux 153

2.1 Modes normaux de vibration de la molécule H_2O et nombres d'onde associés. 159

2.2 Diagramme schématique des premiers états vibrationnels de H_2O. . 160

2.3 Spectres d'émission de la molécule H_2O enregistrés au cours de ce travail. 161

2.4 Spectre IRL I de la molécule H_2O enregistré en spectroscopie d'émission. Mise en évidence de la contribution du corps noir, des raies réabsorbées et de l'enveloppe du spectre. 163

2.5 Dispersion avant (en gris) et après calibration (en rouge) des transitions de H_2O sur le spectre IRL I ; régression linéaire associée à la calibration. 163

2.6 Attribution d'une portion des spectres IRL I (en rouge) et II (en gris). Mise en évidence de transitions impliquant tous les états vibrationnels jusque la seconde triade. 164

2.7 Détermination de la température rotationnelle sur le spectre IRL I à partir des transitions impliquant les 5 premiers états vibrationnels de la molécule H_2O. 170

2.8 Portion du spectre de NH_3 enregistré dans l'IRL par spectroscopie d'émission et attribution effectuée à ce jour. 174

3.1 Schéma énergétique des niveaux rotationnels du radical SO pour les premières valeurs de N. Les nombres quantiques N, J sont indiqués pour chacun des niveaux. 179

3.2 Dispersion avant (en gris) et après calibration (en rouge) des transitions de H_2O résiduelles sur le spectre des radicaux SO et SH, et régression linéaire associée à la calibration. 181

3.3 Portion du spectre d'absorption (présenté en transmission) du radical SO. 181

3.4 Diagramme schématique des niveaux d'énergie de CH dans son état vibrationnel fondamental (le dédoublement Λ est amplifié d'un facteur 40 et la structure hyperfine, non résolue au cours de ce travail, n'est pas représentée). Les transitions de rotation pure observées au cours de travail (en rouge), par Amano (2000, en pointillés) et Davidson et al. (2001, en tirets) sont indiquées. Pour des raison de clarté, les transitions de dédoublement Λ de la littérature ne sont pas représentées. 187

3.5 Dispersion avant (en gris) et après calibration (en rouge) des transitions de H_2O résiduelles sur le spectre du radical CH ; régression linéaire associée à la calibration. 189

3.6 Portion du spectre d'absorption dans l'IRL du radical CH. Les transitions de NH_3 sont dues à la désorption des parois de la cellule. . . 189

3.7 Diagramme comparatif des niveaux d'énergie des radicaux OH et SH. Les transitions dans l'état $^2\Pi_{3/2}$ enregistrées au cours de ce travail par technique cw-THz sont représentées. 195

3.8 Exemple de transition de rotation pure du radical OH enregistrée par technique cw-THz. La structure hyperfine est totalement résolue pour cette transition. 198

3.9 Dispersion avant calibration des transitions de H_2O sur le spectre Abs. II du radical OH ; régression linéaire associée à la calibration. . 199

3.10 Exemple de doublet Λ du radical SH enregistré par technique TF dans l'IRL. 201

3.11 Portions des spectres d'émission et d'absorption du radical OH dans l'IRL montrant des transitions dans $v = 0$, 1 et 2. Les transitions restantes sont dues au précurseur H_2O. 202

3.12 Observation d'un doublet de structure fine du radical OH par spectroscopies d'émission TF (Spectre Ém. I), d'absorption TF (Spectre Abs. II) et par technique cw-THz : évolution de la résolution de la structure hyperfine. 203

3.13 Détermination de la constante rotationnelle à l'équilibre pour le radical SH (formalisme $\mathbf{N}^2$). 211

3.14 Détermination de la constante rotationnelle à l'équilibre pour le radical OH en formalisme $\mathbf{R}^2$. 211

3.15 Modes normaux de vibration de la molécule NH_2 et nombres d'onde associés. 219

3.16 Représentation schématique de la division d'un niveau rotationnel du radical NH_2, et nombres quantiques associés (ici pour N impair, les sous-niveaux *ortho* et *para* étant inversés dans le cas contraire). Les différentes scissions ne sont pas représentées à l'échelle. 220

3.17 Dispersion avant (en gris) et après (en rouge) calibration des transitions de H_2O sur le spectre III ; régression linéaire associée à la calibration. 222

3.18 Observation d'un doublet asymétrique de $^{14}NH_2$ dans l'état (000) sur le spectre IV (transitions auparavant non résolues, nombre d'onde indiqué par des tirets). 224

3.19 Observation d'un doublet de structure fine de $^{14}NH_2$ dans l'état (000) sur le spectre IV (transitions auparavant non résolues, nombre d'onde indiqué par des tirets). 225

3.20 Observation de la structure hyperfine due au spin nucléaire de l'atome d'azote dans l'état vibrationnel fondamental de $^{14}NH_2$ (nombre d'onde précédemment reporté dans la littérature indiqué par des tirets). . . 225

3.21 Transitions de rotation pure de $^{14}NH_2$ dans l'état (010) observées sur les différents spectres expérimentaux. Les transitions restantes appartiennent à NH_3. 226

3.22 Observation de la structure hyperfine due au spin nucléaire de l'atome d'azote dans l'état vibrationnel fondamental de $^{15}NH_2$. 228

3.23 Portion du spectre de ro-vibration de la bande ν_3 de C_3. 245

3.24 Observation d'un triplet de structure fine du radical ^{15}NH enregistré par spectroscopie TF dans l'IRL. 246

Liste des tables

I Dispositifs expérimentaux **35**

3.1 Angles solides (verticaux) calculés pour les émissions dipolaire et bord d'aimant (en mrad) en fonction du nombre d'onde. 53

3.2 Sources, séparatrice, détecteurs et fenêtres utilisés dans l'IRL. . . . 58

3.3 Liste des molécules stables observées à température ambiante par spectroscopie d'absorption dans l'IRL dans la cellule à long parcours optique, à haute et moyenne résolution spectrale (HR et MR). Pour les molécules étudiées à haute résolution, les transitions rotationnelles et/ou ro-vibrationnelles ont pu être observées. 60

3.4 Liste des espèces observées dans l'IRL par spectroscopie d'émission en utilisant le dispositif de décharge radio-fréquence. 66

3.5 Liste des radicaux observés dans l'IRL par spectroscopie d'absorption en utilisant le dispositif de post-décharge. 67

3.6 Liste des espèces observées dans l'IRL et le MIR par spectroscopie d'absorption en sondant la colonne positive d'une décharge électrique. 70

3.7 Conditions expérimentales typiquement utilisées pour la spectroscopie TF d'émission et absorption d'espèces transitoires dans l'IRL. Spécificités de chaque dispositif expérimental. 74

3.8 Données de référence pour la calibration dans l'IRL. 75

3.9 Conditions expérimentales utilisées pour enregistrer les spectres du projet de calibration. 77

3.10 Liste de transitions rotationnelles de H_2O établie au cours de ce travail pour la calibration dans l'IRL. 83

II Spectroscopie vibrationnelle de molécules carbonées 97

1.1 Liste des molécules dont le spectre vibrationnel a été étudié dans l'IRL. 100

3.1 Nombres d'onde observés et calculés des modes de vibration IRL de l'azulène (C_{2v}), de la quinoléine (C_s) et de l'isoquinoléine (C_s). Les valeurs théoriques ont été obtenues par calculs DFT (B97-1/6-311G(d,p)) aux niveaux harmoniques (H) et anharmoniques (A). La dispersion δ a été calculée pour les valeurs anharmoniques. 111

3.2 Représentation de la déformation de la structure moléculaire induite par la vibration, pour trois modes basse fréquence du naphtalène, de l'azulène de la quinoléine et de l'isoquinoléine. Les valeurs de nombres d'onde en italique indiquent des valeurs théoriques pour des modes qui n'ont pas été observés expérimentalement. Le paramètre Δ permet la comparaison avec les nombres d'onde du naphtalène. . 113

4.1 Paramètres géométriques optimisés du biphényle pour différentes association *méthode/base*, et comparaison avec la littérature. 123

4.2 Modes de vibration basse fréquence du biphényle déterminés expérimentalement et comparaison avec les différents calculs de fréquences harmoniques (H) et anharmoniques (A) réalisés. 124

4.3 Angles diédraux calculés pour le diphénylméthane et comparaison avec les valeurs calculées dans la littérature. 127

4.4 Modes normaux de vibration dans l'IRL du diphénylméthane. Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées au niveau harmonique (H) et anharmonique (A). 128

4.5 Paramètres géométriques calculés du bibenzyle. 128

4.6 Modes de vibration IRL du bibenzyle dans ses conformations *gauche* et *anti*. 129

4.7 Évolution de trois modes de vibration basse fréquence entre le naphtalène et le biphényle. 134

5.1 Modes normaux de vibration dans l'IRL du 2-phényltoluène. 138

5.2 Modes normaux de vibration dans l'IRL du 3-phényltoluène. 140

5.3 Modes normaux de vibration dans l'IRL du 4-phényltoluène. 141

III Spectroscopie rotationnelle d'espèces produites par décharge : molécules excitées et radicaux 153

1.1 Liste des espèces instables observées dans l'IRL et principaux résultats obtenus. 156

2.1 Conditions expérimentales utilisées au cours de ce travail pour enregistrer les spectres d'émission de la vapeur d'eau. 162

2.2 Analyse préliminaire des spectres IRL de H_2O : nombre de transitions et plus grands nombres quantiques observés pour chaque état vibrationnel. 165

2.3 Transitions de la littérature incluses dans l'ajustement de Bending-Rotation. 166

2.4 Résumé des 4194 transitions de l'eau attribuées sur les spectres d'émission TF dans l'IRL et ajustées avec l'approche de Bending-Rotation. 168

2.5 Températures rotationnelles de H_2O estimées d'après les transitions enregistrées dans les 5 premiers états vibrationnels. 170

2.6 Transitions de rotation pure de H_2O attribuées dans la première hexade. 171

3.1 Transitions du radical SO dans l'état électronique $X^3\Sigma^-$ incluses dans notre ajustement. 183

3.2 Constantes moléculaires (en MHz) du radical SO dans $v = 0$ de l'état électronique fondamental $X^3\Sigma^-$. Comparaison avec les précédentes publications. 183

3.3 Liste de transitions rotationnelles du radical SO enregistrées au cours de ce travail. 184

3.4 Transitions de rotation pure du radical CH ($X^2\Pi$) observées dans $v = 0$ au cours de ce travail. 190

3.5 Transitions du radical CH dans l'état électronique $X^2\Pi$ incluses dans notre ajustement. 192

3.6 Constantes moléculaires (en MHz) du radical CH dans $v = 0$ de l'état électronique fondamental $X^2\Pi$. 192

3.7 Conditions expérimentales des spectres du radical OH enregistrés par spectroscopie TF. 200

3.8 Transitions du radical OH incluses dans notre ajustement. 204

3.9 Radical OH – RMS et déviation standard réduite des différentes données incluses dans l'ajustement. 205

3.10 Constantes moléculaires, exprimées en MHz, du radical OH dans les niveaux vibrationnels $v = 0$, 1 et 2 de l'état électronique fondamental $X^2\Pi$. Comparaison avec les valeurs précédemment reportées dans la littérature. Les incertitudes estimées (1σ) sur chaque paramètre (entre parenthèses) sont exprimées dans l'unité de la dernière décimale. 206

3.11 Transitions du radical SH incluses dans notre ajustement. 207

3.12 Paramètres moléculaires (en MHz) du radical SH dans ses deux premiers états vibrationnels. Comparaison avec les précédentes valeurs de CDMS et du JPL. 208

3.13 Radical SH – RMS et déviation standard réduite des différentes données incluses dans l'ajustement. 209

3.14 Transitions rotationnelles du radical OH dans $v = 0$ présentant une structure hyperfine partiellement ou totalement résolue. 213

3.15 Transitions rotationnelles du radical OH dans $v = 0$ ne présentant de structure hyperfine résolue. 214

3.16 Transitions rotationnelles du radical OH dans $v = 1$ et 2 enregistrées au cours de ce travail. 215

3.17 Transitions rotationnelles du radical SH dans $v = 0$ et 1 enregistrées au cours de ce travail. 216

3.18 Conditions expérimentales utilisées pour enregistrer les différents spectres du radical $^{14}NH_2$. 223

3.19 Conditions expérimentales utilisées pour enregistrer les spectres des isotopologues du radical $^{14}NH_2$: $^{15}NH_2$, $^{14}ND_2$ et ^{14}NHD. 227

3.20 Attribution des transitions de rotation de $^{14}NH_2$ dans l'état (000) sur les différents spectres expérimentaux. 229

3.21 Transitions de rotation pure du radical NH_2 dans l'état électronique X^2B_1 incluses dans notre ajustement. 229

3.22 Valeurs maximales de N et K_a, nombres de transitions incluses dans l'ajustement et déviations standard. 230

3.23 Paramètres effectif du radical NH_2 ajustés avec un hamiltonien de Watson. 231

3.24 Transitions rotationnelles de NH_2 dans l'état (000) présentant une structure hyperfine due à l'atome d'azote partiellement ou totalement résolue. 234

3.25 Transitions rotationnelles de NH_2 dans l'état (000) ne présentant pas de structure hyperfine résolue incluses dans notre ajustement. . 235

3.26 Proposition d'attribution de transitions rotationnelles de NH_2 dans l'état (000). 240

3.27 Transitions rotationnelles de NH_2 attribuées dans l'état (010). . . . 242

3.28 Transitions rotationnelles du radical $^{15}NH_2$ dans l'état (000) enregistrées au cours de ce travail. 243

Liste des abréviations utilisées

Abréviation	Signification
AIBs	*Aromatic infrared bands* : bandes IR aromatiques
cw-THz	*Continuous wave THz* : onde THz continue
CPU	*Central processing unit* : unité centrale de traitement
DC	*Direct current* : courant continu
DFT	*Density functional theory* : théorie de la fonctionnelle de la densité
IR	Infrarouge
IRL	Infrarouge lointain
LMR	*Laser magnetic resonance* : résonance magnétique laser
MIR	Moyen infrarouge
MODR	*Microwave Optical Double Resonance* : spectroscopie micro-onde à double résonance optique
MP2	Théorie de la perturbation de Møller-Plesset du second ordre
MW	*Microwave* : micro-onde
o-c	Valeur observée moins valeurs calculée ($obs - calc$)
PAH	*Polycyclic aromatic hydrocarbons* : hydrocarbures polycycliques aromatiques
PANH	*Polycyclic aromatic nitrogen heterocycle molecules*
RMS	*Root mean square* : racine des moindres carrés
RF	Radio-fréquence
S/B	Signal-sur-bruit
TF	Transformation de Fourier
Tu-FIR	*Tunable far infrared* : spectromètre à laser accordable dans l'IRL
u.a.	Unités arbitraires
UIRs	*Unidentified infrared bands* : bandes infrarouges non-identifiées
UV	Ultraviolet

Introduction générale

Spectroscopie dans l'infrarouge lointain

L'infrarouge lointain (IRL), gamme spectrale entre que l'on peut définir arbitrairement comme la gamme 10 – 500 cm^{-1} ($\sim$ 0,3 – 15 THz), permet essentiellement d'étudier les transitions de rotation pure de molécules légères ainsi que les bandes vibrationnelles de basse fréquence de molécules plus lourdes. La spectroscopie dans cette gamme spectrale présente l'avantage de permettre une détermination précise des niveaux d'énergie des molécules, condition pré-requise aux identifications dans le milieu interstellaire. En effet, la précision de mesure des positions des transitions est grande dans l'IRL car la largeur à mi-hauteur des raies induite par effet Doppler est faible (proportionnelle au nombre d'onde $\tilde{\nu}$). En dépit de cet intérêt pour des mesures de haute précision, la spectroscopie moléculaire dans cette gamme spectrale reste peu étudiée, aussi bien en émission qu'en absorption, en raison de nombreuses difficultés intrinsèques et expérimentales (McKellar 2010). Depuis quelques années, l'utilisation du rayonnement synchrotron pour la spectroscopie par transformation de Fourier à haute résolution dans l'IRL a permis l'obtention de nombreux résultats et montré un avantage significatif par rapport à l'utilisation de sources de continuum classiques (Brubach et al. 2010).

Contexte astrophysique

De nouvelles plateformes d'observation du milieu interstellaire, galactique mais aussi extragalactique, sont entièrement dédiées à l'étude de la gamme THz et IRL dans laquelle émettent les objets les plus froids du milieu interstellaire. L'observatoire spatial HERSCHEL sonde depuis son lancement en 2009 de nombreux environnements du milieu interstellaire. L'instrument HIFI (*Heterodyne Instrument for the Far-Infrared*), l'un des trois instruments à bord du satellite HERSCHEL avec PACS et SPIRE, couvre notamment à haute résolution la gamme 0,480 – 1,250 THz et 1,410 – 1,910 THz ($\sim$ 16 – 42, 47 – 64 cm^{-1}) en sept fenêtres spectrales (De Graauw et al. 2010). L'instrument GREAT (*German REceiver for Astronomy at THz frequencies*) à bord de l'avion SOFIA (actif depuis 2009 et pour plus de 20 ans) peut quant à lui sonder la gamme 1,25 – 2,5 THz ($\sim$ 42 – 83 cm^{-1}) en quatre fenêtres spectrales (Heyminck et al. 2012). Enfin, le télescope ALMA (*Atacama Large Millimeter Array*), dont la construction devrait être terminée courant 2013, pourra couvrir à très haute résolution l'ensemble des fenêtres

atmosphériques jusque 1 THz.

L'analyse des observations dans la gamme spectrale THz des différents objets du milieu interstellaire requière des données de spectroscopie à haute résolution obtenues en laboratoire des molécules suspectées d'être présentes.

Présentation du travail

Nous avons étudié en laboratoire plusieurs molécules d'intérêt astrophysique par spectroscopie par transformation de Fourier (TF) dans l'IRL. L'objectif de ce travail est de montrer les possibilités offertes par cette gamme spectrale en matière de spectroscopie vibrationnelle et rotationnelle, notamment grâce à l'utilisation du rayonnement synchrotron. Nous nous sommes intéressés à des molécules relativement lourdes, dérivées du naphtalène, pour lesquelles nous avons pu observer les bandes de vibrations de plus basses fréquences. Nous avons également développé différents dispositifs de décharge permettant d'étudier la spectroscopie rotationnelle de molécules instables : molécules légères à haute température et radicaux de petite taille.

Cette thèse est constituée de trois parties :

- Dans la première partie, après avoir rappelé quelques principes de base de la spectroscopie TF, nous présenterons les différents dispositifs expérimentaux utilisés au cours de ce travail, notamment les dispositifs de décharge que nous avons développés. Nous aborderons également la problématique de la calibration des spectres TF dans l'IRL qui nous a amenée à établir une liste de transitions très précises de la molécule H_2O afin de calibrer nos spectres expérimentaux.
- La seconde partie présente les résultats obtenus sur la spectroscopie vibrationnelle de neuf molécules dérivées du naphtalène : l'azulène, la quinoléine, l'isoquinoléine, le biphényle, le diphénylméthane, le bibenzyle et les 2-, 3-, 4-phényltoluène. Nous avons observé la plupart des bandes vibrationnelles actives dans l'IRL de ces molécules, et réalisé des calculs *ab initio* pour attribuer ces modes de vibration.
- Une grande part de ce travail de thèse, présentée dans la troisième partie de ce manuscrit, porte sur la spectroscopie rotationnelle de molécules instables

produites ou excitées par décharge. Nous avons étudié des molécules à haute température (H_2O, NH_3) par spectroscopie d'émission ainsi que des radicaux (SO, CH, OH, SH, NH_2) par spectroscopie d'absorption. Dans ce dernier cas, nous avons montré la possibilité d'étudier la spectroscopie d'absorption à haute résolution de radicaux dans l'IRL grâce à l'utilisation du rayonnement synchrotron et de dispositifs expérimentaux optimisés pour le travail dans cette gamme spectrale. Ces dispositifs de décharge sont les premiers à avoir été mis en place sur une ligne exploitant le continuum infrarouge de l'émission synchrotron.

Publications issues de ce travail

Revues à comité de lecture

1. S. Yu, J. C. Pearson, B. J. Drouin, K. Sung, O. Pirali, M. Vervloet, **M. A. Martin-Drumel**, C. P. Endres, T. Shiraishi, K. Kobayashi & F. Matsushima, "Submillimeter-wave and far-infrared spectroscopy of high-J transitions of the ground and $\nu_2 = 1$ states of ammonia", *Journal of Chemical Physics* **133**, 174317 (2010)

2. **M. A. Martin-Drumel**, O. Pirali, D. Balcon, Ph. Bréchignac, P. Roy & M. Vervloet, "High resolution far-infrared Fourier transform spectroscopy of radicals at the AILES beamline of SOLEIL synchrotron facility", *Review of Scientific Instruments* **82**, 113106 (2011)

3. S. Eliet, **M. A. Martin-Drumel**, M. Guinet, F. Hindle, G. Mouret, R. Bocquet & A. Cuisset, "Doppler limited rotational transitions of OH and SH radicals measured by continuous-wave terahertz photomixing", *Journal of Molecular Structure* **1006**, 13–19 (2011)

4. S. Bailleux, **M. A. Martin-Drumel**, L. Margulès, O. Pirali, G. Wlodarczak, P. Roy, E. Roueff, M. Gerin, A. Faure & P. Hily-Blant, "High-resolution terahertz spectroscopy of the ^{15}NH radical ($X^3\Sigma^-$)", *Astronomy & Astrophysics* **538**, A135 (2012)

5. S. Yu, J. C. Pearson, B. J. Drouin, **M. A. Martin-Drumel**, O. Pirali, M. Vervloet, L. H. Coudert, H. S. P. Müller & S. Brunken, "Measurement and analysis of new terahertz and far-infrared spectra of high temperature water", *Journal of Molecular Spectroscopy* **279**, 16–25 (2012)

6. **M. A. Martin-Drumel**, S. Eliet, O. Pirali, M. Guinet, F. Hindle, G. Mouret & A. Cuisset, "New investigation on THz spectra of OH and SH radicals ($X^2\Pi_i$)", *Chemical Physics Letters* **550**, 8–14 (2012)

M. A. Martin-Drumel, O. Pirali, Y. Loquais, C. Falvo, P. Parneix & Ph. Bréchignac, "Lowest energy vibrational modes of some Naphthalene derivatives: Azulene, Quinoline, Isoquinoline; Experiment and Theory", soumis à *Chemical Physics Letters*

Acte de conférence

1. **M. A. Martin-Drumel**, O. Pirali, S. Eliet & A. Cuisset, "High resolution far infrared laboratory spectroscopy of transient species: Application to SO radical ($X^3\Sigma^-$)", accepté en proceeding de la conférence ECLA 2011 (*European Conference on Laboratory Astrophysics*)

Références

Brubach, J.-B. et al. (2010). « Performance of the AILES THz-infrared beamline at SOLEIL for high resolution spectroscopy ». *WIRMS 2009*. T. 1214. AIP Conference Proceedings, p. 81-84.

De Graauw, Th. et al. (2010). « The Herschel-Heterodyne Instrument for the Far-Infrared (HIFI) ». *Astron. Astrophys.* 518, p. L6.

Heyminck, S., U. U. Graf, R. Güsten, J. Stutzki, H. W. Hübers et P. Hartogh (2012). « GREAT: the SOFIA high-frequency heterodyne instrument ». *Astron. Astrophys.* 542, p. L1.

McKellar, A. R. W. (2010). « High-resolution infrared spectroscopy with synchrotron sources ». 262, p. 1–10.

Première partie

Dispositifs expérimentaux

Chapitre 1

Introduction

Nous avons développé différentes techniques expérimentales, basées sur la spectroscopie par transformation de Fourier (TF), permettant d'enregistrer des spectres d'absorption et d'émission à haute résolution dans l'infrarouge lointain (IRL). La spectroscopie d'émission est difficile à mettre en place dans l'IRL car la puissance perçue par le détecteur est proportionnelle au nombre d'onde à la puissance quatre ($\tilde{\nu}^4$) et est parasitée par une importante émission du corps noir à 300 K. En ce qui concerne la spectroscopie d'absorption, les techniques basées sur des sources monochromatiques permettent des études à très haute résolution mais restent difficiles à utiliser au delà de 2 THz ($\sim$ 66 cm^{-1}) malgré les avancées produites par plusieurs laboratoires dans cette direction (Davidson et al. 2001 ; Endres et al. 2007 ; Mouret et al. 2009 ; Motiyenko et al. 2010). D'autre part, les sources de continuum utilisées pour la spectroscopie TF (globar, lampes à décharge de mercure) présentent l'avantage de couvrir toute la gamme de l'IRL mais sont généralement très peu brillantes, ce qui limite le plus souvent les études à haute résolution (McKellar 2010).

Ainsi, il reste difficile d'obtenir des données de spectroscopie moléculaire qui soient à la fois de haute précision et couvrant une large gamme dans l'IRL. C'est pourquoi nous avons développé différents dispositifs expérimentaux associés au spectromètre TF de la ligne AILES du Synchrotron SOLEIL. Ces dispositifs sont optimisés pour l'acquisition de spectres dans l'IRL et reposent sur l'utilisation d'une puissante source d'émission et le continuum synchrotron de haute brillance extrait par la ligne AILES.

La spectroscopie TF permet de nombreux avantages par rapport à la spectroscopie conventionnelle, nous retiendrons cinq points majeurs (Davis et al. 2001) :

Multiplexage (avantage de Fellgett) Avec un interféromètre TF, l'information spectrale d'une large bande, définie par la transmission de l'instrument (fenêtres, séparatrice...) et la sensibilité des détecteurs, est contenue dans un interférogramme, à la différence des instruments dispersifs qui n'enregistrent qu'un intervalle limité de nombres d'onde. L'enregistrement simultané de tout le spectre entraîne un gain considérable en rapport signal-sur-bruit pour des conditions d'enregistrements similaires (temps d'acquisition, résolution, détecteur...).

Pouvoir de résolution Le rapport entre les nombres d'onde enregistrés par TF et la résolution spectrale peut atteindre le million (par exemple 0,001 cm^{-1} de résolution à 1000 cm^{-1}), soit 10 à 100 fois plus que pour les spectromètres dispersifs conventionnels.

Étendue (avantage de Jacquinot) L'étendue est une mesure de la quantité de lumière transmise au travers de l'instrument. Elle est définie comme le produit de l'angle solide maximal que peut présenter le rayonnement incident par l'aire d'ouverture d'entrée de l'instrument. L'ouverture circulaire d'un spectromètre TF permet d'augmenter l'étendue par un facteur 10 à 250 par rapport à un spectromètre dispersif conventionnel où celle-ci est limitée par la taille du prisme ou du réseau et celle de la fente d'entrée.

Avantage de Connes La présence du laser hélium-néon permet une mesure très précise des nombres d'onde ce qui, associé à l'avantage de Fellgett, assure une calibration uniforme sur tout le spectre.

Fonction instrumentale Elle est déterminée par la fonction d'apodisation et la dimension de l'iris et peut donc être connue très précisément (pour autant que l'alignement optique soit parfait).

Après avoir rappelé brièvement les bases de la spectroscopie TF (Chapitre 2), nous présenterons son exploitation dans l'IRL sur la ligne AILES (Chapitre 3).

Chapitre 2

Spectroscopie par transformation de Fourier

Sommaire

2.1 Rappels théoriques 38
2.1.1 Interféromètre de Michelson 38
2.1.2 Génération d'un interférogramme 39
2.1.3 Effet de la résolution 40
2.1.4 Précision sur la mesure de position des transitions . . . 41
2.1.5 Rapport signal-sur-bruit 42
2.1.6 Collimation du faisceau 42
2.1.7 Calibration des spectres 43
2.2 Spectroscopies d'émission et d'absorption 44
2.2.1 Principes comparés 44
2.2.2 Profil des raies 45
2.2.3 Intensité 47

La spectroscopie par transformation de Fourier (TF) est une technique de spectroscopie qui permet de déterminer la répartition spectrale du rayonnement émis par une source polychromatique incidente sur l'instrument. Elle repose sur l'utilisation d'un interféromètre à division d'amplitude (interféromètre de Michelson). Ce chapitre est une brève introduction à cette technique inspirée par les ouvrages très complets de Davis et al. (2001) et Griffiths et de Hasethw (2007).

2.1 Rappels théoriques

2.1.1 Interféromètre de Michelson

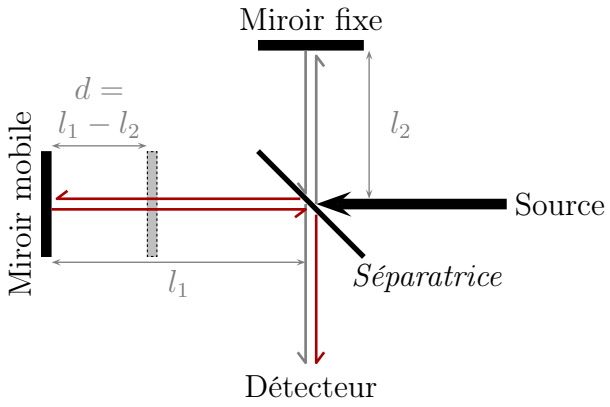


Figure 2.1 – *Principe de l'interféromètre de Michelson.*

La figure 2.1 présente le schéma de principe de l'interféromètre de Michelson. Il consiste en l'association d'une lame séparatrice partiellement réfléchissante, assurant la division d'amplitude d'une onde électromagnétique, et de deux miroirs plans dont l'un des deux peut se déplacer selon un axe perpendiculaire à son plan de réflexion. Au niveau de la séparatrice, les rayons d'une source lumineuse incidente sont en partie réfléchis vers le miroir fixe et en partie transmis vers le miroir mobile. Après réflexion sur chacun des miroirs plans, ces faisceaux se recombinent au niveau de la séparatrice. Un déphasage dû à la différence de trajet optique parcouru par ces faisceaux, ou différence de marche $\delta = 2d$, conduit à l'observation d'interférences localisées à l'infini. La position exacte du miroir mobile est connue grâce au dénombrement des franges d'interférences d'un laser hélium-néon (He-Ne) placé dans l'interféromètre. L'information spectrale est fournie par le déplacement

du miroir mobile et sa conséquence sur l'intensité lumineuse $I_0(\delta)$ perçue par le détecteur (l'intensité étant maximale pour une différence de marche nulle).

L'interféromètre de Michelson, tel qu'il a été décrit ci-dessus, nécessite l'utilisation d'un rayonnement collimaté qui est produit à partir d'une source aussi ponctuelle que possible et d'une optique collimatrice (miroir parabolique hors axe dans notre configuration). Après recombinaison des faisceaux interférentiels, le rayonnement est de nouveau focalisé au niveau d'un point image où est placé un détecteur. L'ouverture numérique de l'instrument que nous avons utilisé au cours de ce travail est de l'ordre de 6,5.

2.1.2 Génération d'un interférogramme

Cas d'une source monochromatique

Considérons une source monochromatique. Lorsque les deux faisceaux sont en phase (différence de marche nulle ou égale à un multiple de la longueur d'onde), les interférences sont constructives et l'intensité perçue par le détecteur est maximale. À l'inverse, si les deux faisceaux sont en opposition de phase, les interférences sont destructives et idéalement le détecteur ne perçoit pas de lumière. Ainsi, lorsque le miroir mobile se déplace, le détecteur perçoit une évolution sinusoïdale de l'intensité lumineuse.

Cas d'une source polychromatique

Considérons maintenant un interféromètre éclairé par un rayonnement polychromatique de répartition spectrale $B(\tilde{\nu})$. Le détecteur perçoit une superposition de cosinus, chacun associé à un nombre d'onde et ayant un poids correspondant à l'intensité de cette composante spectrale. Ainsi, l'intensité perçue par le détecteur peut s'exprimer en fonction de δ selon l'expression :

$$I_0(\delta) = \int_0^{+\infty} B(\tilde{\nu}) \left[1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta)\right] d\tilde{\nu} \tag{I.2.1}$$

On constate que ce signal comporte une partie constante, indépendante du retard entre les faisceaux, et une partie variable contenant toute l'information spectrale, l'interférogramme. Ce dernier s'écrit donc sous la forme :

$$I\left(\delta\right) = \int_0^{+\infty} B(\tilde{\nu}) \cos\left(2\pi\tilde{\nu}\delta\right) d\tilde{\nu} \tag{I.2.2}$$

On peut alors obtenir la répartition spectrale de la source en appliquant une transformation de Fourier à l'équation précédente :

$$B\left(\tilde{\nu}\right) = \int_0^{+\infty} I(\delta)\cos\left(2\pi\tilde{\nu}\delta\right)d\delta \tag{I.2.3}$$

Bien que cette équation ait un sens physique, elle n'en a pas du point de vue mathématique. En effet, puisque $\cos\left(2\pi\tilde{\nu}\delta\right) = \cos\left(-2\pi\tilde{\nu}\delta\right)$, la TF de l'équation I.2.2 donne deux spectres identiques $B(\tilde{\nu})$ et $B(-\tilde{\nu})$. On parle de spectres "miroirs". Si l'on veut pouvoir effectuer l'opération inverse et obtenir l'interférogramme à partir du spectre, il faut alors transformer l'équation I.2.2 de manière à intégrer de moins l'infini à plus l'infini (même si les fréquences négatives n'ont pas de sens physique) :

$$B_e(\tilde{\nu}) = \frac{1}{2}\left[B(\tilde{\nu}) + B(-\tilde{\nu})\right] \tag{I.2.4}$$

$$I\left(\delta\right) = \int_{-\infty}^{+\infty} B_e\left(\tilde{\nu}\right)\cos\left(2\pi\tilde{\nu}\delta\right)d\tilde{\nu} \tag{I.2.5}$$

$$B_e\left(\tilde{\nu}\right) = \int_{-\infty}^{+\infty} I\left(\delta\right)\cos\left(2\pi\tilde{\nu}\delta\right)d\delta \tag{I.2.6}$$

La figure 2.2 présente un exemple d'interférogramme symétrique obtenu dans le cas d'une source polychromatique. Le maximum d'amplitude de l'interférogramme est obtenu pour une différence de marche nulle entre les faisceaux.

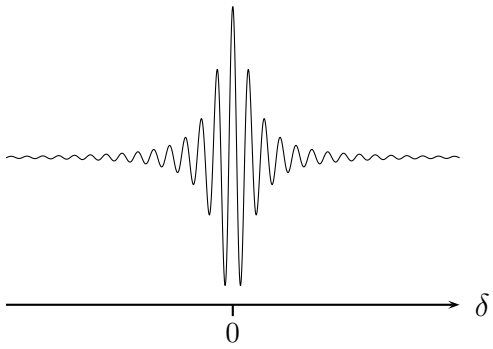


FIGURE *2.2 – Exemple d'interférogramme symétrique obtenu lors de l'enregistrement du spectre d'une source polychromatique.*

2.1.3 Effet de la résolution

En pratique, l'interféromètre ne peut pas engendrer une différence de marche infinie. La différence de marche maximale $\Delta = \delta_{max}$ permet de définir la résolution

de l'instrument :

$$R = \frac{1}{\Delta} \tag{I.2.7}$$

L'interférogramme n'est donc pas infini et cette limite expérimentale revient à le multiplier par une fonction rectangulaire (*Boxcar*) telle que :

$$B(\delta) = \begin{cases} 1 \text{ si } |\delta| \leq \Delta \\ 0 \text{ si } |\delta| > \Delta \end{cases} \tag{I.2.8}$$

Ceci a pour conséquence de convoluer le spectre par une fonction sinus cardinal (*sinc*). Ainsi, une raie spectralement pure, qui serait infiniment fine si la résolution de l'interféromètre était infinie, présente sur le spectre une largeur à mi-hauteur finie comme le montre la figure 2.3. Cette largeur est la largeur ultime permise par l'interféromètre (on parlera de largeur instrumentale ou "non-apodisée").

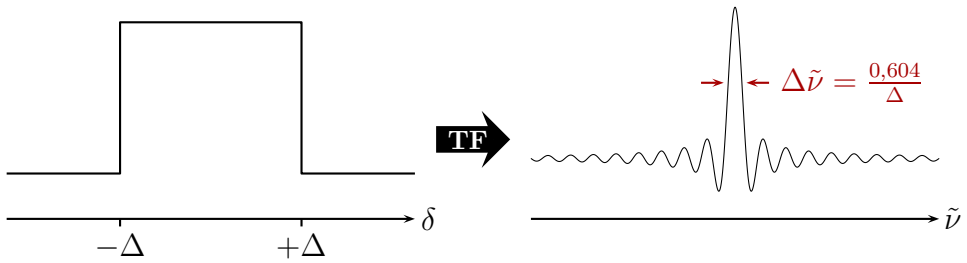


FIGURE *2.3 – Effet du déplacement de marche fini : l'interférogramme est multiplié par une fonction rectangulaire (Boxcar) et les raies du spectre sont convoluées par une fonction sinus cardinal.*

2.1.4 Précision sur la mesure de position des transitions

La précision sur la mesure du nombre d'onde des transitions enregistrées peut être estimée à partir de l'étude du profil des raies – largeur à mi-hauteur ($\Delta\tilde{\nu}_{obs}$) et rapport signal-sur-bruit (S/B) – selon la loi empirique (DAVIS et al. 2001) :

$$\delta(\tilde{\nu}) \leq \frac{\Delta\tilde{\nu}_{obs}}{2 * S/B} \tag{I.2.9}$$

Dans le cas où la largeur des raies est limitée par la résolution instrumentale, on obtient donc la relation :

$$\delta(\tilde{\nu}) \leq \frac{0,604 * R}{2 * S/B} \tag{I.2.10}$$

En conséquence, pour prétendre à une grande précision sur la mesure de position d'une transition, il faut que celle-ci ait été enregistrée à relativement haute résolution et qu'elle présente un bon rapport S/B. Typiquement, dans le cas de l'interféromètre utilisé au cours de ce travail de thèse dont la résolution maximale est de 1×10^{-3} cm^{-1}, une précision de 3×10^{-5} cm^{-1} peut être atteinte pour un rapport S/B de 10.

2.1.5 Rapport signal-sur-bruit

Dans le cas du bruit blanc, l'évolution du rapport S/B peut être approximée comme étant proportionnelle à $t^{1/2}$ (Griffiths et de Hasethw 2007). En conséquence, l'utilisation de la spectroscopie TF à haute résolution nécessite souvent de longues accumulations pour obtenir un bon S/B et donc une grande précision sur le nombre d'onde des transitions.

Remarque : La loi empirique précédente est valable pour le bruit blanc qui domine généralement sur nos spectres. Il faut cependant tenir compte des autres sources de bruit que l'on ne peut éliminer en moyennant comme le bruit de la source (en particulier dans le cas du rayonnement synchrotron où l'on est sensible aux variations d'orbite des électrons), les bruit électriques (détecteurs, décharges) ou les bruits mécaniques (pompes).

2.1.6 Collimation du faisceau

Dans les parties précédentes, le principe de l'interféromètre Michelson a été décrit à l'aide d'un rayon lumineux dont la propagation était parfaitement colinéaire au déplacement du miroir mobile. Les sources utilisées dans les interféromètres TF sont étendues et, pour créer la pupille, le rayonnement incident est focalisé sur l'iris d'entrée de l'interféromètre, lui-même placé au point focal de l'optique collimatrice. Plus l'iris est ouvert, moins le faisceau est collimaté et il faut alors considérer son angle solide de propagation Ω. Cet angle est relié au diamètre de l'iris d'entrée d et à la distance focale de l'optique collimatrice f selon la formule (Albert et al. 2011) :

$$\Omega = \frac{(\pi/4)d^2}{f^2} \tag{I.2.11}$$

L'enveloppe de l'interférogramme est alors multipliée par une fonction dépendant du nombre d'onde qui entraîne un élargissement à mi-hauteur des raies sur le spectres. Cette fonction de pondération optique $P_{opt}(\delta)$ est définie selon l'équation (Bray 2012) :

$$P_{opt}(\delta) = sinc\left(\frac{\tilde{\nu}\Omega\delta}{2}\right) \tag{I.2.12}$$

L'iris d'entrée optimal de l'interféromètre doit être choisi en fonction de la résolution utilisée et de la gamme spectrale étudiée selon la relation (Albert et al. 2011) :

$$d = \sqrt{\frac{4f^2}{\Delta \cdot \tilde{\nu}_{max}}} \tag{I.2.13}$$

Ainsi, plus le déplacement du miroir mobile est important, plus l'iris d'entrée de l'interféromètre doit être petit pour conserver un rayonnement collimaté sur toute la distance parcourue par le miroir. À haute résolution, l'utilisation de l'iris a pour conséquence de limiter la quantité de lumière injectée dans l'interféromètre, ce qui rend les performances obtenues en spectroscopie TF à haute résolution dépendantes de sources lumineuses brillantes.

2.1.7 Calibration des spectres

En spectroscopie TF, l'échelle en nombre d'onde des spectres enregistrés est directement liée à la connaissance précise de la position du miroir mobile dans l'interféromètre au cours du déplacement. Pour cela, l'interféromètre est équipé d'un laser He-Ne : le dénombrement des franges de ce laser permet de déterminer la position du miroir mobile. L'axe optique de référence est donc celui de la propagation de ce laser. En pratique, la source de continuum utilisée a une divergence plus grande que celle du laser He-Ne, et son axe de propagation diffère toujours légèrement. Ceci implique que le trajet optique réalisé par la source est différent de celui du laser, et donc que la différence de marche réelle entre les faisceaux ne correspond pas à celle relevée par le détecteur. En conséquence, on observe un décalage (faible, de quelques 10^{-4} à 10^{-3} cm^{-1}) de l'échelle en nombre d'onde des spectres par rapport à la position attendue et il faut donc faire une calibration des spectres enregistrés à haute résolution.

La précision sur la mesure de position des transitions dépend donc non seulement de la loi empirique vue à l'équation I.2.9, mais également de la qualité de

la calibration. On admet en général que l'incertitude donnée sur le nombre d'onde des transitions ne peut être inférieure à la déviation standard des points après calibration. Nous avons choisi d'adopter la règle empirique suivante au cours de nos études :

$$\Delta(\tilde{\nu}) = \delta(\tilde{\nu}) + D \tag{I.2.14}$$

où $\Delta(\tilde{\nu})$ est l'incertitude finale donnée sur le nombre d'onde de la transition, $\delta(\tilde{\nu})$ est la précision sur la mesure du nombre d'onde de la transition, estimée d'après le profil de la raie, et D la déviation standard après calibration (évaluée par portions de gamme spectrale). Ainsi, on peut atteindre une incertitude sur le nombre d'onde des transitions de quelques 10^{-5} cm^{-1} en-dessous de $\tilde{\nu} \sim 300$ cm^{-1}. Cette valeur est généralement dégradée à des valeurs supérieures 10^{-4} cm^{-1} au-dessus de $\tilde{\nu} \sim 500$ cm^{-1}.

Remarque : La problématique de la calibration dans l'IRL est développée au chapitre 3.3.

2.2 Spectroscopies d'émission et d'absorption

2.2.1 Principes comparés

En spectroscopie d'émission, la source d'émission (plasma, émission thermique) est utilisée (directement ou après filtrage spectral) comme source de lumière pour l'interféromètre : les photons émis par la source sont modulés par l'interféromètre avant d'être détectés. En absorption, on utilise un continuum de lumière (source large bande) par exemple une source interne de l'interféromètre ou le rayonnement synchrotron. Au cours de ce travail de thèse, tous les dispositifs d'absorption ont été placés de manière à ce que la source de lumière soit modulée par l'interféromètre avant de sonder le milieu absorbant. Cette disposition permet d'éviter que les photons émis par le milieu étudié ne soient eux-mêmes modulés par l'interféromètre. La figure 2.4 résume le principe comparé des deux techniques.

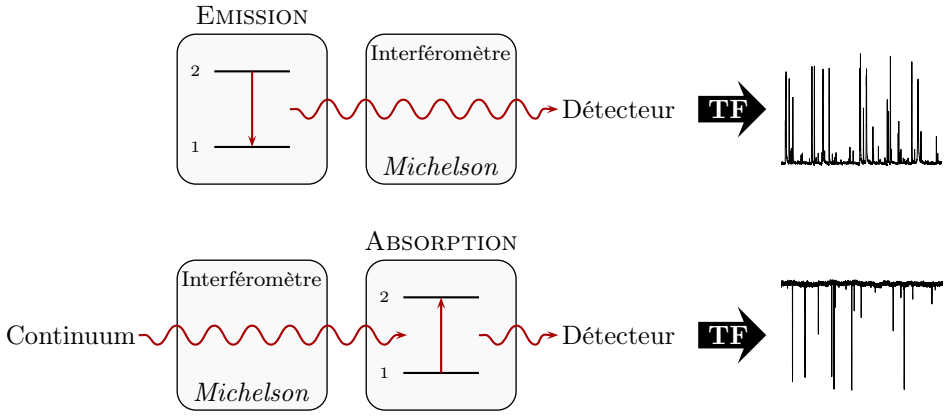


Figure 2.4 – *Principes comparés des spectroscopies d'émission et d'absorption telles qu'elles ont été exploitées au cours de ce travail de thèse. Types de spectres obtenus après transformation de Fourier.*

2.2.2 Profil des raies

Largeur naturelle

La largeur naturelle des raies est liée à la probabilité d'émission ou d'absorption à un nombre d'onde donné. Pour une transition en émission à un nombre d'onde $\tilde{\nu}_{12}$, elle s'écrit sous la forme (Gordy et Cook 1984 ; Demtröder 2006) :

$$\Delta\tilde{\nu}_{Nat.} = \frac{A_{21}}{2\pi c} = \frac{8\pi^2}{3hc\epsilon_0} \cdot \tilde{\nu}_{12}^3 \cdot |M_{21}|^2 \qquad \text{(I.2.15)}$$

où A_{21} est le cœfficient d'Einstein d'émission spontanée de l'état 2 vers l'état 1, ϵ_0 la permittivité du vide et $|M_{21}|$ le moment de transition. Cette largeur naturelle, de l'ordre de 10^{-15} cm^{-1} (10^{-4} Hz), est très faible devant les autres causes d'élargissement.

Élargissement Doppler

La distribution thermique des vitesses des molécules émettrices ou absorbantes est responsable d'un effet Doppler qui entraîne un élargissement des raies lié à la température cinétique des molécules (T). L'augmentation de l'agitation thermique entraîne donc un élargissement des raies défini, pour une molécule de masse molaire M, par l'équation (Gordy et Cook 1984) :

$$\Delta\tilde{\nu}_{Doppler} = \frac{2}{c} \cdot \sqrt{\frac{2RT\ln 2}{M}} \cdot \tilde{\nu} \sim 7,16 \times 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{M}} \cdot \tilde{\nu} \qquad \text{(I.2.16)}$$

Exemple : À 300 K, la largeur Doppler des raies de la molécule H_2O de masse molaire 18 g.mol^{-1} est de 2,9×10^{-4} cm^{-1} à 100 cm^{-1}, et de $1,5 \times 10^{-3}$ cm^{-1} à 500 cm^{-1}.

Élargissement par collision

Les collisions entre molécules ont pour conséquence de diminuer la durée de vie ou de provoquer un déphasage de l'onde électromagnétique émise ou absorbée. Une augmentation de la pression dans l'enceinte où les molécules émettent ou absorbent entraîne donc un élargissement, dit "homogène", des transitions. On peut exprimer approximativement cet élargissement en fonction du temps entre deux collisions, Δt, selon la relation (Gordy et Cook 1984) :

$$\Delta\tilde{\nu}_{Coll.} \simeq \frac{1}{2\pi(\Delta t)} \tag{I.2.17}$$

Néanmoins, l'élargissement collisionnel dépend de la nature des états impliqués dans chaque transition optique ainsi que de la nature des partenaires de collision. Dans ce travail cependant, pour des pressions utilisées de l'ordre du mbar, cet élargissement par collision n'est pas visible sur les spectres qui restent dominés par l'élargissement Doppler.

Limite instrumentale

On a vu au chapitre 2.1.3 qu'en spectroscopie TF, la largeur des raies observée expérimentalement est limitée par la résolution utilisée. La plus faible largeur à mi-hauteur que l'on peut obtenir sur un spectre non apodisé est donc :

$$\Delta\tilde{\nu}_{Instr} = 0,604 \cdot R \tag{I.2.18}$$

Exemple : Pour un spectre enregistré à résolution 1×10^{-3} cm^{-1}, la largeur des raies est donc au minimum de $6,04 \times 10^{-4}$ cm^{-1}. Reprenons l'exemple de H_2O : à 100 cm^{-1}, la largeur des raies est limitée par l'instrument alors qu'à 500 cm^{-1}, elle est limitée par la largeur Doppler.

2.2.3 Intensité

Spectroscopie d'émission

L'intensité d'une raie d'émission est définie comme la densité d'énergie émise par la source par seconde (HERZBERG 1950) :

$$I_{ém}^{21} = hcN_2 \cdot \tilde{\nu}_{12} \cdot A_{21} \tag{I.2.19}$$

où N_2 est la population de l'état qui émet et A_{21} le coefficient d'Einstein d'émission spontanée.

L'équation I.2.19 peut donc s'écrire en fonction du moment de transition $|M_{21}|$:

$$I_{ém}^{21} = \frac{16\pi^3 c}{3\epsilon_0} N_2 \cdot \tilde{\nu}_{12}^4 \cdot |M_{21}|^2 \tag{I.2.20}$$
$$I_{ém}^{21} \sim N_2 \cdot \tilde{\nu}_{12}^4 \cdot |M_{21}|^2$$

Ainsi, dans l'IRL, la dépendance de l'intensité en fonction du nombre d'onde à la puissance 4 rend l'émission spontanée très peu favorable.

Spectroscopie d'absorption

On peut exprimer la densité d'énergie absorbée par seconde par l'échantillon pour un nombre d'onde $\tilde{\nu}_{12}$ en fonction du coefficient d'Einstein d'absorption B_{12} et de la longueur d'absorption l par la relation (HERZBERG 1950) :

$$I_{abs}^{12} = hlN_1 \cdot I_0^{12} \cdot B_{12} \cdot \tilde{\nu}_{12} \tag{I.2.21}$$

où I_0^{12} est la densité spectrale d'énergie incidente pour le nombre d'onde $\tilde{\nu}_{12}$.

L'équation I.2.21 peut donc s'écrire en fonction du moment de transition $|M_{12}|$:

$$I_{abs}^{12} = \frac{8\pi^3}{3hc} lN_1 \cdot I_0^{12} \cdot \tilde{\nu}_{12} \cdot |M_{12}|^2 \tag{I.2.22}$$
$$I_{abs}^{12} \sim lN_1 \cdot I_0^{12} \cdot \tilde{\nu}_{12} \cdot |M_{12}|^2 \tag{I.2.23}$$

On constate que comme dans le cas de l'émission, la spectroscopie d'absorption dans l'IRL est plus défavorable que dans le visible ou l'ultraviolet (UV) (dépendance de I_{abs}^{12} en $\tilde{\nu}_{12}$ et M_{12}). C'est pourquoi, pour travailler efficacement dans cette gamme spectrale, il est intéressant d'utiliser des cellules multi-passages permettant de longs trajets d'absorption et une source lumineuse intense comme le rayonnement synchrotron.

Chapitre 3

Application dans l'infrarouge lointain

Sommaire

3.1 Rayonnement synchrotron et infrarouge lointain 50
3.1.1 Principe de l'émission synchrotron 50
3.1.2 Exploitation dans l'infrarouge lointain 53
3.1.3 Interféromètre Bruker IFS125 HR 57
3.2 Dispositifs expérimentaux utilisés 59
3.2.1 Cellule d'absorption pour molécules stables 59
3.2.2 Dispositifs de décharge pour espèces instables 61
3.3 Raies de calibration pour l'infrarouge lointain 75
3.3.1 Motivations 75
3.3.2 Notre projet de calibration 76
3.3.3 Applications 80

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord le rayonnement synchrotron et son exploitation dans l'infrarouge lointain (IRL) par la ligne AILES du synchrotron SOLEIL (paragraphe 3.1). Nous détaillerons ensuite les différents dispositifs expérimentaux qui ont été associés à l'interféromètre à transformation de Fourier de la ligne AILES dans le but d'étudier des molécules stables et instables (paragraphe 3.2). Enfin nous introduirons les problèmes de calibration des spectres à haute résolution auxquels nous avons été confrontés dans l'IRL, et la liste de transitions de la molécule H_2O que nous avons établit pour y remédier (paragraphe 3.3).

3.1 Rayonnement synchrotron et infrarouge lointain

3.1.1 Principe de l'émission synchrotron

Le rayonnement synchrotron est un rayonnement électromagnétique couvrant une large gamme spectrale s'étendant de l'IRL aux rayons X-durs. Ce rayonnement est produit par la modification de la trajectoire de particules élémentaires dans les anneaux de stockage d'accélérateurs de particules. Dans cette partie nous présenterons le principe de l'émission du rayonnement synchrotron en nous appuyant sur sa production au synchrotron de troisième génération SOLEIL (acronyme de *Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE*).

La figure 3.1 présente une vue schématique du synchrotron SOLEIL (a) et de la production de lumière (b). Des électrons, créés par un canon à électrons, sont injectés dans le LINAC ①, un accélérateur linéaire de 16 m de long, où ils atteignent une énergie de 100 MeV. Ils pénètrent alors dans un premier anneau, le BOOSTER ②, où ils sont accélérés jusqu'à atteindre une énergie de 2,75 GeV. Une fois cette énergie atteinte, les électrons sont injectés dans l'ANNEAU DE STOCKAGE ③ sous forme de paquets espacés de quelques nanosecondes. L'anneau de stockage du synchrotron SOLEIL est un polygone de 354 m de circonférence (soit 113 m de diamètre). Des éléments magnétiques (aimants de courbure ④, onduleurs ⑤ et de wigglers) placés à la jonction de chaque sections rectilignes et entre ces dernières, permettent de dévier le faisceau de particules. Sous l'effet de ce champ magnétique transverse à leur trajectoire, les électrons subissent une accélération et perdent alors une partie de leur énergie par rayonnement dans une direction tangente à la

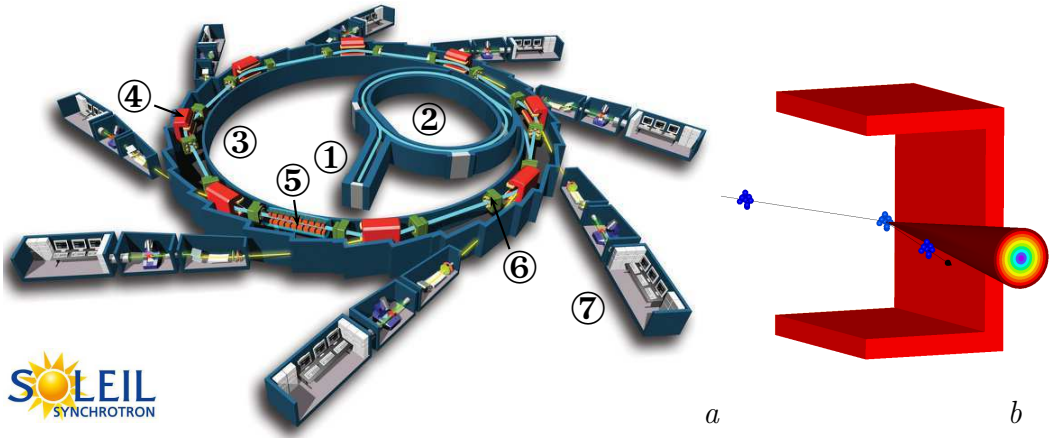


FIGURE 3.1 – *Représentation schématique du synchrotron SOLEIL (a) et de la production de rayonnement synchrotron par un aimant de courbure (b).*

trajectoire (figure 3.1.*b*). Pour compenser l'énergie ainsi perdue par les électrons, quatre générateurs radio-fréquence sont disposés régulièrement le long de l'anneau ⑥.

Le rayonnement synchrotron est polychromatique et divergent. Les photons de plus haute énergie ont le plus faible angle d'ouverture alors que les photons de plus basse énergie occupent la périphérie du cône d'émission lumineuse (figure 3.1.*b*). Ce rayonnement est collecté et exploité par les différentes LIGNES DE LUMIÈRE ⑦, chacune ayant une gamme spectrale de fonctionnement propre. SOLEIL a une capacité maximale de 43 lignes de lumière dont 21 opérationnelles en 2012 (figure 3.2).

Mode de fonctionnement Le rayonnement synchrotron utilisé pour l'enregistrement des spectres IRL au cours de cette thèse a été obtenu avec un courant dans l'anneau de 400 mA répartit dans 416 paquets d'électrons stockés de manière homogène.

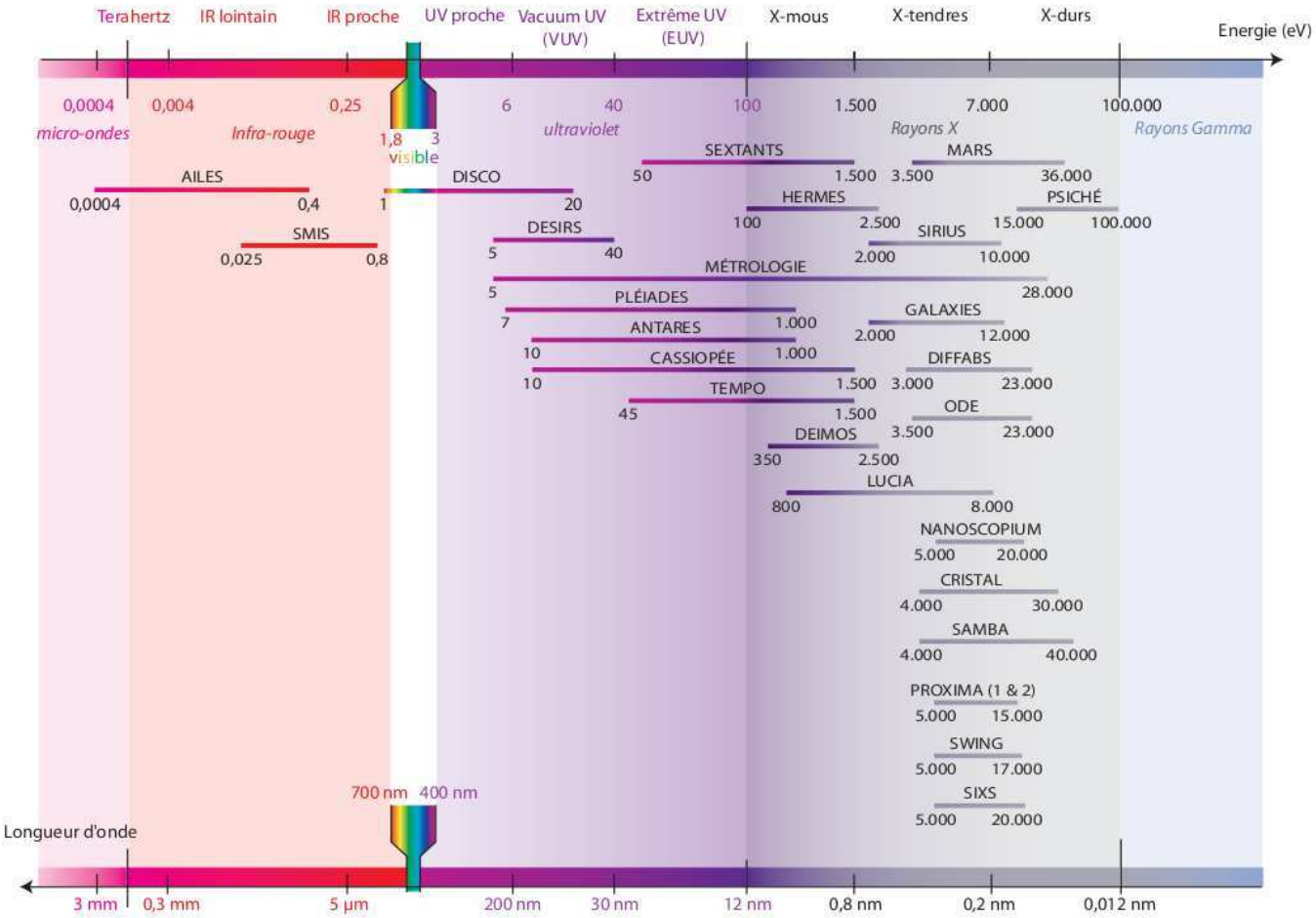


Figure *3.2* – *Répartition spectrale des différentes lignes de lumière du synchrotron SOLEIL.*

3.1.2 Exploitation dans l'infrarouge lointain

La ligne AILES (acronyme pour *Advanced Infrared Line Exploited for Spectroscopy*) est la ligne exploitant les plus basses énergies du rayonnement synchrotron à SOLEIL (7 – 1500 cm^{-1}/ 0,2 – 45 THz, voir figure 3.2).

Source

Cette ligne collecte le rayonnement synchrotron émis au niveau d'un aimant de courbure. Nous avons vu dans la partie précédente qu'une modification transverse de l'accélération des électrons dans un dipôle entraînait l'émission de rayonnement synchrotron. À cet effet s'ajoute une émission par effet de bord lorsque, en sortie de dipôle, le champ magnétique cesse brusquement conduisant ainsi à une brusque décélération longitudinale des électrons. Dans le domaine des grandes longueurs d'onde, cette radiation dite de "bord d'aimant" est plus intense que celle créée à l'intérieur du dipôle. Le champ électrique transverse associé à cette radiation pour une longueur d'onde λ s'écrit dans l'approximation champ proche (Bosch 1998) :

$$E(\mathbf{x},\lambda) = \frac{e\gamma}{\pi\epsilon_0 cR}\left(\frac{e^{i\pi R_n(1-\varphi^2)}}{\varphi}\int_0^{\varphi}\frac{w}{(1+w^2)^2}e^{i\pi R_n\varphi(w-1/w)}\mathrm{d}w - \frac{\varphi}{2(1+\varphi^2)}\right) \tag{I.3.1}$$

où γ est le facteur de masse relativiste, $\varphi = \gamma\theta$ l'angle d'observation normalisé et $R_n = R/\lambda\gamma^2$ la distance de l'observateur normalisée. Les deux rayonnements, dipolaire et bord d'aimant, ont des angles d'ouverture différents (table 3.1, Roy et al. 2006) et la chambre dipolaire ainsi que l'optique d'extraction de la ligne AILES ont été spécialement conçues pour collecter des photons avec un angle d'ouverture pouvant atteindre 20 × 78 mrad (vertical × horizontal) ce qui correspond à une optimisation pour des photons ayant un nombre d'onde d'environ 100 cm^{-1} comme le montre la figure 3.3 (Barros 2012).

	1000 cm^{-1}	100 cm^{-1}	30 cm^{-1}
Dipolaire	12	28	45
Bord d'aimant	6	18	35

Table *3.1* – *Angles solides (verticaux) calculés pour les émissions dipolaire et bord d'aimant (en mrad) en fonction du nombre d'onde.*

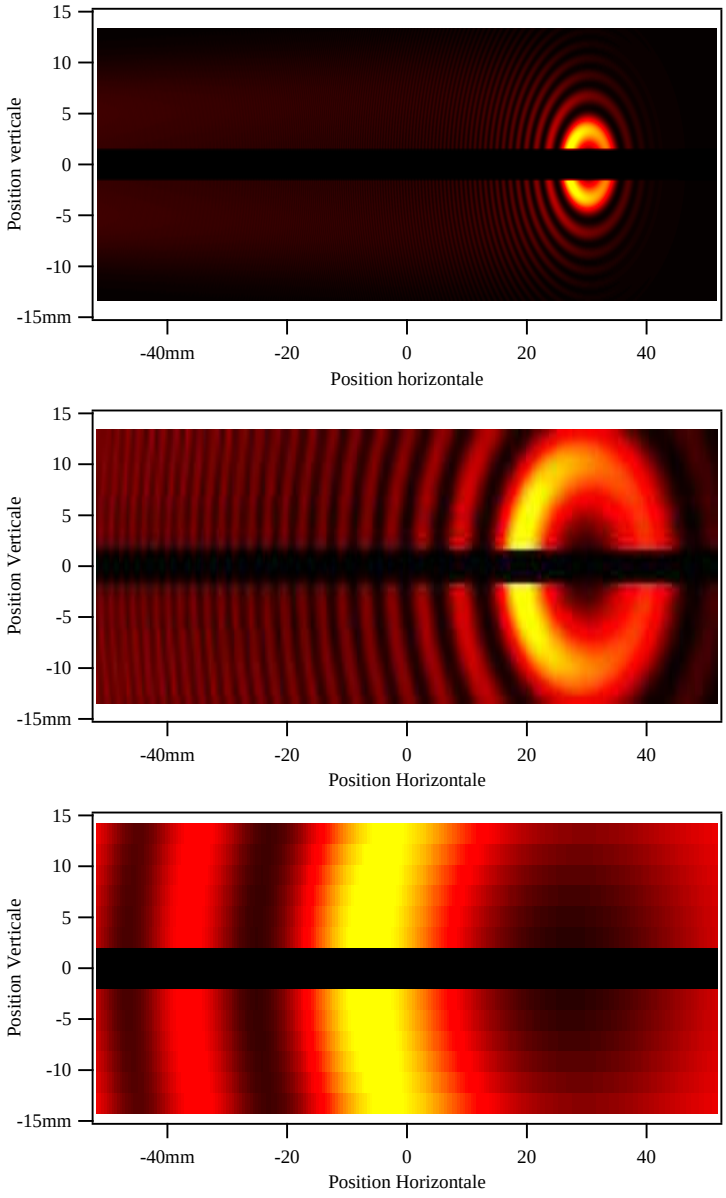


FIGURE *3.3* – *Distribution spatiale calculée des photons sur le miroir d'extraction de la ligne AILES pour des nombres d'onde de 1000 cm^{-1}, 100 cm^{-1} et 10 cm^{-1} (de haut en bas).*

Stations expérimentales

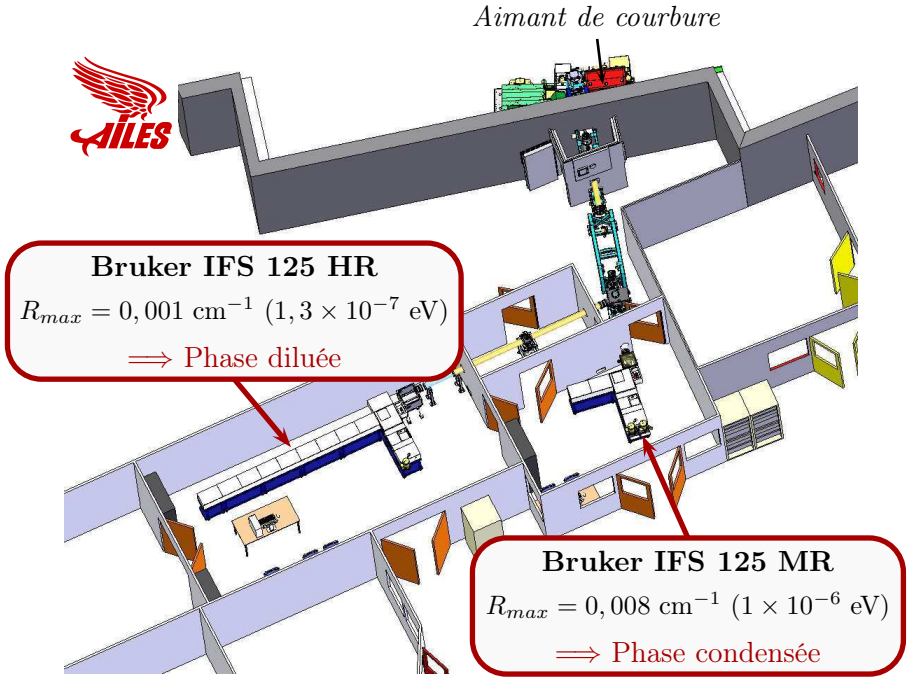


FIGURE 3.4 – *Les deux stations expérimentales de la ligne AILES.*

Une série de miroirs permet de diriger alternativement le rayonnement synchrotron collecté par le miroir d'extraction vers l'une ou l'autre des deux stations expérimentales de la ligne AILES. Ces deux stations sont équipées d'un interféromètre TF de type Bruker IFS125 (figure 3.4), l'un à moyenne résolution dédié aux études de la phase condensée, et le second à haute résolution dédié aux études de la matière en phase diluée. L'ensemble des expériences réalisées au cours de ce travail de thèse ont été mises en place sur ce dernier interféromètre, permettant une résolution ultime de 0,001 cm^{-1}.

Intérêt de l'emploi du rayonnement synchrotron dans l'IRL

Pour les études à haute résolution, l'utilisation du rayonnement synchrotron par rapport aux sources classiques utilisées dans l'IRL présente un avantage en terme de gain en rapport S/B par rapport aux sources classiques (voir figure 3.5). Ce gain s'explique par la faible divergence du cône d'émission synchrotron qui est focalisé sur l'iris d'entrée de l'interféromètre. Ainsi, un très grand nombre de

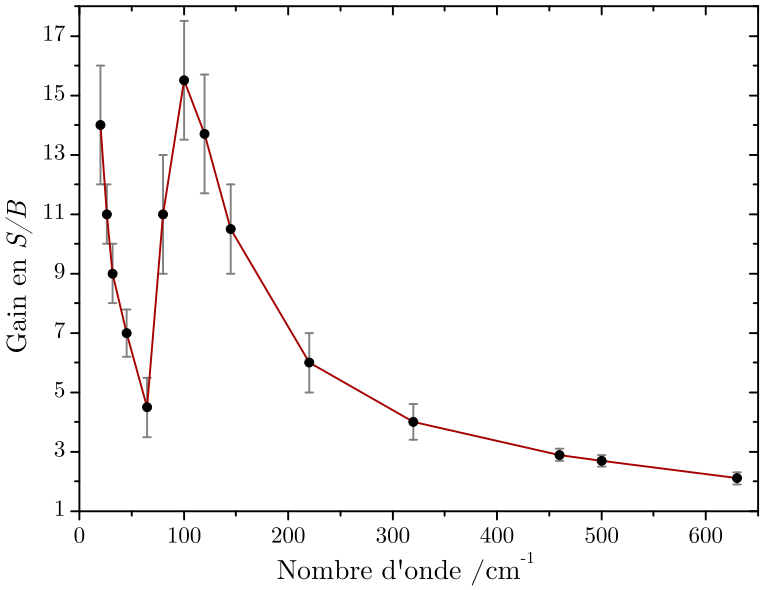


FIGURE 3.5 – *Gain en rapport signal-sur-bruit obtenu avec le rayonnement synchrotron par comparaison à une source classique (globar) à la résolution maximale (0,001 cm^{-1}) et à travers une cellule d'absorption de 150 m.*

photons peuvent pénétrer dans l'interféromètre, et ce même lorsque l'iris minimal est utilisé. Ceci entraîne un gain très important en signal qui, bien qu'accompagné de bruit lié à la source, se traduit par un gain significatif en rapport S/B dans toute la gamme de l'IRL (voir figure 3.5). Il en résulte un gain important en temps d'acquisition : on admet généralement qu'un spectre enregistré à résolution maximale autour de 100 cm^{-1} pendant 24 h en utilisant le rayonnement synchrotron à résolution maximale aurait nécessité plusieurs mois d'acquisition avec une source classique.

Nous avons pu montrer l'avantage de l'utilisation du rayonnement synchrotron par rapport à une source classique dans le cas de l'étude du radical OH avec le dispositif de post-décharge (voir figure 3.6). Le gain en rapport S/B est de l'ordre de 10 dans la gamme de l'IRL, ce qui se traduit par un gain de 100 en temps d'acquisition.

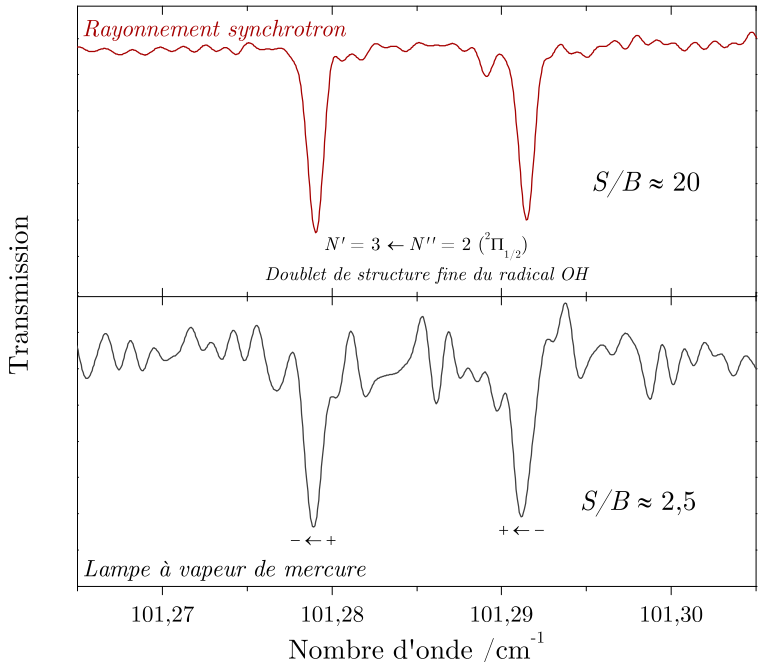


FIGURE *3.6* – *Comparaison entre les spectres d'absorption du radical OH obtenus en post-décharge avec le rayonnement synchrotron (en haut) et une source classique (en bas). Les deux spectres ont été enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales (2h30 d'acquisition / R=0,001 cm^{-1}).*

3.1.3 Interféromètre Bruker IFS125 HR

L'interféromètre à haute résolution utilisé sur la ligne AILES est un interféromètre commercial Bruker IFS 125HR conçu pour être utilisé sous vide et dans une gamme spectrale allant de 10 à 35 000 cm^{-1}. Le déplacement maximal d du miroir mobile étant de 4,41 m, la résolution maximale de l'interféromètre utilisé est de 0,00102 cm^{-1} selon la définition de Bruker ($R = 0,9/\Delta$). Cet interféromètre est équipé de sources internes, séparatrices et détecteurs permettant de couvrir une large gamme spectrale du proche UV au THz. Dans cette partie, nous ne détaillerons que les éléments utilisés pour la spectroscopie dans l'infrarouge lointain.

Deux sources internes, IRL (continuum provenant d'une décharge dans le mercure, *"Hg lamp"*) et globar (barreau de carbure de silicium, SiC, chauffé à 1200 K), équipent l'interféromètre et permettent de couvrir la gamme de l'IRL. Hormis ces sources internes, il est également possible d'utiliser le rayonnement synchrotron ou l'émission moléculaire d'un plasma comme source de lumière pour le spectromètre. Pour les expériences dans l'IRL réalisées au cours de cette thèse, nous avons utilisé

une séparatrice en Mylar d'épaisseur 6 µm, des fenêtres en polypropylène d'épaisseur 50 µm et deux types de bolomètres refroidis à 4,2 et 1,6 K respectivement (tableau 3.2).

L'interféromètre est pompé à une pression inférieure à 10^{-4} mbar à l'aide de deux pompes turbo-moléculaires afin de limiter sur les spectres l'absorption intense de l'eau résiduelle. L'ensemble des miroirs assurant le trajet des photons vers le détecteur (via les dispositifs expérimentaux) sont recouvert d'une couche d'or non protégée afin de permettre une bonne transmission dans l'IRL.

		Gamme spectrale / cm^{-1}
Sources	IRL	< 50
	Globar	> 30
	Synchrotron	7–1600 [a]
	Émission d'un plasma	> 100
Séparatrice	Mylar 6 µm	20–70
Détecteurs	Bolomètre 1,6 K	5–200
	Bolomètre 4,2 K	50–700
Fenêtres	Polypropylène 50 µm	5–900

[a] Gamme spectrale du rayonnement synchrotron utilisée pour la haute résolution

Table 3.2 – *Sources, séparatrice, détecteurs et fenêtres utilisés dans l'IRL.*

Remarque : mesure du nombre d'onde des transitions Le logiciel OPUS développé par la société *Bruker Optics* a été utilisé pour l'acquisition des spectres et le pointé des transitions. Nous avons choisi d'utiliser la procédure "standard" de détermination du nombre d'onde des transitions qui consiste à la mesure des extrema sur le spectre par interpolation des points expérimentaux.

3.2 Dispositifs expérimentaux utilisés

3.2.1 Cellule d'absorption pour molécules stables

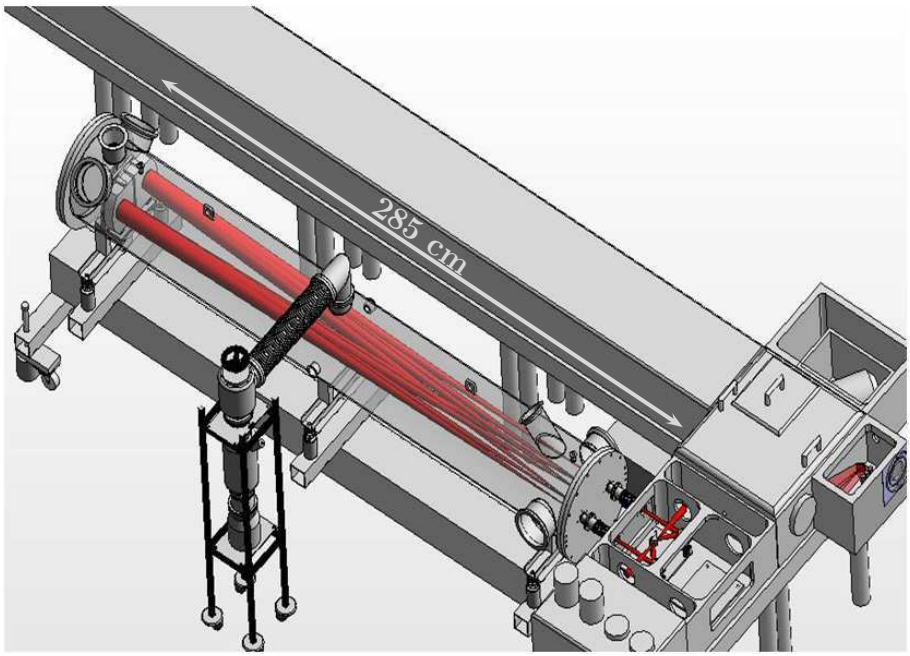


Figure *3.7* – *Représentation schématique de la cellule d'absorption à long parcours optique.*

Une cellule d'absorption permettant un trajet optique réglable de 10 à 200 m peut être adaptée à l'interféromètre à haute résolution de la ligne AILES. Cette cellule cylindrique de 2853 mm de long pour 600 mm de diamètre est équipée de trois miroirs sphériques permettant une configuration de type White (voir figure 3.7 pour le trajet du faisceau). Ces miroirs ont un diamètre de 200 mm et un rayon de courbure de 2526 mm conduisant à une ouverture numérique de 17 soit un grandissement de 2,6. Grâce à son relativement long trajet optique, cette cellule multi-passages est un outil sensible pour les études de molécules stables à faible pression de vapeur saturante en phase gazeuse. Le tableau 3.3 présente les différentes molécules stables dont les spectres ont été enregistrés à température ambiante avec cette cellule au cours de ce travail de thèse.

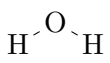
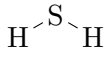
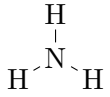
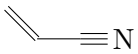
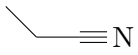
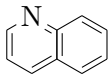
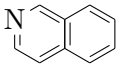
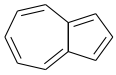
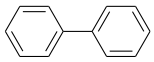
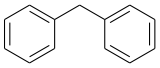
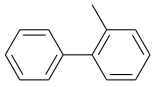
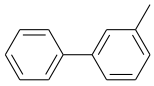
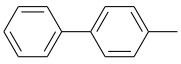
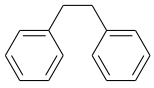
	Molécule	Formule brute	Formule topologique
HR ($R = 0,001$ cm^{-1})	Eau	H_2O	
	Sulfure d'hydrogène	H_2S	
	Ammoniac	NH_3	
	Acrylonitrile	C_3H_3N	
	Propionitrile	C_3H_5N	
MR ($R = 0,5$ cm^{-1})	Quinoléine	C_9H_7N	
	Isoquinoléine	C_9H_7N	
	Azulène	$C_{10}H_8$	
	Biphényle	$C_{12}H_{10}$	
	Diphénylméthane	$C_{13}H_{12}$	
	2-phényltoluène	$C_{13}H_{12}$	
	3-phényltoluène	$C_{13}H_{12}$	
	4-phényltoluène	$C_{13}H_{12}$	
	Bibenzyle	$C_{14}H_{14}$	

Table 3.3 – *Liste des molécules stables observées à température ambiante par spectroscopie d'absorption dans l'IRL dans la cellule à long parcours optique, à haute et moyenne résolution spectrale (HR et MR). Pour les molécules étudiées à haute résolution, les transitions rotationnelles et/ou ro-vibrationnelles ont pu être observées.*

3.2.2 Dispositifs de décharge pour espèces instables

Dans l'objectif de compléter les bases de données expérimentales à destination de la communauté astrophysique concernant les espèces instables, différents dispositifs de décharge ont été développés au cours de cette thèse. Nous avons ainsi pu observer pour la première fois des espèces instables en phase gazeuse sur la ligne AILES. Plus généralement, il s'agit des premiers dispositifs de décharges mis en place sur une ligne exploitant le continuum IRL du rayonnement synchrotron.

Décharges et plasmas

Les plasmas froids sont des fluides hors équilibre dont les températures des différentes espèces peuvent être très inégales : de 3 à 5 eV (1 eV = 11 600 K) pour les électrons et de quelques centaines à quelques milliers de degrés K pour les espèces neutres et les ions, présents en très faible proportion comparativement aux électrons (quelques 10^{-4} à 10^{-2}). Dans ce type de plasma, l'essentiel de l'énergie est donc transmise aux électrons qui excitent, ionisent et dissocient le gaz moléculaire (Chabert et Raimbault 2009).

Mécanismes connus d'excitation Dans les plasmas, les molécules sont excitées ou dissociées par collision avec des électrons ou, dans le cas d'un précurseur dilué dans un gaz à haut potentiel d'ionisation (de l'hélium par exemple), par collision avec des atomes dans des états métastables (eux-mêmes peuplés dans la décharge). Parmi les mécanismes proposés, nous retiendrons ceux-ci (Yencha 1984 ; Zhu et al. 1990) :

$$AB + e^- \rightarrow A\cdot + B\cdot + e^- \tag{I.3.2}$$

$$He^* + M \rightarrow He + M^+ + e^- \qquad (Ionisation\ Penning) \tag{I.3.3}$$

$$He^* + AB \rightarrow He + A\cdot + B\cdot \qquad (Dissociation\ Penning) \tag{I.3.4}$$

$$He^* + M \rightarrow He + M^* \qquad (Excitation\ Penning) \tag{I.3.5}$$

En laboratoire, un plasma peut être induit par l'effet d'un champ électrique ou électromagnétique de forte intensité, par un bombardement de particules ou encore par une température très élevée. Afin d'enregistrer les spectres dans l'IRL d'espèces instables excitées ou produites au sein d'un plasma froid, plusieurs dispositifs de

décharges ont été associés à l'interféromètre à haute résolution de la ligne AILES. Deux types de décharge – électrique (DC, production d'un plasma à l'aide d'un champ électrique continu de forte intensité) et radio-fréquence (RF, excitation du gaz par un champ électromagnétique intense) – ont été utilisés pour enregistrer des spectres d'émission et d'absorption de différentes espèces. La figure 3.8 illustre la mise en place de ces différents dispositifs qui seront présentés en détails dans les paragraphes suivants. En spectroscopie d'émission, les photons émis par la relaxation radiative des espèces excitées dans le plasma sont collectés et injectés dans l'interféromètre en tant que source de lumière (figure 3.8.*a*). Des dispositifs de décharge ont également été adaptés à des cellules d'absorption dans le but d'exploiter la brillance du rayonnement synchrotron (figure 3.8.*b* et *c*).

Pompage Les dispositifs de décharge nécessitent de travailler en flux continu de gaz. Pour assurer ce flux au cours de nos expériences, nous avons utilisé une pompe primaire (pompe sèche ACP28) et une pompe roots (Edwards EH500). Pour les expériences en spectroscopie d'émission, seule la pompe primaire est utilisée. Pour la spectroscopie d'absorption, il s'est avéré indispensable d'avoir le débit le plus grand possible et donc d'utiliser un pompage roots. On place généralement un piège à azote liquide entre les cellules de décharge et les pompes afin de prévenir toute condensation éventuelle de résidus de décharge dans celles-ci.

En l'absence de débit-mètre, nous n'avons pas pu déterminer précisément les débits utilisés au cours de ces expériences. Cependant, nous avons pu calculer une valeur approximative de ces débits de gaz lorsque la consommation des différents précurseurs au cours de l'expérience était connue.

Spectroscopie d'émission d'un plasma généré par décharge RF

L'usage de décharges RF pour la spectroscopie de molécules à haute température et de radicaux de l'infrarouge (IR) à l'ultraviolet (UV) est relativement répandu en émission comme en absorption (Bernath 2000). Nous avons adapté cette technique afin d'enregistrer les spectres d'émission dans l'IRL d'espèces peuplées dans des états énergétiques excités. Le dispositif de décharge RF que nous avons utilisé a été décrit par Pirali et Vervloet (2006). Il consiste en un générateur RF de puissance maximale 1000 W fonctionnant à 13,56 MHz et connecté à

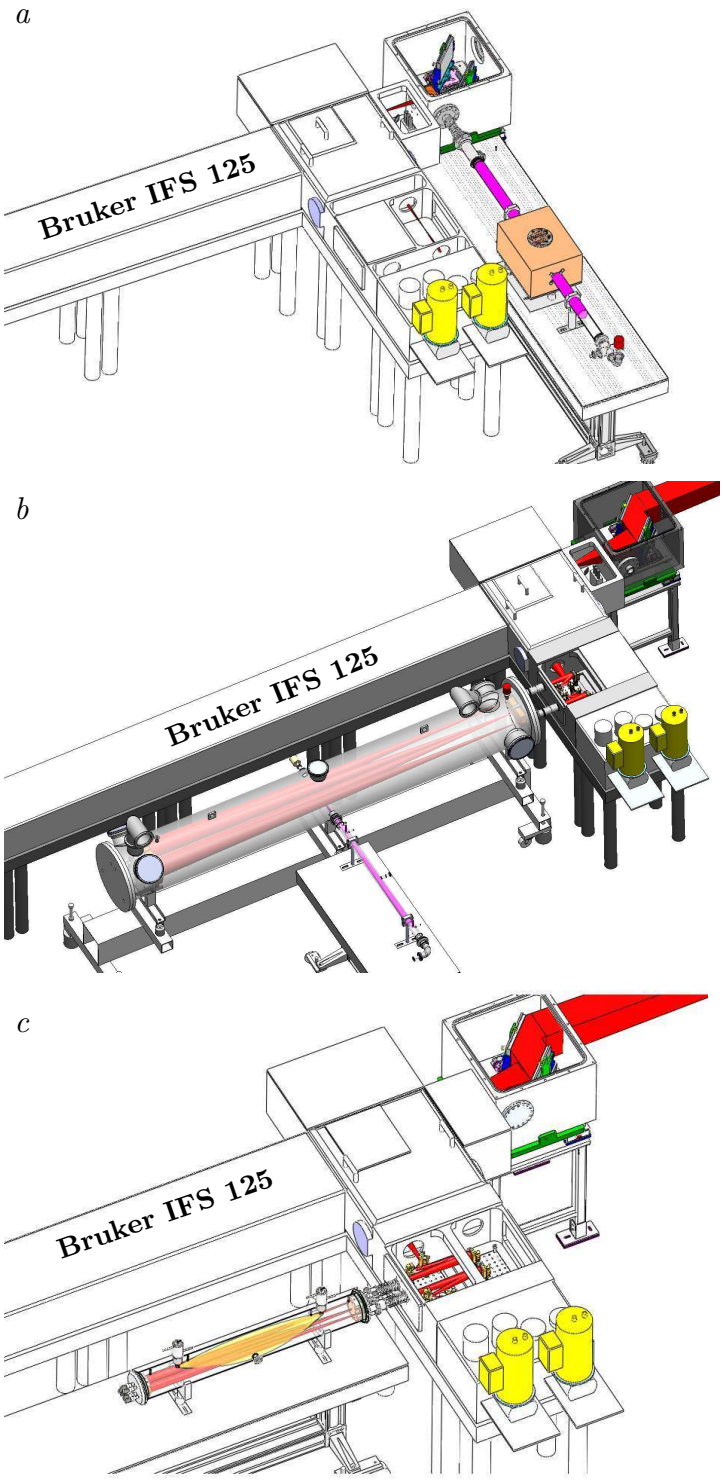


FIGURE ***3.8*** – *Connexion des différents dispositifs de décharge à l'interféromètre de la ligne AILES. a – Décharge radio-fréquence utilisée en émission. b – Dispositif de post-décharge (ici électrique) adapté sur la cellule d'absorption à long parcours. c – Cellule de décharge à colonne positive utilisée en absorption.*

une cavité RF [1]. Le schéma de principe est présenté en figure 3.9. Il se produit une décharge par induction : le champ électromagnétique est créé par la circulation d'un courant RF dans un circuit LC. Une cellule en pyrex de 1450 mm long et 56 mm de diamètre est disposée de manière coaxiale au centre de la bobine. Un flux de l'échantillon étudié à l'état gazeux à une pression de l'ordre de 10 mbar, est excité par la décharge. La cavité RF contient des condensateurs que l'on ajuste de manière à accorder la cavité et ainsi stabiliser le plasma pour éviter d'engendrer des bruits sur l'interférogramme. Lors de la décharge, de nombreux niveaux d'énergie de l'échantillon étudié sont excités et il se produit alors une cascade de désexcitations radiatives (voir la photographie en figure 3.9). Les photons émis sont alors collectés à l'aide d'un miroir parabolique hors axe (travaillant à 90°) et focalisés sur l'iris d'entrée de l'interféromètre (figure 3.9).

L'inconvénient majeur de cette technique est lié à la faible valeur du coefficient d'Einstein d'émission spontanée dans l'IRL : bien que le générateur RF soit relativement puissant et permette de peupler significativement des niveaux excités des molécules traversant la décharge, le nombre de photons émis dans cette gamme spectrale reste faible. En conséquence, nous avons dû réaliser un compromis entre résolution spectrale et rapport S/B. Ainsi avec un iris d'entrée de l'interféromètre de 2,5 mm limitant la résolution à 0,004 cm^{-1} entre 0 et 700 cm^{-1}, nous avons pu enregistrer les spectres d'émission dans l'IRL de plusieurs molécules et radicaux (voir table 3.4) avec des températures rotationnelles pouvant atteindre 2000 K. Sur ces spectres, les transitions les plus intenses présentent des rapports S/B supérieurs à 100.

Bien que la spectroscopie d'émission d'un plasma créé par décharge RF se soit révélée très efficace pour l'observation de molécules dans des niveaux d'énergie excités, il s'est avéré impossible d'observer des espèces plus réactives (chaînes ou radicaux carbonés). Dans le but d'enregistrer les spectres de rotation pure de telles espèces ainsi que d'utiliser la résolution maximale de l'interféromètre, d'autres systèmes de décharge ont été développés pour la spectroscopie d'absorption. Ces dispositifs mettent à profit la grande brillance du rayonnement synchrotron dans l'IRL.

1. PLASSYS S.A., Marolles en Hurepoix, http ://www.plassys.com/

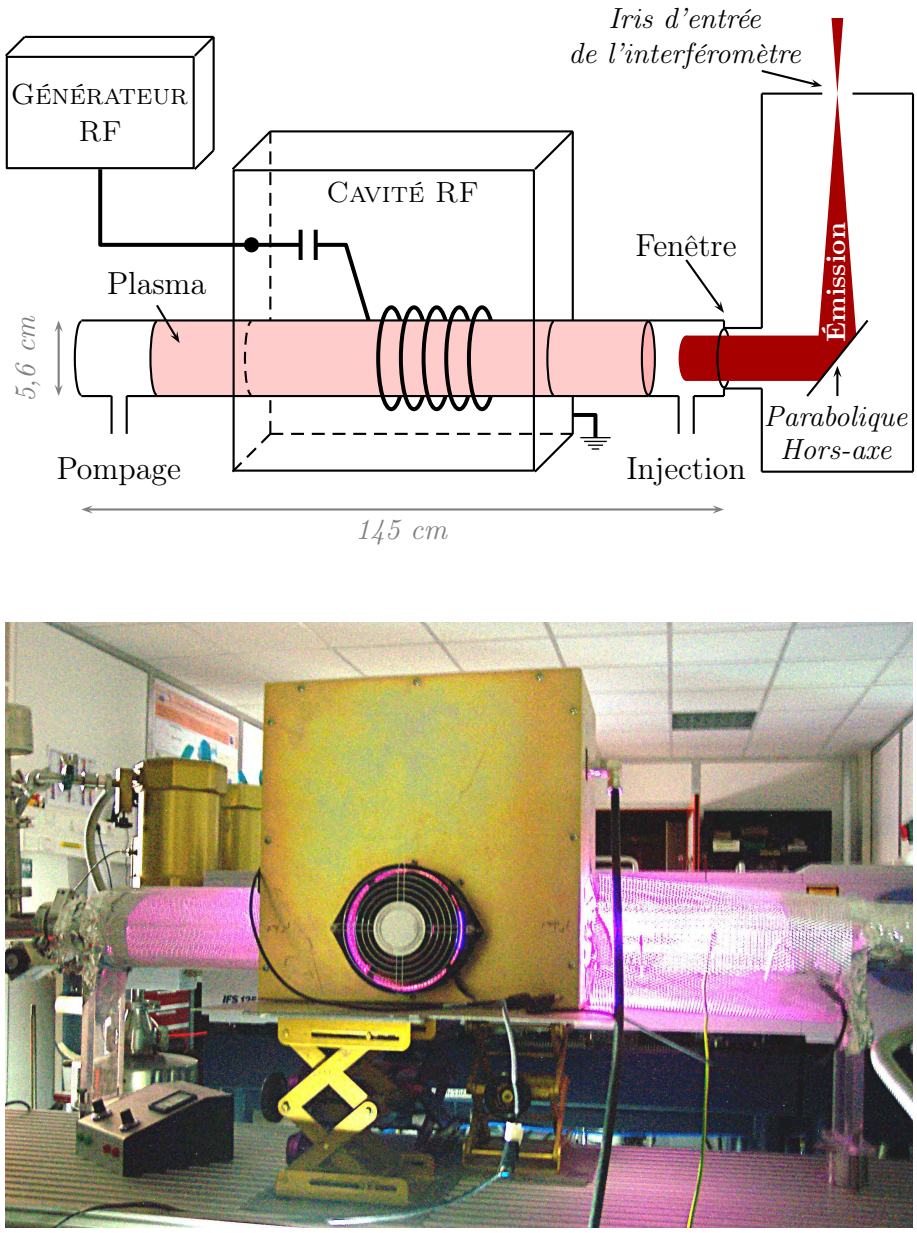


Figure 3.9 – *Schéma de principe du dispositif de décharge RF et photographie du plasma créé (ici dans un flux de H_2O sous forme gazeuse).*

Espèce	Formule	Précurseur
Eau	H_2O	H_2O
Eau partiellement deutérée	HDO	H_2O + D_2O
Eau deutérée	D_2O	D_2O
Ammoniaque	NH_3	NH_3
Cyanure d'hydrogène	HCN	HCN
Sulfure d'hydrogène	H_2S	H_2S
Radical hydroxyle	OH	H_2O
Radical amidogène	NH_2	NH_3
Radical imidogène	NH	NH_3
Radical mercapto	SH	H_2S

Table *3.4* – *Liste des espèces observées dans l'IRL par spectroscopie d'émission en utilisant le dispositif de décharge radio-fréquence.*

Dispositif de post-décharge pour la spectroscopie d'absorption

Le premier dispositif de spectroscopie d'absorption mis en place au cours de ce travail de thèse repose sur l'utilisation de la cellule d'absorption habituellement dédiée à l'étude de molécules stables (voir paragraphe 3.2.1). Dans cette configuration, une source de décharge est connectée perpendiculairement à la cellule (figure 3.8.*b*). Les espèces créées par cette décharge sont pompées au travers de la cellule d'absorption où elles peuvent donc être sondées à la résolution maximale de l'interféromètre.

Ce dispositif bénéficie du très long trajet optique de la cellule d'absorption (jusque 180 m) mais pour être détectées, les espèces réactives que l'on souhaite sonder doivent traverser l'axe optique avant leur disparition. Un flux rapide de gaz est donc nécessaire et le pompage est assuré par une pompe booster connectée en diamètre 100 (ISO-K) au-dessus des miroirs de la cellule d'absorption. L'injection de gaz s'effectue soit au niveau de la cellule de décharge, soit directement dans la cellule d'absorption. Ces deux configurations, respectivement appelées post-décharge "classique" et "étendue", sont décrites dans les paragraphes suivants. La table 3.5 présente les différents radicaux étudiés avec cette technique.

Post-décharge "classique" Dans la configuration de post-décharge "classique", les molécules du gaz précurseur sont injectées dans la cellule de décharge où elles sont excitées avant d'être pompées à travers la cellule d'absorption. Les produits de la décharge sont ainsi sondés en aval de leur zone de production. Un flux d'hé-

Radical	Formule	Précurseur	Post-décharge
Hydroxyle	OH	H_2O	"classique" (RF+DC)
Amidogène	NH_2	NH_3	"classique" (RF)
Amidogène-d	NHD	ND_3	"étendue"
Amidogène-d_2	ND_2	ND_3	"étendue"
Imidogène	NH	NH_3	"classique" (DC)
Imidogène-d	ND	ND_3	"étendue"

Table *3.5* – *Liste des radicaux observés dans l'IRL par spectroscopie d'absorption en utilisant le dispositif de post-décharge.*

lium permet de stabiliser le plasma tout en consommant relativement peu de gaz précurseur. En général, on établit une pression partielle (mesurée dans la cellule d'absorption) de l'ordre de 0,05 mbar de gaz précurseur pour une pression totale de 0,5 mbar. Deux types de décharge, DC (figure 3.8.*b*) ou RF (3.2.2), ont été utilisées et ont donné des résultats similaires. Nous avons néanmoins noté, en étudiant une décharge dans NH_3, que la décharge DC avait tendance à favoriser la création du radical NH, alors que la décharge RF était plus favorable à NH_2.

Post-décharge "étendue" À l'occasion de nos dernières expériences avec la technique de post-décharge, une nouvelle configuration à été testée : l'injection du gaz précurseur s'effectue directement dans la cellule d'absorption, et non au travers de la cellule de décharge (seule la décharge RF a été testée). Ceci permet d'étendre le plasma jusque dans la cellule d'absorption et de travailler sans gaz porteur avec une très faible pression de gaz précurseur (de l'ordre de 0,01 mbar mesuré dans la cellule d'absorption). Cette configuration a été choisie pour ND_3 qui est un gaz précurseur onéreux. Nous avons ainsi pu enregistrer avec rayonnement synchrotron les spectres IRL des radicaux ND_2 et NHD avec un bon rapport S/B (de l'ordre de 15) en un temps d'acquisition relativement court ($\sim$ 8 h).

Remarque Nous avons limité la configuration de post-décharge à l'étude de gaz dont les produits de dissociation ne produiraient pas de dépôt solide sur les miroirs et les parois de la cellule d'absorption. Nous ne connaissons donc pas les performances de ces configurations en matière de production d'espèces très instables de type chaînes ou radicaux carbonés. Néanmoins, il semblerait que la configuration de post-décharge "classique" soit peu favorable à l'observation de ces espèces transitoires, compte-tenu de la distance séparant le plasma où elles sont créées et la

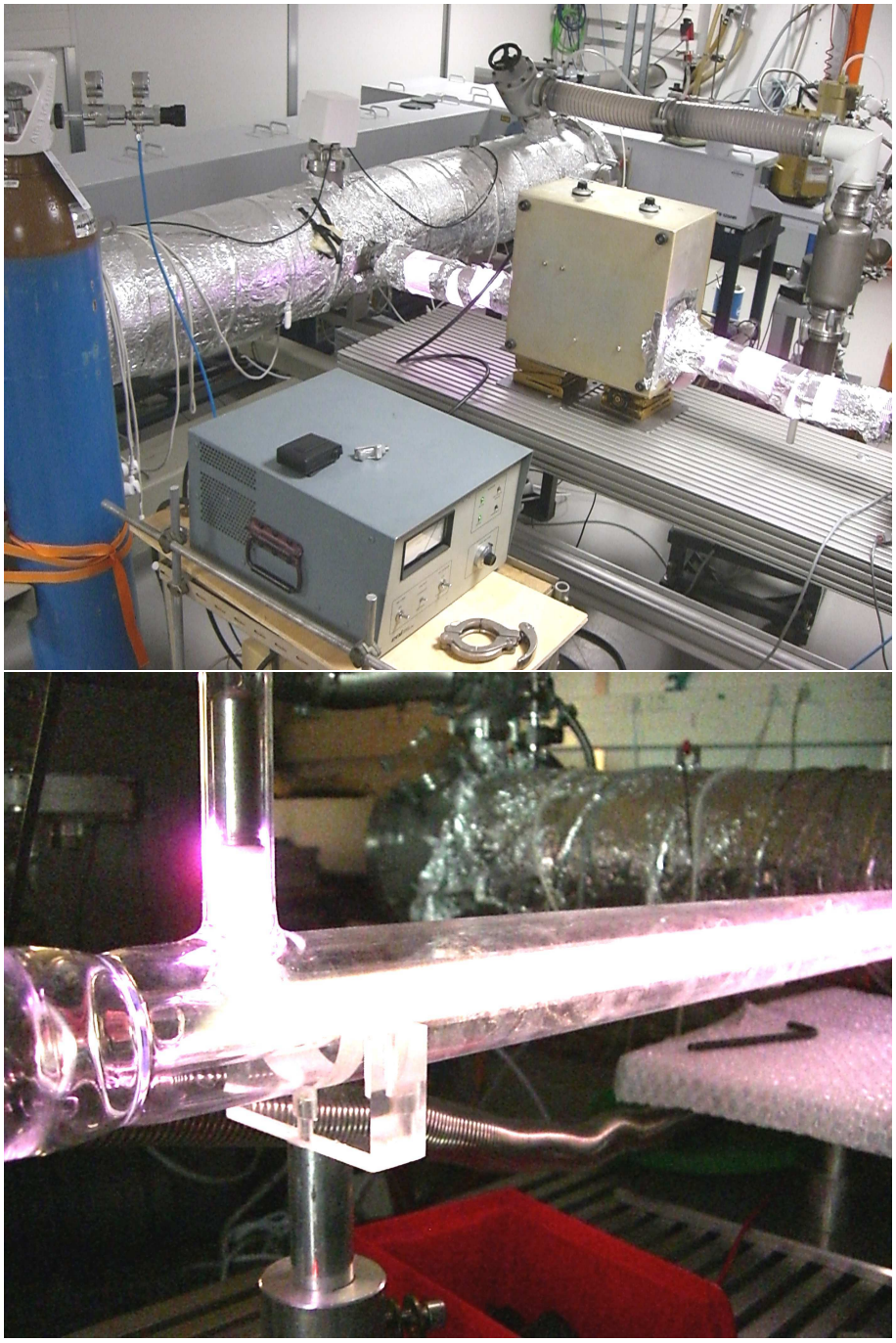


FIGURE ***3.10*** – *Photographie des dispositifs de post-décharge RF et DC.*

zone d'absorption. En revanche la configuration de post-décharge "étendue" pourrait être un moyen efficace d'enregistrer les spectres d'absorption d'espèces à faible durée de vie (la technique bénéficie en effet à la fois d'un long trajet optique et de la possibilité de sonder la colonne positive du plasma).

Spectroscopie d'absorption de molécules produites dans la colonne positive d'une décharge électrique

Une cellule multi-passages équipée d'électrodes a été développée dans le but d'étudier la spectroscopie d'absorption de molécules créées par une décharge électrique en sondant directement la colonne positive du plasma (dispositif appelé "cellule de décharge à colonne positive" dans la suite). Les dimensions de cette cellule en Pyrex, relativement importantes pour une cellule de décharge (diamètre 13 cm, longueur 110 cm), permettent un bon couplage avec l'interféromètre. Un jeu de miroirs concaves de 82,5 mm de diamètre et 1000 mm de rayon de courbure, installés dans une configuration de type White, permet d'atteindre un trajet optique de 28 m à l'intérieur de la cellule. Cette dernière est reliée à l'interféromètre par deux connexions permettant d'injecter et d'extraire la source lumineuse d'absorption (après sa modulation par l'interféromètre). Avec une ouverture numérique de 20, le grandissement associé à ce système optique est de 3. La figure 3.8.*b* présente une vue schématique du système expérimental.

Deux électrodes permettent d'établir une décharge électrique dans la cellule à l'aide d'un générateur continu de haute puissance (1 kV / 2 A). Ces électrodes à double parois sont refroidies à l'aide d'un flux d'eau typiquement à 10°C. Elles sont reliées au corps de la cellule par deux connexions de diamètre 25 mm séparées l'une de l'autre de 70 cm. Une injection d'hélium est possible au travers des électrodes. Une autre injection d'hélium devant chacun des miroirs permet de créer un flux qui limite le dépôt de résidus de la décharge sur leur surface. Ainsi, il est possible de travailler avec des espèces telles que des molécules carbonées ou sulfurées dans ce dispositif expérimental. Enfin, une dernière injection de gaz précurseur dilué dans de l'hélium s'effectue entre les électrodes via deux piquages séparés de 60 cm l'un de l'autre. Le pompage de la cellule s'effectue en son centre. Afin d'assurer un flux rapide de molécules dans le plasma, le système de pompage utilisé est le même que pour la post-décharge. Nous avons ainsi pu estimer les débits dans le cas d'une décharge dans H_2O : en 24 h d'expérience, 300 mL d'eau liquide et 9 m^3 d'hélium ont été consommés, soit des débits de 0,3 et 6 litres standard par minute

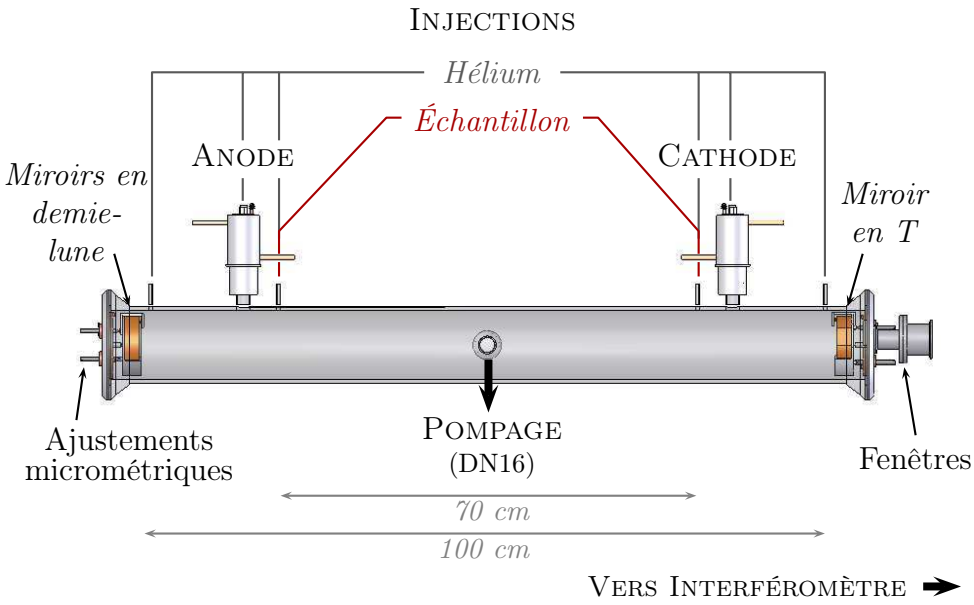
(slm) respectivement. Pour l'ensemble des expériences réalisées avec ce système expérimental, le pompage s'est effectué à travers une connexion DN25 limitant fortement de débit. Grâce au relativement long trajet optique d'absorption, à la possibilité de sonder directement la colonne positive du plasma et à l'utilisation du rayonnement synchrotron, cette technique s'est avérée relativement sensible et nous a permis d'utiliser la résolution maximale de l'interféromètre.

La figure 3.11 montre une photographie du dispositif expérimental (décharge dans N_2). On remarque deux zones lumineuses au sein du plasma. La première (orange) est très étendue et correspond à la colonne positive où sont produits les radicaux. La seconde, halo rose sous la cathode, est la lueur négative où se trouvent les électrons les plus rapides et les ions. La partie non lumineuse entre ces deux zones correspond à la zone sombre de Faraday (*"Faraday Dark Space"*, BOGAERTS et al. 2002). Compte-tenu de la configuration de cette décharge, la lueur négative ne peut être sondée. Nous avons ainsi enregistré les spectres d'un certain nombre de molécules transitoires produites dans la colonne positive d'une décharge DC (voir table 3.6).

	RADICAL		PRÉCURSEUR
IRL	Hydroxyle	OH	H_2O
	Amidogène	NH_2	NH_3
	Amidogène-^{15}N	$^{15}NH_2$	$^{15}NH_3$
	Imidogène	NH	NH_3
	Imidogène-^{15}N	^{15}NH	$^{15}NH_3$
	Sulfhydryle	SH	H_2S
	Sulfhydryle	SO	$H_2S + O_2$
	Cyano	CN	$CH_4 + N_2$
	Méthylidine	CH	CH_4
MIR	CHAÎNE CARBONÉE		PRÉCURSEUR
	Trimère de carbone	C_3	CH_4

TABLE *3.6* – *Liste des espèces observées dans l'IRL et le MIR par spectroscopie d'absorption en sondant la colonne positive d'une décharge électrique.*

Radicaux carbonés Dans cette décharge, il a été possible d'utiliser des gaz précurseurs contenant des atomes de carbone dans le but d'observer des chaînes et radicaux carbonés. Parmi eux, les spectres des radicaux carbonés CH et CN ont été enregistrés dans l'IRL (précurseur carboné CH_4). À notre connaissance, il



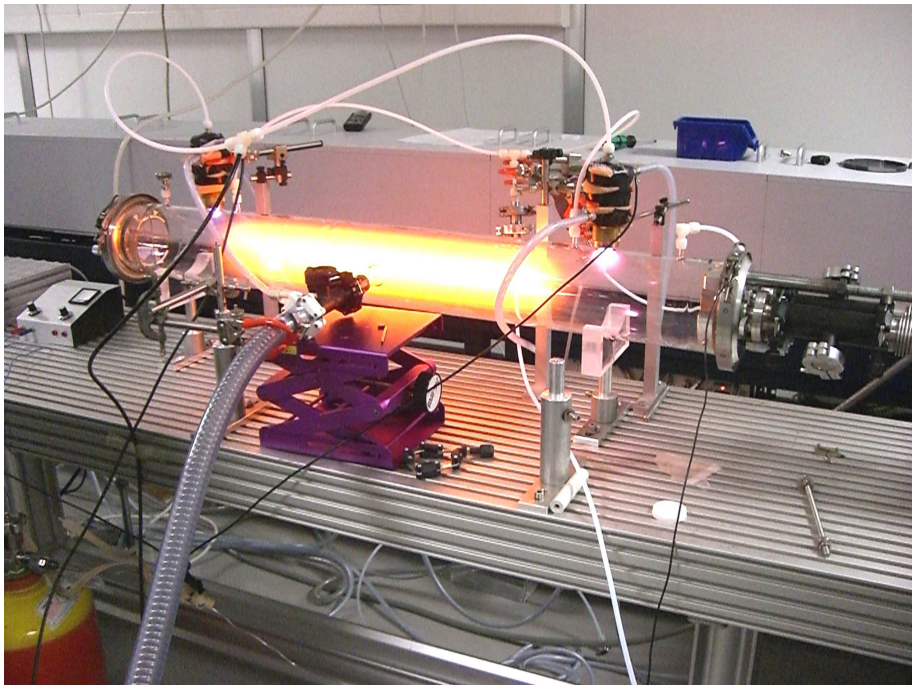


Figure 3.11 – *Représentation schématique de la cellule à colonne positive et photographie du plasma créé (ici décharge dans N_2). La zone orangée est la colonne positive du plasma qui est sondée dans cette expérience. On distingue également sur cette photo la lueur négative de ce plasma (halo rose sous la cathode).*

s'agit du premier spectre de CH obtenu par spectroscopie TF dans cette gamme spectrale. Ces deux radicaux sont à ce jour les deux seules espèces carbonées que nous ayons pu observer dans l'IRL.

Remarque : Flux de gaz L'importance du flux de gaz a été montrée pour l'étude du radical OH. Deux spectres consécutifs ont été enregistrés dans des conditions équivalentes, l'un en pompage primaire seul et le second en booster. Le radical OH n'est visible que dans le second cas (figure 3.12). Suite à cette expérience, il a été décidé d'équiper la cellule de décharge d'une connexion DN50 afin d'augmenter le débit de gaz. Nous espérons ainsi augmenter notre sensibilité en ce qui concerne les espèces plus instables comme les radicaux carbonés.

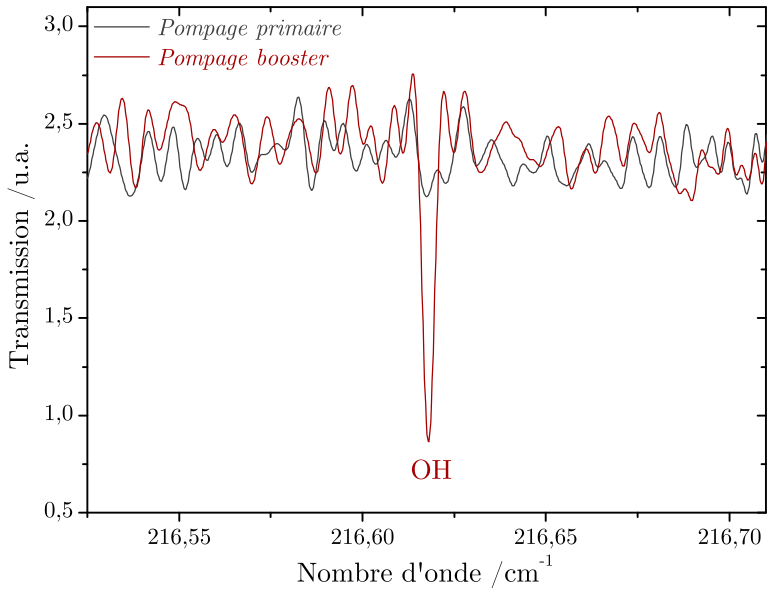


FIGURE ***3.12*** – *Effet du pompage sur deux spectres de deux balayages consécutifs du miroir mobile enregistrés dans les exactes mêmes conditions expérimentales : le radical OH n'est visible que dans le cas d'un débit de gaz important.*

Comparaison entre les différentes techniques de décharge

Les dispositifs de décharge que nous avons développés permettent d'obtenir des résultats complémentaires sur les espèces instables étudiées au cours de ce travail de thèse. La table 3.7 résume les différentes conditions expérimentales utilisées. La spectroscopie d'émission dans l'IRL est un outil puissant pour enregistrer des transitions impliquant des niveaux d'énergie excités de molécules et de radicaux mais reste un compromis entre haute résolution et grand rapport S/B en raison du faible signal radiatif émis par la source. Ainsi, une résolution maximale de 0,004 cm^{-1} a pu être utilisée. L'un des principaux avantage de la technique d'absorption avec rayonnement synchrotron repose sur la grande brillance de cette source, c'est-à-dire la propagation du faisceau dans un très faible angle d'ouverture ce qui permet d'utiliser l'interféromètre avec l'iris d'entrée minimum (et donc à la résolution maximale) tout en conservant un grand nombre de photons étudiés. Cette propriété, associée à l'utilisation de cellules multi-passages et de sources efficaces de production de radicaux, s'est révélée indispensable pour étudier les spectres IRL d'espèces instables. Une description détaillée de ces différents dispositifs expérimentaux a été publiée dans *Review of Scientific Instruments*[2].

2. M. A. Martin-Drumel, O. Pirali, D. Balcon, Ph. Bréchignac, P. Roy & M. Vervloet, "High resolution far-infrared Fourier transform spectroscopy of radicals at the AILES beamline of SOLEIL synchrotron facility", *Review of Scientific Instruments* **82**, 113106 (2011)

Spectroscopie	Émission	Absorption	
Dispositif	Décharge RF	Post-décharge	Décharge DC
Résolution /cm^{-1}	0,004	0,001	0,001
Décharge	RF	RF / DC	DC
Puissance	1000 W	1000 W / 0,6 – 1 kV, 0,6 – 2 A	0,6 – 1 kV, 0,6 – 2 A
P(précurseur) /mbar	$\sim$ 10	$\sim$ 0,5	$\sim$ 0,1
P(He) /mbar	–	$\sim$ 5[a]	$\sim$ 2
Trajet optique /m	0,7[b]	180	24
Temp. rotationnelle /K	1000 à 2000	$\sim$ 300	300 et plus
Spécificités	molécules chaudes radicaux[c]	radicaux (carbonés ?)	radicaux (carbonés)

[a] Dans le cas du "pseudo" post-décharge, une pression inférieure à 0,01 mbar de précurseur seul est utilisée.
[b] Longueur de la partie visible du plasma.
[c] Aucun radical carboné n'a pu être observé avec la décharge RF en émission.

Table *3.7* – *Conditions expérimentales typiquement utilisées pour la spectroscopie TF d'émission et absorption d'espèces transitoires dans l'IRL. Spécificités de chaque dispositif expérimental.*

3.3 Raies de calibration pour l'infrarouge lointain

3.3.1 Motivations

Situation du problème

La calibration des spectres IRL s'effectue à l'aide des transitions des molécules de H_2O résiduelles dans les différentes cellules d'absorption. Au cours de ce travail de thèse, nous avons été confrontés à plusieurs spectres expérimentaux pour lesquels les données de références sur les transitions rotationnelles de H_2O ne permettaient pas de calibrer la totalité de la gamme spectrale.

La table 3.8 présente une sélection de données de référence utilisables pour la calibration de spectres IRL. En-dessous de 160 cm^{-1}, des mesures très précises de transitions de rotation pure de H_2O dans ses deux premiers états vibrationnels (Matsushima et al. 1995, 2006) ont été obtenues avec un spectromètre laser accordable dans l'IRL (*tunable far infrared*, Tu-FIR). Pour le reste de l'IRL, nous disposons de données de rotation pure dans l'état (000) obtenues par spectroscopie TF en transférant la calibration de spectres MIR vers l'IRL (Horneman et al. 2005).

Référence	[1]	[2]	[3]	[3]
Gamme /cm^{-1}	20 – 160	20 – 160	212 – 360	320 – 595
R /cm^{-1}			0,00085[a]	0,00085[a]
Incertitude /cm^{-1}	$\sim 10^{-6}$	$\sim 10^{-6}$	10^{-5} à 10^{-4}	10^{-5} à 10^{-4}
État vib.	(000)	(010)	(000)	(000)
Technique	Tu-FIR	Tu-FIR	TF	TF
Instrument			Bruker IFS120	Bruker IFS120
Source	Laser	Laser	Synchrotron	Globar
L^b /m			9,6	16

[1] Matsushima et al. (1995)
[2] Matsushima et al. (2006)
[3] Horneman et al. (2005)
[a] Résolution "non apodisée". Dans le cas de l'interféromètre utilisé au cours de ce travail de thèse, la résolution expérimentale utilisée est de 0,001 cm^{-1}, ce qui correspondrait à une résolution non apodisée de 0,00062 cm^{-1}.
[b] Longueur d'absorption

Table 3.8 – *Données de référence pour la calibration dans l'IRL.*

Dans les conditions expérimentales utilisées au cours de ce travail de thèse (haute résolution spectrale, relativement long trajet d'absorption et/ou excitation

par une décharge), les transitions rotationnelles de l'eau dans son état vibrationnel fondamental sont souvent saturées. De plus, les différentes gammes spectrales des données de référence ne se recouvrent pas. L'absence de transitions de référence entre 160 et 212 cm^{-1} pose notamment problème pour les spectres enregistrés dans les gammes spectrales 0 – 200 cm^{-1} et 0 – 370 cm^{-1}.

Remarque : Pour les nombres d'onde supérieurs à 200 cm^{-1}, nous recommandons l'utilisation des données de HORNEMAN et al. (2005) plutôt que celles moins précises de JOHNS (1985) et TOTH (1998). Nous déconseillons l'utilisation des données de HITRAN car cette base de données propose à la fois des transitions mesurées expérimentalement et des transitions calculées. Compte tenu des difficultés liées aux calculs théoriques sur H_2O (voir chapitre III.2), ces transitions ne conviennent pas à un travail de calibration.

Illustration

Le spectre du radical OH obtenu avec la technique de post-décharge permet d'illustrer ce problème. Ce spectre a été enregistré avec rayonnement synchrotron dans la gamme 0 – 370 cm^{-1} et à la résolution de 0,001 cm^{-1}. Un flux de 0,5 mbar de H_2O (pression mesurée dans la cellule de décharge) était excité par la décharge RF (puissance 1000 W) et pompé au travers de la cellule d'absorption alignée avec un trajet optique de 180 m. En plus des transitions du radical OH, nous avons observé un grand nombre de transitions de rotation pure de H_2O sur ce spectre. Cependant, dans ces conditions expérimentales, la plupart des transitions de rotation pure dans (000) sont saturées et aucune des transitions de HORNEMAN et al. (2005) n'a pu être associée à une raie expérimentale pour calibrer ce spectre.

C'est pourquoi, nous avons décidé de compléter la liste de transitions de H_2O servant à la calibration. Notre objectif était de mesurer avec une grande précision des transitions de cette molécule impliquant des niveaux rotationnels excités dans l'état vibrationnel (000) ainsi que des transitions dans l'état (010).

3.3.2 Notre projet de calibration

Dans le but de compléter la base de données des transitions rotationnelles de H_2O utiles à la calibration des spectres IRL, nous avons répertorié une liste de

transitions impliquant des niveaux rotationnels excités dans les états vibrationnels (000) et (010).

Travail expérimental

Pour obtenir une liste de transitions utile à la calibration, il est nécessaire que les spectres expérimentaux sur lesquels les raies sont mesurées soient eux-mêmes très bien calibrés. Nous avons donc choisi d'utiliser des transitions de référence dont le nombre d'onde a été déterminé très précisément par des techniques lasers. L'inconvénient de ces techniques est qu'elles ne couvrent pas l'ensemble de l'IRL mais seulement les gammes 0 – 150 cm^{-1} environ ($\sim$ 0 – 5 THz, via des techniques submillimétriques, THz et Tu-FIR) et la région MIR au delà de 800 cm^{-1} (techniques hétérodynes). Les nombres d'onde précis d'un certain nombre de molécules ont ainsi pu être déterminés et une liste de transitions recommandées pour la calibration a été publiée par Guelachvili et al. (1996).

Spectre	MIR	IRL I	IRL II
Gamme spectrale /cm^{-1}	600 – 1200	0 – 700	0 – 700
Résolution /cm^{-1}	0,001	0,001	0,001
P(CO_2) /mbar	0,5	0,5	0,5
P(H_2O) /mbar			0,5
Détecteur	MCT	Bolomètre (4,2 K)	
N[a] /cm^{-1}	360	470	370
t[b] /h	$\sim$ 24	$\sim$ 31	$\sim$ 15

[a] Nombre de balayages du miroir mobile
[b] Temps d'acquisition

Table 3.9 – *Conditions expérimentales utilisées pour enregistrer les spectres du projet de calibration.*

Nous avons enregistré différents spectres expérimentaux dans la cellule d'absorption dédiée aux molécules stables (trajet optique : 150 m). Afin d'obtenir des nombres d'onde précis pour les transitions rotationnelles dans l'IRL de H_2O, nous avons choisi de transférer la calibration d'un spectre MIR vers l'IRL. Pour cela, nous avons enregistré un spectre de CO_2 à résolution 0,001 cm^{-1} dans la gamme 600 – 1200 cm^{-1}. Une pression de 0,5 mbar a été injectée dans la cellule d'absorption (table 3.9). Sur ce spectre, les transitions de CO_2 dans la gamme 950 – 1150 cm^{-1} présentent un rapport S/B supérieur à 10. Ce spectre MIR a été calibré

avec les nombres d'onde des transitions de ro-vibration des bandes à 9 et 10 µm de CO_2 ($2\nu_3$ et $\nu_1 - \nu_3$) répertoriées par AMY-KLEIN et al. (2004). La figure 3.13 présente la dispersion des points avant et après calibration pour ce spectre. La déviation standard après calibration est de $7,7 \times 10^{-5}$ cm^{-1}.

Nous avons ensuite enregistré deux spectres IRL de CO_2, l'un dans les conditions expérimentales du spectre MIR (spectre IRL I), le second après avoir ajouté 0,5 mbar de H_2O dans la cellule (spectre IRL II). Ces deux spectres ont été calibrés à l'aide des transitions de H_2O dans les états (000) et (010) (MATSUSHIMA et al. 1995, 2006 ; HORNEMAN et al. 2005), et des transitions de CO_2 dans la gamme 625 – 675 cm^{-1} en commun avec le spectre MIR. Sur le spectre IRL I, les transitions de H_2O visibles correspondent au dégazage de la cellule, ces conditions sont donc proches de celles de l'ensemble des spectres IRL de molécules stables enregistrées dans cette cellule.

Remarque : La zone de recouvrement entre les spectres MIR et IRL correspond à la fin de détection (basse ou haute, respectivement) de nos détecteurs. Il y a donc peu de signal dans cette gamme spectrale, ce qui limite le rapport S/B et donc la précision attendue sur la position des transitions. Pour s'assurer de la qualité de la calibration, nous avons donc choisi des raies en commun sur les spectres MIR et IRL présentant une absorption d'environ 70 %.

La figure 3.14 présente la dispersion des points avant calibration et les facteurs de calibration obtenus par régression linéaire pour le spectre IRL I. La déviation standard après calibration D a pu être estimée par portions de gamme spectrale (voir figure 3.14), nous donnant ainsi la précision maximale que l'on peut attendre sur le nombre d'onde des transitions.

Remarque : Facteurs de calibration On remarque sur la figure 3.14 que la régression linéaire ne passe pas par zéro. Plusieurs explications à ce phénomène sont possibles. Tout d'abord, une légère différence entre la fréquence réelle du laser He-Ne et la fréquence utilisée par l'interféromètre aurait pour conséquence un décalage systématique des nombres d'onde mesurés. Les phénomènes de diffraction par l'iris d'entrée deviennent également non négligeables dans l'IRL et peuvent aussi expliquer le décalage constaté. Pour calibrer, nous avons donc systématiquement employé la formule :

$$\tilde{\nu}_{cal} = (1 - a)\tilde{\nu}_{obs} - b \tag{I.3.6}$$

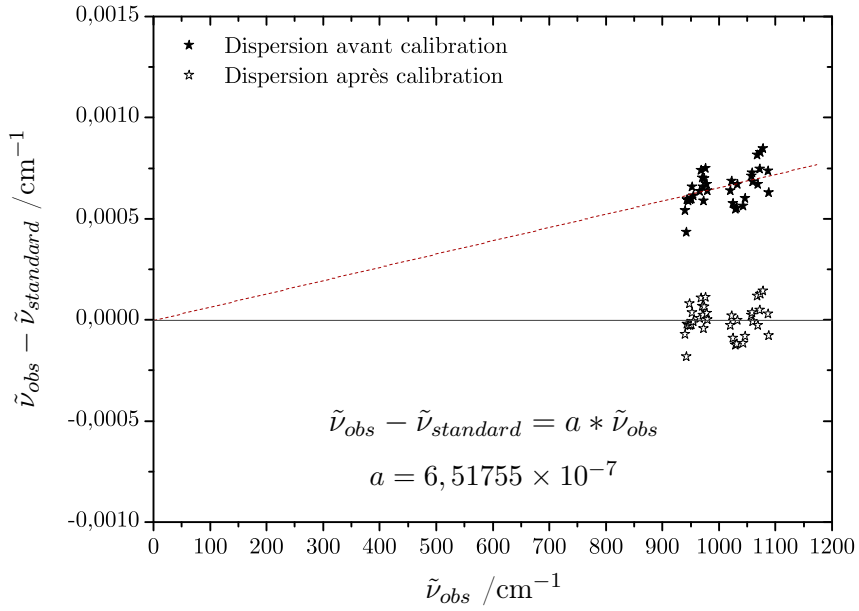


FIGURE ***3.13*** – *Dispersion avant (en noir) et après calibration (en gris) du spectre MIR, et régression linéaire associée à la calibration.*

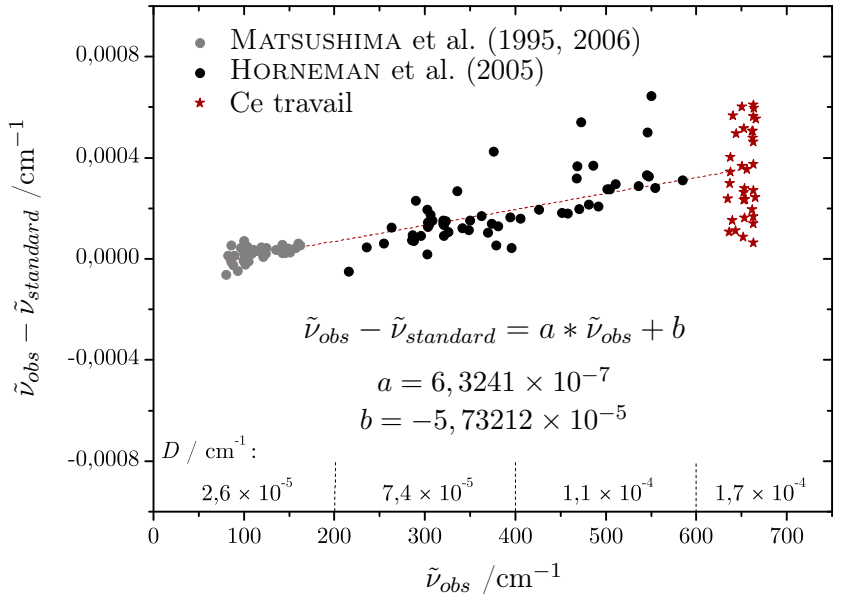


FIGURE ***3.14*** – *Dispersion avant calibration du spectre IRL I.*

où $\tilde{\nu}_{cal}$ est le nombre d'onde calibré, a le coefficient directeur de la droite et b son ordonnée à l'origine.

Liste de transitions calibrées

Nous avons mesuré les nombres d'onde des transitions de rotation pure de H_2O dans les états vibrationnels (000) et (010) sur les spectres IRL I et II. Parmi ces transitions, nous en avons sélectionné 221 dans la gamme 78 – 645 cm^{-1} qui complètent la précédente liste de transitions de référence. Pour que cette liste soit adaptée aux exigences de la calibration, seules les transitions isolées dont l'incertitude estimée d'après le profil des raies était inférieure à 7×10^{-5} cm^{-1} au-dessous de 300 cm^{-1}, et inférieure à $1{,}5\times10^{-4}$ cm^{-1} au-delà, ont été retenues. Les transitions correspondant à des doublets de type K non résolus ont été exclues de cette liste. Parmi les transitions restantes, seules celles absentes des bases de données présentées en table 3.8 ont été conservées.

La liste des transitions de la molécule H_2O établie au cours de ce travail est présentée en fin de chapitre (table 3.10) : 120 transitions dans (000) et 101 transitions dans (010) ont été retenues sur les deux spectres IRL (I ou II) expérimentaux.

3.3.3 Applications

Calibration du spectre de OH enregistré en post-décharge

Revenons à l'exemple du spectre IRL du radical OH (produit par décharge dans H_2O) enregistré avec la technique de post-décharge. Grâce à la liste de transitions que nous avons établie, nous avons pu calibrer correctement le spectre sur toute la gamme spectrale. La figure 3.15 présente la dispersion avant calibration des transitions. Nous avons ainsi pu effectuer une régression linéaire permettant l'obtention des facteurs de calibration du spectre.

Complémentarité des mesures

Le travail de calibration du spectre IRL de l'acrylonitrile enregistré avec rayonnement synchrotron dans la cellule d'absorption (trajet optique : 150 m) illustre la complémentarité entre les différentes données de référence pour la calibration (figure 3.16). Les données mesurées au cours de ce travail complètent les nombres

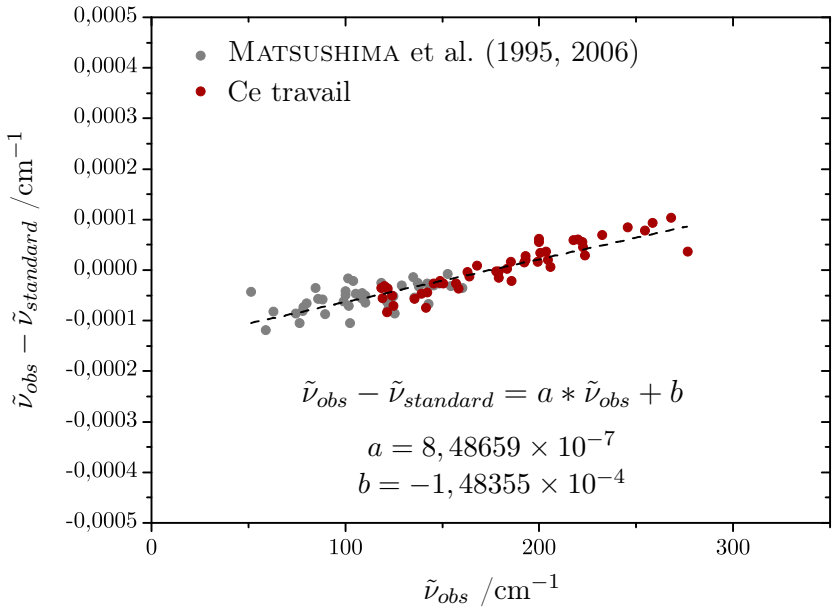


FIGURE *3.15* – *Dispersion avant calibration des transitions de H_2O sur le spectre enregistré en post-décharge ; régression linéaire associée à la calibration.*

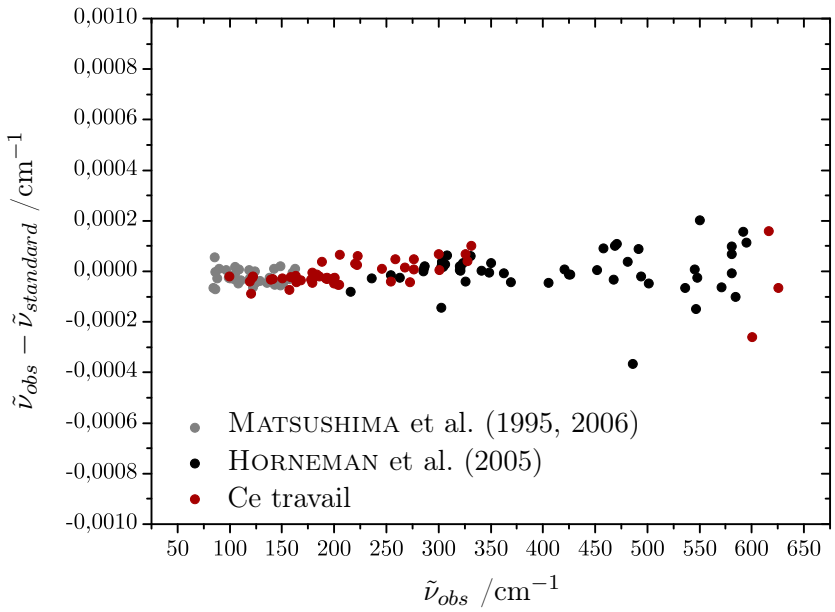


FIGURE *3.16* – *Dispersion avant calibration des transitions de H_2O sur le spectre de l'acrylonitrile.*

d'onde de références existants (notamment dans la gamme 160 – 212 cm^{-1}). On constate la très faible valeur du facteur de calibration pour cet exemple.

En conséquence, la liste de transitions établie au cours de ce travail complète les nombres d'onde de référence de H_2O dans l'IRL (table 3.8). Ces transitions sont particulièrement utiles pour la calibration des spectres IRL enregistrés au cours de cette thèse.

TABLE *3.10* – *Liste de transitions rotationnelles de H_2O établie au cours de ce travail pour la calibration dans l'IRL.*

J'	K'_a	K'_c	v'	J''	K''_a	K''_c	v''	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	inc.[a]	Sp.[b]	J'	K'_a	K'_c	v'	J''	K''_a	K''_c	v''	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	inc.[a]	Sp.[b]
10	5	5	(000)	9	6	4	(000)	93,459916	51	I	10	2	9	(010)	10	1	10	(010)	199,288736	13	II
12	4	8	(000)	12	3	9	(000)	99,784853	53	I	10	8	2	(000)	10	7	3	(000)	199,915780	49	I
14	5	9	(000)	14	4	10	(000)	102,562082	60	II	13	8	5	(000)	13	7	6	(000)	199,920646	16	II
12	6	6	(000)	11	7	5	(000)	115,688827	28	II	10	8	3	(000)	10	7	4	(000)	199,938520	27	I
15	5	10	(000)	15	4	11	(000)	115,999574	58	II	11	8	3	(000)	11	7	4	(000)	200,359430	46	I
14	6	8	(000)	14	5	9	(000)	118,044563	58	II	12	8	4	(000)	12	7	5	(000)	200,424098	15	II
13	4	9	(000)	13	3	10	(000)	119,069750	69	I	14	8	7	(000)	14	7	8	(000)	200,549953	34	II
3	2	2	(010)	2	1	1	(010)	120,137650	40	I	13	8	6	(000)	13	7	7	(000)	200,727613	23	II
7	3	5	(010)	7	2	6	(010)	121,445200	49	I	5	3	3	(010)	4	2	2	(010)	203,506580	44	I
6	1	6	(010)	5	0	5	(010)	121,986800	24	I	7	7	0	(010)	7	6	1	(010)	204,478073	27	II
8	6	3	(000)	9	3	6	(000)	128,692324	22	II	13	2	11	(000)	13	1	12	(000)	204,574220	27	I
11	3	9	(000)	12	0	12	(000)	137,224246	22	II	8	7	2	(010)	8	6	3	(010)	205,171352	31	II
5	5	1	(000)	6	2	4	(000)	139,299529	20	II	9	7	2	(010)	9	6	3	(010)	205,614244	60	II
7	1	7	(010)	6	0	6	(010)	139,309340	42	I	13	3	11	(000)	13	2	12	(000)	205,690410	43	I
14	4	10	(000)	14	3	11	(000)	141,405754	45	II	15	3	12	(000)	15	2	13	(000)	207,904375	15	II
10	4	6	(000)	9	5	5	(000)	141,472290	26	I	5	3	2	(010)	5	0	5	(010)	209,727763	17	II
13	6	7	(000)	12	7	6	(000)	143,615441	20	II	15	4	12	(000)	15	3	13	(000)	211,284669	17	II
12	5	8	(000)	12	4	9	(000)	150,421460	27	I	10	2	8	(010)	9	3	7	(010)	216,967615	32	II
9	3	7	(010)	9	2	8	(010)	150,837136	39	II	6	3	4	(010)	5	2	3	(010)	217,743500	32	I
5	5	1	(010)	5	4	2	(010)	154,445585	17	II	11	9	3	(000)	11	8	4	(000)	218,159445	16	II
12	3	10	(000)	13	0	13	(000)	155,836865	24	II	12	9	3	(000)	12	8	4	(000)	219,161684	17	II
11	6	6	(000)	11	5	7	(000)	156,812770	31	I	12	9	4	(000)	12	8	5	(000)	219,177588	13	II
12	6	7	(000)	12	5	8	(000)	158,427550	36	I	12	4	8	(000)	11	5	7	(000)	219,867800	53	I
10	5	6	(010)	10	4	7	(010)	158,718821	48	II	11	1	10	(010)	11	0	11	(010)	219,890450	21	II
13	6	8	(000)	13	5	9	(000)	161,569851	17	II	13	9	4	(000)	13	8	5	(000)	219,921421	22	II
5	4	1	(000)	6	1	6	(000)	163,088820	46	I	13	9	5	(000)	13	8	6	(000)	219,977698	49	II
3	3	1	(010)	2	2	0	(010)	163,965050	30	I	11	2	10	(010)	11	1	11	(010)	220,518197	45	II
15	4	11	(000)	15	3	12	(000)	164,421917	23	II	14	9	6	(000)	14	8	7	(000)	220,520845	66	II
14	7	7	(000)	14	6	8	(000)	165,073234	55	II	4	4	0	(010)	3	3	1	(010)	222,167220	33	I
7	6	2	(000)	8	3	5	(000)	166,032113	30	II	5	3	2	(010)	4	2	3	(010)	222,477910	26	I
14	6	9	(000)	14	5	10	(000)	166,590775	25	II	14	3	12	(000)	14	2	13	(000)	223,569460	52	I
13	3	10	(000)	13	2	11	(000)	167,838580	36	I	16	4	13	(000)	16	3	14	(000)	228,094154	41	II
10	3	8	(010)	10	2	9	(010)	168,298019	25	II	12	0	12	(010)	11	1	11	(010)	228,674906	18	II
3	3	0	(010)	3	0	3	(010)	175,719104	30	II	5	2	3	(010)	4	1	4	(010)	232,371860	45	I
11	7	4	(000)	11	6	5	(000)	177,859420	29	I	11	2	10	(010)	10	1	9	(010)	233,266423	23	II
9	2	8	(010)	9	1	9	(010)	178,217925	19	II	14	5	9	(000)	13	6	8	(000)	235,296809	35	II
10	7	3	(000)	10	6	4	(000)	178,906830	28	I	13	10	3	(000)	13	9	4	(000)	235,591218	63	II
13	7	7	(000)	13	6	8	(000)	178,975618	21	II	6	3	3	(010)	6	0	6	(010)	240,809084	39	II
12	7	6	(000)	12	6	7	(000)	178,999400	60	I	15	3	13	(000)	15	2	14	(000)	241,297042	18	II
11	7	5	(000)	11	6	6	(000)	179,215390	50	I	12	2	11	(010)	12	1	12	(010)	241,800713	62	II
14	7	8	(000)	14	6	9	(000)	179,501757	21	II	11	2	9	(010)	10	3	8	(010)	242,129241	23	II
9	6	3	(010)	9	5	4	(010)	179,967263	42	II	3	3	1	(010)	2	0	2	(010)	242,486828	37	II
11	4	7	(000)	10	5	6	(000)	180,289360	25	I	9	3	7	(010)	8	2	6	(010)	245,617883	29	II
8	6	2	(010)	8	5	3	(010)	181,010212	56	II	5	4	2	(010)	4	3	1	(010)	245,778250	44	I
6	6	0	(010)	6	5	1	(010)	181,083174	31	II	13	0	13	(010)	12	1	12	(010)	246,547394	22	II
6	6	1	(010)	6	5	2	(010)	181,105420	19	II	13	1	13	(010)	12	0	12	(010)	246,561548	34	II
7	6	1	(010)	7	5	2	(010)	181,266381	28	II	5	4	1	(010)	4	3	2	(010)	247,046820	29	I
8	6	3	(010)	8	5	4	(010)	181,490785	37	II	12	1	11	(010)	11	2	10	(010)	249,639887	38	II
4	2	2	(010)	3	1	3	(010)	183,417420	56	I	12	2	11	(010)	11	1	10	(010)	250,614714	22	II
8	2	7	(010)	7	1	6	(010)	185,435640	46	I	5	4	1	(010)	5	1	4	(010)	250,999504	56	II
4	3	2	(010)	3	2	1	(010)	185,480550	27	I	6	4	2	(010)	6	1	5	(010)	252,901769	57	II
12	2	10	(000)	12	1	11	(000)	185,591120	25	I	10	3	8	(010)	9	2	7	(010)	254,328362	32	II
15	5	11	(000)	15	4	12	(000)	185,674529	44	II	14	1	13	(000)	14	0	14	(000)	254,368740	69	I
4	3	1	(010)	4	0	4	(010)	188,465845	28	II	13	4	9	(000)	12	5	8	(000)	258,420260	51	I
4	3	1	(010)	3	2	2	(010)	192,129420	32	I	16	2	14	(000)	16	1	15	(000)	258,669183	36	II
10	1	10	(010)	9	0	9	(010)	192,856740	55	I	16	3	14	(000)	16	2	15	(000)	258,818859	19	II
9	1	8	(010)	8	2	7	(010)	192,914040	70	I	7	4	3	(010)	7	1	6	(010)	262,408976	27	II
10	1	9	(010)	10	0	10	(010)	198,049220	24	II	14	0	14	(010)	13	1	13	(010)	264,352040	68	II
14	8	6	(000)	14	7	7	(000)	198,555732	67	II	14	1	14	(010)	13	0	13	(010)	264,358984	27	II
9	8	2	(000)	9	7	3	(000)	199,221730	32	I	11	3	9	(010)	10	2	8	(010)	264,871411	43	II

[a] $\times 10^{-6}$ cm^{-1}

[b] Sp. réfère au spectre IRL I ou II où le nombre d'onde de la transition a été mesuré

Table *3.10* – *Suite*

J'	K'_a	K'_c	v'	J''	K''_a	K''_c	v''	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	inc.[a]	Sp.[b]	J'	K'_a	K'_c	v'	J''	K''_a	K''_c	v''	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	inc.[a]	Sp.[b]
13	1	12	(010)	12	2	11	(010)	267,669392	34	II	9	3	6	(010)	8	2	7	(010)	409,504631	48	II
6	4	3	(010)	5	3	2	(010)	267,887160	35	I	10	4	6	(010)	9	3	7	(010)	412,307203	80	II
6	4	2	(010)	5	3	3	(010)	272,757740	59	I	8	2	6	(010)	7	1	7	(010)	414,723056	47	II
15	5	10	(000)	14	6	9	(000)	275,764483	38	II	11	7	4	(000)	11	4	7	(000)	422,897598	50	II
5	5	1	(010)	4	4	0	(010)	276,522220	50	I	7	4	4	(010)	6	1	5	(010)	423,244296	62	II
5	5	0	(010)	4	4	1	(010)	276,543860	32	I	10	6	5	(010)	9	5	4	(010)	423,658969	49	II
12	3	10	(010)	11	2	9	(010)	277,568303	42	II	9	7	3	(010)	8	6	2	(010)	425,482652	66	II
16	1	15	(000)	16	0	16	(000)	291,440768	28	II	9	7	2	(010)	8	6	3	(010)	425,503780	46	II
14	4	10	(000)	13	5	9	(000)	294,304531	30	II	10	6	4	(010)	9	5	5	(010)	425,527674	111	II
7	4	3	(010)	6	3	4	(010)	300,426890	51	I	5	4	1	(010)	4	1	4	(010)	430,265718	116	II
6	5	2	(010)	5	4	1	(010)	300,994730	39	I	12	4	8	(000)	12	1	11	(000)	431,036504	62	II
5	3	3	(010)	4	0	4	(010)	308,956641	42	II	10	7	3	(000)	10	4	6	(000)	437,915650	89	II
17	1	16	(000)	17	0	17	(000)	309,789106	39	II	11	6	6	(000)	11	3	9	(000)	447,529011	72	II
17	2	16	(000)	17	1	17	(000)	309,792666	93	II	8	3	6	(010)	7	0	7	(010)	449,549878	75	II
9	4	5	(010)	9	1	8	(010)	310,686454	148	II	10	7	4	(010)	9	6	3	(010)	449,698098	118	II
9	4	6	(010)	8	3	5	(010)	312,533413	41	II	8	4	5	(010)	7	1	6	(010)	454,967342	81	II
10	4	7	(010)	9	3	6	(010)	319,876196	39	II	8	7	1	(000)	8	4	4	(000)	458,915177	91	II
11	4	8	(010)	10	3	7	(010)	325,140262	133	II	15	6	10	(000)	14	5	9	(000)	459,795664	108	II
7	5	2	(010)	6	4	3	(010)	325,785580	63	I	9	9	0	(010)	8	8	1	(010)	463,302785	130	II
15	4	11	(000)	14	5	10	(000)	326,355765	34	II	9	7	3	(000)	9	4	6	(000)	469,698460	64	II
6	6	1	(010)	5	5	0	(010)	327,819570	50	I	12	6	7	(000)	12	3	10	(000)	471,293649	65	II
14	4	11	(000)	13	3	10	(000)	331,300030	52	I	11	7	5	(000)	11	4	8	(000)	478,783416	73	II
12	6	6	(000)	12	3	9	(000)	331,634043	31	II	9	2	7	(010)	8	1	8	(010)	480,731512	67	II
16	2	14	(000)	15	3	13	(000)	338,475317	26	II	12	7	6	(000)	12	4	9	(000)	487,848392	77	II
17	2	16	(000)	16	1	15	(000)	338,765576	26	II	13	4	9	(000)	13	1	12	(000)	491,482662	79	II
12	5	7	(000)	12	2	10	(000)	340,477646	40	II	9	4	6	(010)	8	1	7	(010)	492,969063	114	II
13	6	7	(000)	13	3	10	(000)	341,691885	32	II	12	5	8	(000)	12	2	11	(000)	500,621910	81	II
15	4	12	(000)	14	3	11	(000)	344,436899	32	II	9	3	7	(010)	8	0	8	(010)	503,967510	136	II
8	3	5	(010)	7	2	6	(010)	352,249793	39	II	11	4	8	(000)	11	1	11	(000)	515,912154	101	II
16	3	13	(000)	15	4	12	(000)	353,412037	46	II	14	7	7	(000)	13	6	8	(000)	518,414814	105	II
17	2	15	(000)	16	3	14	(000)	355,961161	33	II	9	8	1	(000)	9	5	4	(000)	532,507827	132	II
17	3	15	(000)	16	2	14	(000)	356,199011	50	II	10	8	3	(000)	10	5	6	(000)	535,564906	144	II
18	1	17	(000)	17	2	16	(000)	356,307388	55	II	14	8	6	(000)	13	7	7	(000)	537,994913	110	II
18	2	17	(000)	17	1	16	(000)	356,312802	34	II	15	7	8	(000)	14	6	9	(000)	544,260495	110	II
4	4	1	(010)	3	1	2	(010)	357,185846	107	II	14	9	6	(000)	13	8	5	(000)	557,546380	86	II
16	4	13	(000)	15	3	12	(000)	359,128204	40	II	14	9	5	(000)	13	8	6	(000)	557,616473	123	II
9	5	5	(010)	8	4	4	(010)	367,785716	68	II	10	3	8	(010)	9	0	9	(010)	560,443557	119	II
17	3	14	(000)	16	4	13	(000)	371,629942	118	II	15	8	7	(000)	14	7	8	(000)	560,660486	100	II
18	3	16	(000)	17	2	15	(000)	373,413517	137	II	12	4	9	(000)	12	1	12	(000)	567,103743	82	II
8	6	2	(010)	7	5	3	(010)	377,100961	116	II	14	10	5	(000)	13	9	4	(000)	574,547370	88	II
13	5	8	(000)	13	2	11	(000)	382,449567	139	II	15	9	6	(000)	14	8	7	(000)	580,434474	143	II
10	5	6	(010)	9	4	5	(010)	384,499183	130	II	12	4	9	(000)	11	1	10	(000)	600,103690	78	I
15	5	11	(000)	14	4	10	(000)	388,705586	103	II	11	6	6	(000)	10	3	7	(000)	604,448220	116	I
16	5	12	(000)	15	4	11	(000)	394,937357	94	II	9	4	5	(000)	8	1	8	(000)	616,072530	74	I
6	4	3	(010)	5	1	4	(010)	397,518527	78	II	12	6	7	(000)	11	3	8	(000)	620,577070	96	I
7	3	5	(010)	6	0	6	(010)	398,173963	76	II	9	6	3	(000)	8	3	6	(000)	625,267180	74	I
9	6	4	(010)	8	5	3	(010)	400,797712	62	II	14	4	10	(000)	13	3	11	(000)	632,769974	141	II
8	7	1	(010)	7	6	2	(010)	400,864863	64	II	12	3	10	(000)	11	0	11	(000)	635,397180	79	I
9	6	3	(010)	8	5	4	(010)	401,380467	60	II	7	7	0	(000)	6	4	3	(000)	638,089370	124	I
10	5	5	(010)	9	4	6	(010)	404,077576	90	II	10	5	5	(000)	9	2	8	(000)	644,319930	143	I
12	7	5	(000)	12	4	8	(000)	407,451866	100	II											

[a] $\times 10^{-6}$ cm^{-1}

[b] Sp. réfère au spectre IRL I ou II où le nombre d'onde de la transition a été mesuré

Chapitre 4

Collaborations et expériences complémentaires

Sommaire

4.1 Le spectromètre du LPCA 86
4.2 Le spectromètre du PhLAM 88

Dans ce chapitre, nous présentons une très brève description des spectromètres du Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA) à Dunkerque et du laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM) à Lille sur lesquels des expériences complémentaires dans la gamme des THz ont été réalisées au cours de ce travail de thèse pour l'étude des radicaux OH et SH, ainsi que $^{15}NH_2$ et ^{15}NH, respectivement.

4.1 Le spectromètre du LPCA

Un schéma simplifié du spectromètre à génération d'onde THz continue (cw-THz) du LPCA est présenté en figure 4.1 (Mouret et al. 2009 ; Hindle et al. 2011 ; Eliet et al. 2011). La radiation THz est générée par conversion électronique du battement optique entre deux diodes lasers (ECDL), émettant à des fréquences ν_1 et ν_2 autour de 780 nm, à l'aide d'un photomélangeur. Ce photomélangeur consiste en l'association d'un semi-conducteur (dispositif ultra-rapide LTG-GaAs) et d'une double antenne en spirale propageant la radiation créée de fréquence $|\nu_2 - \nu_1|$. Une partie de la radiation émise par les deux diodes lasers est utilisée pour stabiliser la différence de fréquence entre les ECDLs par mélange à un peigne de fréquences. Une troisième diode laser, vérouillée en phase sur l'une des deux premières diodes, permet de réaliser une accordabilité d'environ 200 MHz.

La radiation THz divergente générée est collimatée à l'aide d'un miroir parabolique hors axe (travaillant à 90°) avant de traverser la cellule d'absorption et d'être focalisée sur le détecteur (bolomètre InSb ou au silicium) à l'aide d'un second miroir parabolique hors axe. Le signal peut être modulé de deux façons : modulation mécanique de l'amplitude à l'aide d'un hacheur optique placé avant le photomélangeur ou modulation en fréquence d'un des deux lasers. Ce spectromètre permet de couvrir une gamme de fréquences continue de 0,3 à 3 THz (10 – 100 cm^{-1}) avec une précision sur la mesure de fréquence des transitions qui peut atteindre 10 kHz ($\sim 3 \times 10^{-7}$ cm^{-1}).

Au cours des expériences que nous avons réalisées sur les radicaux OH et SH, la cellule d'absorption était une cellule de décharge RF semblable à celle présentée au chapitre 3.2.2 alimentée par un générateur RF pouvant délivrer une puissance inférieure ou égale à 200 W.

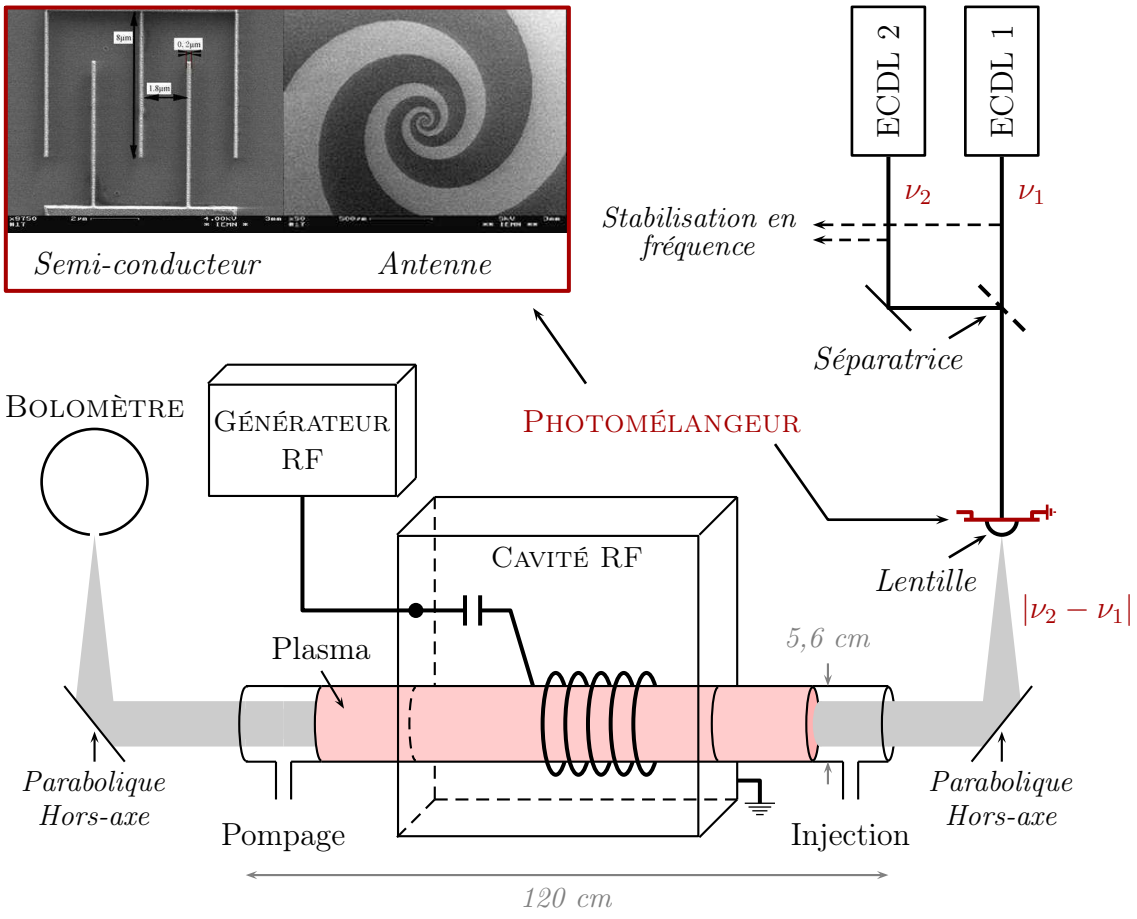


Figure 4.1 – *Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé avec la technique de photomélange.*

4.2 Le spectromètre du PhLAM

Le PhLAM dispose d'un oscillateur *Backward wave* (BWO) pour couvrir la gamme 150 – 660 GHz avec une puissance de 1 à 5 mW (Ozeki et al. 2011) et d'une chaîne de multiplication basée sur des sources solides pour la gamme 800 – 950 GHz avec une puissance de 10 à 50 µW (Motiyenko et al. 2010). Dans le cas de la chaîne de multiplication, la fréquence émise par un synthétiseur Agilent (12,5 – 17,5 GHz) est multipliée par six à l'aide d'un sextupleur produisant ainsi une radiation dans la gamme (75 – 110 GHz). La fréquence de cette radiation est ensuite augmentée par des multiplicateurs Schottky (×2, ×3, ×5, ×3×2, Virginia Diodes, Inc.). Le facteur de multiplication utilisé au cours des expériences que nous avons réalisées sur les radicaux $^{15}NH_2$ et ^{15}NH était d'environ 60.

Une cellule de décharge électrique, dont les électrodes étaient refroidies par une circulation d'eau, a été utilisée pour produire les deux radicaux étudiés (avec un courant d'environ 65 mA).

Chapitre 5

Conclusions et perspectives

Nous avons développé différents dispositifs expérimentaux sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL. Ces dispositifs nous ont permis d'enregistrer les spectres de nombreuses molécules stables et espèces transitoires dans l'IRL. Nous avons pu montrer l'avantage de l'utilisation du rayonnement synchrotron pour la spectroscopie d'absorption à haute résolution d'espèces instables. Nous avons également été amenés à établir une liste de transitions rotationnelle de la molécule H_2O adaptée à la calibration des spectres IRL des molécules présentées dans la suite de ce manuscrit.

Les résultats obtenus au cours de ce travail ont permis d'envisager plusieurs perspectives de développement expérimental pour la spectroscopie dans l'IRL. En ce qui concerne l'étude de molécules stables, une cellule chauffée est actuellement en cours de développement (financement ANR Gasparim [1]). Cette cellule, permettant un trajet optique d'absorption de 40 m grâce à une configuration de type White, sera dédiée à l'étude de molécules à faible pression de vapeur saturante. Une nouvelle cellule de décharge est également actuellement en phase de tests. Cette cellule, dans une configuration de cathode creuse, permet de sonder la lueur négative d'un plasma créé par une décharge électrique et devrait permettre d'enregistrer les spectres d'ions moléculaires dans l'IRL. Dans cette optique, l'utilisation du rayonnement cohérent nouvellement extrait par la ligne AILES (Barros 2012) apparaît comme une technique très prometteuse pour l'enregistrement de spectres dans la gamme $10 - 30\ \mathrm{cm}^{-1}$, qui reste difficile d'accès avec le rayonnement synchrotron non-cohérent. Enfin, un dispositif de détection synchrone, basé sur le principe

1. ANR-10-BLAN-0501-GASPARIM "Gas-phase PAH research for the interstellar medium", porteur du projet : Christine Joblin

très utilisé par spectroscopie laser, est en cours de développement afin d'augmenter notre sensibilité pour la détection d'espèces instables (radicaux et ions).

Références

Albert, S., K. K. Albert et M. Quack (2011). « High-Resolution Fourier Transform Infrared Spectroscopy ». *Handbook of High-Resolution Spectroscopy, volume II: From MW to IR and UV Spectroscopy*. Sous la dir. de M. Quack et F. Merkt.

Amy-Klein, A., H. Vigue et C. Chardonnet (2004). « Absolute frequency measurement of $^{12}C^{16}O_2$ laser lines with a femtosecond laser comb and new determination of the $^{12}C^{16}O_2$ molecular constants and frequency grid ». *J. Mol. Spectrosc.* 228, p. 206–212.

Barros, J. (2012). Thèse de doct. Université Paris Sud.

Bernath, P. F. (2000). « Infrared Emission Spectroscopy ». *Annu. Rep. Prog. Chem. C* 96, p. 177–224.

Bogaerts, A., E. Neyts, R. Gijbels et J. van der Mullen (2002). « Gas discharge plasmas and their applications ». *Spectrochim. Acta, Part B* 57, p. 609–658.

Bosch, R. A. (1998). « Edge radiation in an electron storage ring ». *Infrared synchrotron radiation*. Sous la dir. de P. Calvani et P. Roy. Societa Italiana di Fisica Bologna – Italia.

Bray, C. (2012). « Dynamique collisionnelle en phase diluée et application à la spectroscopie de molécules d'intérêt atmosphérique ». Thèse de doct. Université Paris 6.

Chabert, P. et J. L. Raimbault (2009). « Plasmas froids radiofréquence ». *Images de la physique – CNRS*, p. 27.

Davidson, S. A., K. M. Evenson et J. M. Brown (2001). « A measurement of the rotational spectrum of the CH radical in the far-infrared ». *Astrophys. J.* 546, p. 330–337.

Davis, S. P., M. C. Abrams et J. W. Brault (2001). *Fourier Transform Spectrometry*. Academic Press.

Demtröder, W. (2006). *Atoms, Molecules and Photons*. Springer.

Eliet, S., M. A. Martin-Drumel, M. Guinet, F. Hindle, G. Mouret, R. Bocquet et A. Cuisset (2011). « Doppler limited rotational transitions of OH and SH radicals measured by continuous-wave terahertz photomixing ». *J. Mol. Struct.* 1006, p. 13–19.

Endres, C. P., F. Lewen, T. F. Giesen, S. Schlemmer, D. G. Paveliev, Y. I. Koschurinov, V. M. Ustinov et A. E. Zhucov (2007). « Application of superlattice multipliers for high-resolution terahertz spectroscopy ». *Rev. Sci. Instrum.* 78, p. 043106.

Gordy, W. et R. L. Cook (1984). *Microwave Molecular Spectra*. Wiley.

Griffiths, P. R. et J. A. de Hasethw (2007). *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. Wiley.

Guelachvili, G. et al. (1996). « High resolution wavenumber standards for the infrared ». *Pure And Applied Chemistry* 68, p. 193–208.

Herzberg, G. (1950). *Molecular Spectra and Molecular Structure I: Spectra of Diatomic Molecules, Second Edition*. D. Van Nostrand Company, Inc.

Hindle, F., G. Mouret, S. Eliet, M. Guinet, A. Cuisset, R. Bocquet, T. Yasui et D. Rovera (2011). « Widely tunable THz synthesizer ». *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* 104, p. 763–768.

Horneman, V. M., R. Anttila, S. Alanko et J. Pietila (2005). « Transferring calibration from CO_2 laser lines to far infrared water lines with the aid of the ν_2 band of OCS and the ν_2, ν_1-ν_2, and ν_1+ν_2 bands of $^{13}CS_2$: Molecular constants of $^{13}CS_2$ ». *J. Mol. Spectrosc.* 234, p. 238–254.

Johns, J. W. C (1985). « High-resolution far-infrared (20 – 350 cm^{-1}) spectra of several isotopic-species of H_2O ». *J. Opt. Soc. Am. B* 2, p. 1340–1354.

Matsushima, F., H. Odashima, T. Iwasaki, S. Tsunekawa et K. Takagi (1995). « Frequency measurement of pure rotational transitions of H_2O from 0.5 to 5 THz ». *J. Mol. Struct.* P. 371–378.

Matsushima, F., N. Tomatsu, T. Nagai, Y. Moriwaki et K. Takagi (2006). « Frequency measurement of pure rotational transitions in the ν_2=1 state of H_2O ». *J. Mol. Spectrosc.* 235, p. 190–195.

McKellar, A. R. W. (2010). « High-resolution infrared spectroscopy with synchrotron sources ». 262, p. 1–10.

Motiyenko, R. A., L. Margulés, E. A. Alekseev, J.-C. Guillemin et J. Demaison (2010). « Centrifugal distortion analysis of the rotational spectrum of aziridine. Comparison of different Hamiltonians ». *J. Mol. Spectrosc.* 264, p. 94-99.

Mouret, G., F. Hindle, A. Cuisset, C. Yang, R. Bocquet, M. Lours et D. Rovera (2009). « THz photomixing synthesizer based on a fiber frequency comb ». *Optic. Express* 17, p. 22031–22040.

Ozeki, H., S. Bailleux et G. Wlodarczak (2011). « Terahertz spectroscopy of the CHD radical ($\tilde{X}^3A$") ». *Astron. Astrophys.* 527, A64.

Pirali, O. et M. Vervloet (2006). « Far-infrared Fourier transform emission spectroscopy in the gas phase ». *Chem. Phys. Lett.* 423, p. 376–381.

Roy, P., M. Rouzières, Z. Qi et O. Chubar (2006). « The AILES infrared beamline on the third generation synchrotron radiation facility SOLEIL ». *Infrared Phys. Tech.* 49. International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator-Based Sources (WIRMS 2005), Rathen, Germany, Jun. 26-30, 2005, p. 139–146.

Toth, R. A. (1998). « Water vapor measurements between 590 and 2582 cm^{-1}: Line positions and strengths ». *J. Mol. Spectrosc.* 190, p. 379–396.

Yencha, A. J. (1984). *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*. Sous la dir. de C. R. Brundle et A. D. Baker. T. 5. Academic, New York.

Zhu, W., A. Inspektor, A. R. Badzian, T. McKenna et R. Messier (1990). « Effects of noble-gases on diamond deposition from methane-hydrogen microwave plasmas ». *J. Appl. Phys.* 68, p. 1489–1496.

Deuxième partie

Spectroscopie vibrationnelle de molécules carbonées

Chapitre 1

Introduction

Les hydrocarbures polycycliques aromatiques (PAHs) ont été l'objet d'un intérêt considérable depuis qu'ils ont été proposés comme étant les possibles responsables des bandes infrarouges non-identifiées (UIRs, pour *unidentified infrared bands*) observées dans une grande variété d'environnements astrophysiques (Léger et Puget 1984 ; Allamandola et al. 1985). Ces bandes IR à 885 cm^{-1} (11,3 µm), 1150 cm^{-1} (8,6 µm), 1310 cm^{-1} (7,7 µm), 1615 cm^{-1} (6,2 µm) et 3040 cm^{-1} (3,3 µm) correspondent aux vibrations C–H et C–C spécifiques des molécules PAHs (Puget et Leger 1989 ; Allamandola et al. 1989). Depuis, de nombreuses nouvelles observations astrophysiques ainsi que des études expérimentales et théoriques ont globalement validé cette hypothèse, bien qu'il n'existe aucun modèle satisfaisant expliquant certains détails dans les spectres astrophysiques des sources émettant ces bandes IR aromatiques (AIBs, pour *aromatic infrared bands*, Le Bertre et al. 2000).

Puisque l'azote est le quatrième élément le plus abondant dans le milieu interstellaire (après H, He et C) et qu'il peut participer à l'aromaticité des molécules, de nombreuses études, aussi bien expérimentales que théoriques, ont été dédiées aux PAHs azotés (PANHs, voir par exemple Hudgins et al. 2005 ; Galué et al. 2010). Bien qu'aucune identification de PANHs n'ait à ce jour été possible dans le milieu interstellaire, ces molécules ont été détectées dans des météorites (par exemple dans celle de Murchinson, Stoks et Schwartz 1982) et semblent être présentes dans l'atmosphère de Titan (Ricca et al. 2001). Les PANHs ont été proposés pour interpréter la variation du pic à 6,2 µm même si d'autres hypothèses sont avancées (PAHs de grande taille ou sous forme cationique, ou encore groupements aliphatiques, voir par exemple Pino et al. 2008).

Les simulations des spectres d'émission des molécules de type PAHs dans les étoiles carbonées ne tiennent pas compte à ce jour de la présence possible de molécules de type polyphényles (Talbi et Chandler 2012). Pourtant des expériences en laboratoire ont récemment montré que les polyphényles (comme le biphényle ou les terphényles) étaient des produits prédominants des réactions impliquant des radicaux phényles (Shukla et al. 2008). Ces polyphényles pourraient donc intervenir dans la formation des espèces carbonées aromatiques et leur détection pourrait permettre d'expliquer certains mécanismes de production.

L'identification non ambiguë des PAHs ou PANHs dans le milieu interstellaire repose sur la détection, au laboratoire et dans l'espace, de spectres résolus rotationnellement. La plupart des PAHs sont des molécules non polaires ce qui empêche l'observation de leur spectre de rotation pure. Néanmoins, les spectres dans les régions sub-millimétriques et micro-ondes de plusieurs PAHs polaires et PANHs ont été enregistrés à ce jour (voir par exemple les travaux de Kisiel et al. 2003 ; Thorwirth et al. 2007 ; McNaughton et al. 2008, 2011). Pour les molécules contenant une dizaine d'atomes de carbone, les spectres rotationnels enregistrés à température ambiante présentent une très grande densité de transitions nécessitant l'utilisation de techniques à haute résolution (Albert et al. 2011 ; Pirali et al. 2012). En dépit de ces études, aucune détection dans le milieu interstellaire n'a pu être proposée sans ambiguïté à ce jour.

Dans l'IR moyen, les fréquences et intensités relatives des bandes de vibration des PAHs et PANHs sont similaires pour l'ensemble des molécules de cette famille tandis que les modes de vibrations IRL sont particulièrement intéressants car ils correspondent aux déformations du squelette carboné et sont donc plus spécifiques à chaque molécule (Zhang et al. 1996 ; Pirali et al. 2006 ; Cuisset et al. 2008 ; Pirali et al. 2009). De plus, avec les programmes d'observations astrophysiques HERSCHEL et SOFIA, une attention renouvelée est accordée à cette gamme spectrale (Mulas et al. 2006[b],[a] ; Boersma et al. 2011). Une alternative à la détection de PAHs ou PANHs au laboratoire et dans l'espace pourrait être une recherche préliminaire de leurs modes de vibration basse fréquence à l'aide de ces nouveaux instruments disponibles. Alors que les spectres rotationnels de ces molécules sont de plus en plus étudiés, leurs modes de vibration basse fréquence restent majoritairement inconnus en phase gazeuse. Le spectre IRL du naphtalène, le plus simple PAH à deux cycles, a récemment été étudié par Pirali et al. (2009) et nous avons donc choisi d'étudier des molécules apparentées au naphtalène.

Molécules étudiées

Afin de pouvoir étudier l'impact des modifications structurales sur le spectre IRL des molécules d'une même famille, nous avons étudié neuf molécules apparentées au naphtalène. Pour plus de clarté, nous avons regroupé ces molécules en trois groupes : les dérivés du naphtalène, les dérivés du biphényle et les biphényles méthyle-substitués (voir table 1.1). En plus de PAHs et PANHs présentant un fort intérêt pour la communauté astrophysique, nous nous sommes également intéressés à des molécules non aromatiques mais contenant des substituants aromatiques. Pour ce travail nous avons sélectionné des molécules contenant deux groupements phényles.

Les dérivés du naphtalène Nous avons sélectionné trois molécules aromatiques à deux cycles : l'azulène, isomère du naphtalène contenant un cycle à cinq et un cycle à sept atomes de carbone ; la quinoline et l'isoquinoline, deux PANHs pour lesquels un groupement –CH du naphtalène a été substitué par un atome d'azote.

Les dérivés du biphényle Trois molécules contenant deux groupements phényles reliés entre eux par une ou plusieurs liaisons simples – le biphényle, le diphénylméthane et le bibenzyle – ont été choisies dans le but d'étudier l'influence de l'élongation du "pont" reliant les deux noyaux benzéniques.

Les biphényles méthyle-substitués Les 2-, 3- et 4-phényltoluène correspondent à des molécules de biphényle où un groupement $–CH_3$ est ajouté respectivement en position *ortho*, *méta* ou *para*.

Les spectres d'absorption dans l'IRL de ces molécules ont été enregistrés à moyenne résolution dans la cellule d'absorption dédiée à l'étude de molécules stables (chapitre I.3.2.1). Des calculs théoriques ont permis d'analyser les bandes vibrationnelles observées.

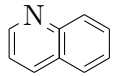
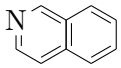
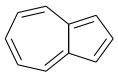
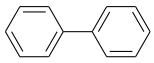
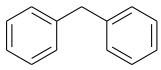
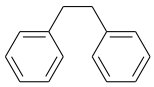
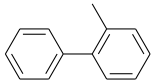
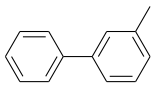
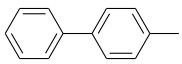
Dérivés du naphtalène		
Quinoléine	C_9H_7N	
Isoquinoléine	C_9H_7N	
Azulène	$C_{10}H_8$	
Dérivés du biphényle		
Biphényle	$C_{12}H_{10}$	
Diphénylméthane	$C_{13}H_{12}$	
Bibenzyle	$C_{14}H_{14}$	
Biphényles méthyle-substitués		
2-phényltoluène	$C_{13}H_{12}$	
3-phényltoluène	$C_{13}H_{12}$	
4-phényltoluène	$C_{13}H_{12}$	

Table *1.1* – *Liste des molécules dont le spectre vibrationnel a été étudié dans l'IRL.*

Chapitre 2

Méthodes

Sommaire

2.1 Mesures expérimentales 102
2.1.1 Spectroscopie dans l'infrarouge moyen 102
2.1.2 Mesures des spectres dans l'infrarouge lointain 102
2.2 Approche théorique 104

2.1 Mesures expérimentales

2.1.1 Spectroscopie dans l'infrarouge moyen

Les spectres d'absorption en phase gazeuse dans le moyen infrarouge (MIR) des molécules étudiées au cours de travail sont disponibles sur le site du NIST [1] et sont présentés sur la figure 2.1 (résolution spectrale 4 cm^{-1}). On constate la très grande similitude entre tous ces spectres, rendant difficile une distinction entre les différentes molécules dans cette gamme spectrale.

2.1.2 Mesures des spectres dans l'infrarouge lointain

Les différents échantillons ont été achetés chez Sigma-Aldrich. Ils présentent une pureté supérieure à 98 % et ont été utilisés sans purification supplémentaire.

Les spectres d'absorption en phase gazeuse de ces molécules ont été enregistrés à température ambiante dans la cellule d'absorption dédiée aux molécules stables (voir chapitre I.3.2.1). Le rayonnement synchrotron n'étant pas nécessaire pour ces expériences, une source globar de continuum IRL a été utilisée. Une pression de quelques microbars de l'échantillon sous forme gazeuse a été injectée dans la cellule d'absorption alignée pour un trajet optique de 150 m. Chaque spectre d'absorption a été enregistré à une résolution de 0,5 cm^{-1} dans la gamme spectrale 50–700 cm^{-1}. Tous les spectres expérimentaux sont présentés en absorbance et sont composés de 1000 balayages du miroir mobile de transmission et de 1000 balayages de référence.

À la résolution spectrale utilisée, les contours rotationnels non résolus des bandes vibrationnelles sont généralement observés et permettent de distinguer les branches P, Q et R. En conséquence, les positions des modes vibrationnels ont été mesurées au maximum d'absorbance pour les bandes présentant un profil de type *a* ou *c* (ainsi que pour les bandes présentant une large enveloppe rotationnelle non résolue) et au minimum d'absorbance entre les branches P et R pour les bandes de type *b*.

Pour comparer les nombres d'onde de modes similaires entre les molécules étudiées et le naphtalène, nous avons introduit le paramètre Δ tel que :

$$\Delta = \frac{\tilde{\nu}_i^M - \tilde{\nu}_i^{Napht}}{\tilde{\nu}_i^{Napht}} \qquad \text{(II.2.1)}$$

1. *National Institute of Standards and Technology* `http://webbook.nist.gov/chemistry/`

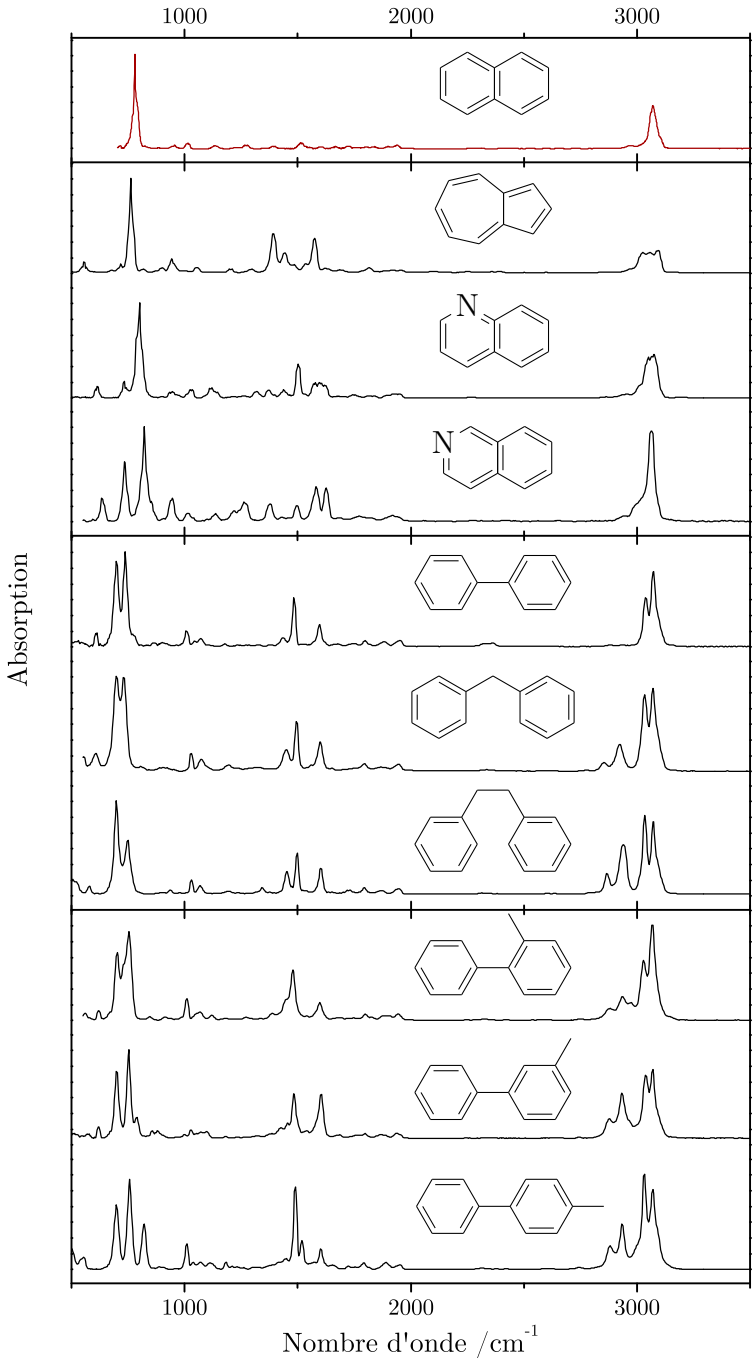


Figure 2.1 – *Spectres d'absorption dans le MIR des molécules étudiées.*

où $\tilde{\nu}_i^M$ et $\tilde{\nu}_i^{Napht}$ sont les nombres d'onde du mode de vibration i de la molécule M étudiée et du naphtalène.

2.2 Approche théorique

Les optimisations de géométries et détermination des fréquences de vibration ont été réalisées à l'aide du programme *Gaussian09* (Frisch et al. 2009). Les axes utilisés ont été définis selon les conventions de Mulliken (Mulliken 1955). Les méthodes de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et de la théorie de la perturbation de Møller-Plesset du second ordre (MP2) ont été utilisées pour optimiser les géométries des molécules et déterminer les modes normaux de vibration. Dans le cas de la méthode MP2, aucune détermination de fréquence anharmonique n'a pu être possible en raison du coût en temps de calcul.

L'accord entre les fréquences de vibration expérimentales et anharmoniques a été quantifié au moyen du paramètre δ exprimant la différence relative entre les nombres d'onde selon la relation :

$$\delta = \frac{\tilde{\nu}_{calc} - \tilde{\nu}_{exp}}{\tilde{\nu}_{exp}} \tag{II.2.2}$$

où $\tilde{\nu}_{calc}$ est le nombre d'onde anharmonique calculé pour le mode de vibration considéré.

Les spectres vibrationnels théoriques ont été obtenus à l'aide du logiciel *GaussView* sans respect pour le profil rotationnel des bandes. Sur ces simulations, les positions des bandes vibrationnelles ont été obtenues à partir des calculs anharmoniques et les intensités à partir du calcul harmonique (les intensités n'étant pas déterminées au cours du calcul anharmonique). Une largeur à mi-hauteur arbitraire de 2 cm^{-1} a été utilisée pour le tracé des bandes vibrationnelles afin de permettre une comparaison visuelle rapide avec les spectres expérimentaux. Le logiciel *GaussView* a également été utilisé pour le dessin des structures à l'équilibre des molécules et celui de la déformation induite par l'excitation d'un mode particulier de vibration.

Cané et al. (2007) ayant récemment démontré que la fonctionnelle hybride B97-1 (Becke 1997 ; Hamprecht et al. 1998) était particulièrement adaptée aux molécules aromatiques, nous avons choisi d'utiliser cette fonctionnelle pour les calculs sur les molécules dérivées du naphtalène (chapitre 3) avant de vérifier sa validité sur les molécules dérivées du biphényle (chapitre **??**).

Chapitre 3

Spectroscopie de l'azulène, de la quinoléine et de l'isoquinoléine

Sommaire

3.1 État de l'art 106
3.1.1 Azulène 106
3.1.2 Quinoléine et isoquinoléine 107
3.2 Travail expérimental et discussion 108
3.2.1 Spectres dans l'infrarouge lointain et calculs DFT 108
3.2.2 Comparaison de trois modes de vibration 112
3.2.3 Spectre d'un mélange 115

3.1 État de l'art

3.1.1 Azulène

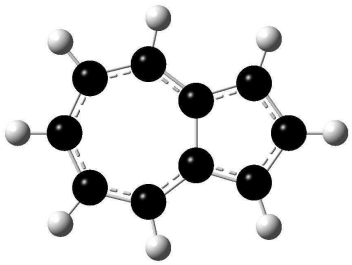


FIGURE ***3.1*** – *Représentation de la molécule d'azulène de symétrie* C_{2v}.

L'azulène ($C_{10}H_8$) est un isomère structural bicyclique du naphtalène (figure 3.1). Cet hydrocarbone planaire insaturé, constitué d'un cycle à cinq et d'un cycle à sept atomes de carbone, a été l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales en raison de ses propriétés non usuelles. L'aromaticité de l'azulène a notamment été le sujet d'interrogations en raison du caractère de liaison simple de la liaison centrale de la molécule alors que le système périphérique est conjugué (ROBERTSON et al. 1962 ; D. STEELE 1965). La question de la symétrie de la molécule dans son état électronique fondamental a également donné lieu à de nombreuses études. Deux formes mésomériques de symétrie C_s, alternant liaisons simples et doubles existent (voir figure 3.2), et les calculs théoriques ont été peu concluants pour prédire la structure à l'équilibre de la molécule (KOZLOWSKI et al. 1995 ; MARTIN et al. 1996). Il est maintenant admis que l'azulène est une molécule aromatique de symétrie C_{2v} avec une structure périphérique délocalisée (HUBER et al. 2005).

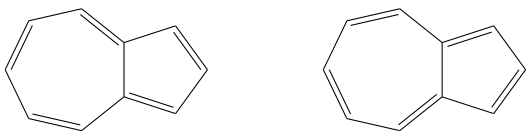


FIGURE ***3.2*** – *Formes mésomériques de symétrie* C_s *de la molécule d'azulène.*

Grâce à son moment dipolaire ($\mu \sim 1$ D, WHELAND et MANN 1949) relativement important, le spectre de rotation pure de l'azulène a pu être étudié dans la

gamme des micro-ondes dans de nombreux états vibrationnels fournissant ainsi des paramètres moléculaires précis pour cette molécule (Tobler et al. 1965 ; Christen et al. 1972 ; Huber et al. 2005 ; Thorwirth et al. 2007). L'analyse du spectre vibrationnel de l'azulène a été un défi pour les spectroscopistes et a nécessité le soutien de travaux théoriques (D. Steele 1965, 1966 ; Mole et al. 1996). De nombreuses études ont été consacrées aux spectres IR et Raman, majoritairement en phase condensée (Van Tets et Gunthard 1963 ; Bailey et Lippinco 1965 ; Van Tets et Gunthard 1972 ; Chao et Khanna 1977 ; Bree et al. 1990 ; Abou-Zied et al. 1997). À ce jour, peu d'études ont concerné les modes vibrationnels de l'azulène en phase gazeuse (G. Hunt et Ross 1959 ; Earl et Scott 1980 ; Cherchneff et Barker 1989), et aucune donnée n'est disponible pour les nombres d'onde inférieurs à 400 cm^{-1}.

Spectroscopie de l'azulène Les 48 modes fondamentaux de l'azulène peuvent être classés selon la symétrie C_{2v} :

$$\Gamma = 17A_1 + 6A_2 + 9B_1 + 16B_2$$

Seuls les modes A_1, B_1 et B_2 sont actifs dans l'infrarouge, alors que tous les modes sont actifs en spectroscopie Raman. Les modes de symétrie A_1 et B_2 correspondent aux vibrations dans le plan et ceux de symétrie B_1 aux modes hors-plan.

3.1.2 Quinoléine et isoquinoléine

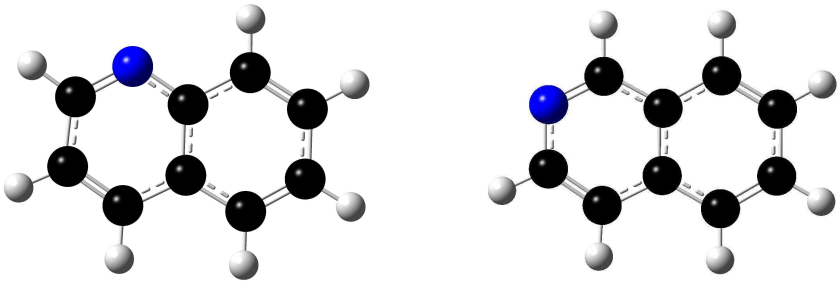


Figure *3.3* – *Représentation des molécules de quinoléine (à gauche) et d'isoquinoléine (à droite).*

La quinoléine et l'isoquinoléine (C_9H_7N) sont des molécules aromatiques pour lesquelles un groupement C–H du naphtalène a été substitué par un atome d'azote respectivement en position *ortho* et *meta* (voir figure 3.3).

De nombreuses études concernant les spectres électroniques, vibrationnels et rotationnels de la quinoléine et de l'isoquinoléine ont été publiées en raison de l'importance de ces deux composés pour l'astrophysique (Kisiel et al. 2003), pour la chimie du pétrole lourd (W. Steele et al. 1988) et pour la médecine (voir par exemple Asghari-Khiavi et al. 2011). La spectroscopie de rotation pure a permis de déterminer précisément les constantes moléculaires de ces molécules (Kisiel et al. 2003) et les spectres vibrationnels en phase liquide et gazeuse ont également été étudiés expérimentalement et théoriquement (Wait et McNerney 1970 ; W. Steele et al. 1988 ; Ozel et al. 2001). Cependant, aucune donnée n'est disponible pour les modes fondamentaux de vibration en-dessous de 600 cm^{-1}.

Spectroscopie de la quinoléine et de l'isoquinoléine Ces deux molécules appartiennent au groupe ponctuel de symétrie C_s et possèdent 45 modes fondamentaux de vibrations de symétrie A' ou A" :

$$\Gamma = 31\text{A'} + 14\text{A"}$$

Les modes de symétrie A' correspondent aux vibrations dans le plan de la molécule et présentent un profil de bande de type *a* ou *b* alors que les modes de symétrie A" sont associés aux vibrations hors-plan et possèdent un profil de type *c* (Wait et McNerney 1970). Tous les modes de vibration sont actifs dans l'infrarouge.

3.2 Travail expérimental et discussion

3.2.1 Spectres dans l'infrarouge lointain et calculs DFT

La figure 3.4 présente les spectres expérimentaux dans l'IRL de l'azulène, de la quinoléine et de l'isoquinoléine enregistrés au cours de ce travail. On constate que les spectres du naphtalène, de la quinoléine et de l'isoquinoléine sont relativement semblables alors que celui de l'azulène présente des différences marquées. Afin d'attribuer ces spectres, nous avons effectué des calculs DFT aux niveaux harmonique et anharmonique avec l'association *méthode/base* B97-1/6-311G(d,p). Les simulations obtenues d'après les résultats du calcul anharmonique sont présentées sur la figure 3.4. Le spectre calculé du naphtalène est présenté pour comparaison. Dans le cas de l'isoquinoléine et du naphtalène l'échelle en intensité a été multipliée en-dessous de 420 cm^{-1} pour plus de lisibilité (facteurs respectifs de 10 pour le spectre

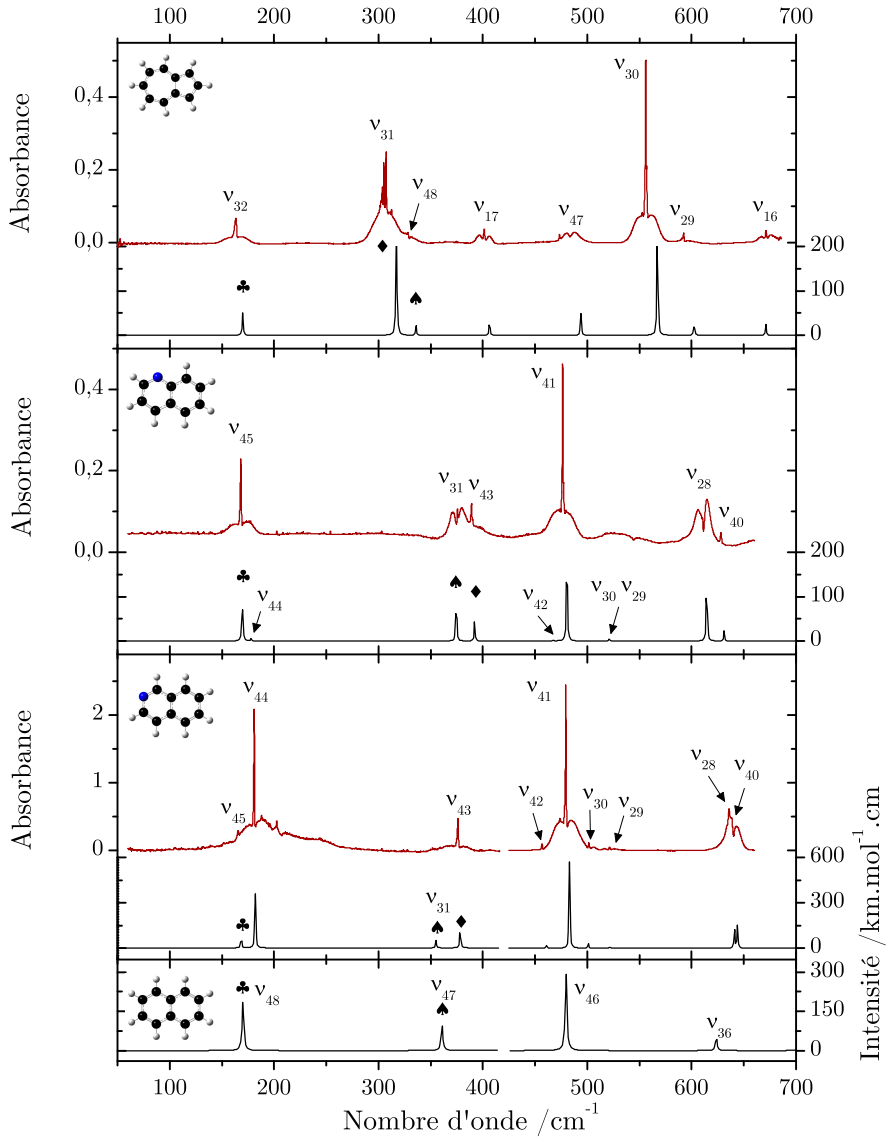


FIGURE *3.4* – *Spectres IRL expérimentaux (en rouge) et théoriques (au niveau anharmonique, en noir) de l'azulène, de la quinoléine et de l'isoquinoléine (de haut en bas). Le spectre calculé du naphtalène est présenté pour comparaison. Dans le cas de l'isoquinoléine et du naphtalène l'échelle en intensité a été multipliée en-dessous de 420 cm^{-1} pour plus de lisibilité (facteurs respectifs de 10 pour le spectre expérimental et 20 pour le spectre théorique de l'isoquinoléine ; facteur 5 pour le naphtalène). Les symboles* ♣, ♦ *et* ♠ *indiquent les modes associés à des déformations similaires (voir dans la suite).*

expérimental et 20 pour le spectre théorique de l'isoquinoléine ; facteur 5 pour le naphtalène).

La table 3.1 répertorie les modes de vibration dans l'IRL des trois molécules étudiées. Les fréquences de vibration théoriques, déterminées aux niveaux harmonique et anharmonique, sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales dans l'IRL. Les résultats du calcul harmonique suffisent pour attribuer les modes IRL des trois molécules étudiées, cependant nous avons préféré effectuer des calculs anharmoniques en dépit du coût en temps de calcul (voir table 3.1) car les modes de plus haute fréquence sont mal reproduits par le calcul harmonique.

Azulène Les modes de symétrie B_2 présentent un profil de bande de type-*b* facilement identifiable sur le spectre par l'absence de branche Q. À partir de la comparaison entre le spectre expérimental et le spectre calculé, tous les modes fondamentaux de vibration dans l'IRL de la molécule ont pu être attribués sans ambiguïté. Les très faibles valeurs de la différence entre les nombres d'onde mesurés expérimentalement et calculés (δ inférieur à 5%) reflètent la qualité du calcul théorique anharmonique et sont en accord avec la symétrie C_{2v} de la molécule.

Quinoléine Six modes de vibration basse fréquence de la quinoléine (ν_{45}, ν_{43}, ν_{41}, ν_{40}, ν_{31} et ν_{28}) ont été identifiés sur le spectre expérimental. Les nombres d'onde expérimentaux sont en excellent accord avec les calculs théoriques (δ inférieur à 1%).

Isoquinoléine Comme pour l'azulène et la quinoléine, le calcul de théorique est en très bon accord avec le spectre expérimental dans le cas de l'isoquinoléine. Mis à part la bande ν_{31} de faible intensité, tous les modes de vibration attendus dans l'IRL ont pu être observés expérimentalement. Dans le cas des modes de vibration ν_{40} et ν_{28}, très proches l'un de l'autre, une attribution non ambiguë a été possible grâce au profil de type *b* de la bande ν_{28}. Une fois de plus, la très faible valeur de la dispersion reflète la qualité du calcul théorique.

	Sym.	Exp.	B97-1/6-311G(d,p)				Attrib.	
			H	A	δ	I		
		/cm^{-1}	/cm^{-1}	/cm^{-1}	/%	/km.mol^{-1}		
Azulène	A2		162	163		0	ν_{23}	
	B1	163	169	170	4,2	2,01	ν_{32}	♣
	B1	307	316	317	3,3	11,28	ν_{31}	♦
	B2	329	336	336	2,1	0,79	ν_{48}	♠
	A1	401	409	406	1,3	1,38	ν_{17}	
	A2		426	420		0	ν_{22}	
	B2	483	495	494	2,3	1,86	ν_{47}	
	B1	556	569	567	2,0	10,30	ν_{30}	
	B1	592	608	602	1,8	1,24	ν_{29}	
	A1	670	677	671	0,2	0,95	ν_{16}	
	CPU /h		1	224				
Quinoléine	A”	168	173	170	0,9	4,58	ν_{45}	♣
	A”		183	178		0,19	ν_{44}	
	A’	375	379	374	-0,1	4,03	ν_{31}	♠
	A”	389	400	392	0,8	1,56	ν_{43}	♦
	A”		478	467		0,07	ν_{42}	
	A”	476	489	480	0,9	9,31	ν_{41}	
	A’		525	520		0,06	ν_{30}	
	A’		527	521		0,18	ν_{29}	
	A’	611	621	614	0,6	5,88	ν_{28}	
	A”	628	643	631	0,5	0,85	ν_{40}	
	CPU /h		1	169				
Isoquinoléine	A”	166	171	169	1,5	0,18	ν_{45}	♣
	A”	181	185	182	0,5	0,83	ν_{44}	
	A’		358	355		0,12	ν_{31}	♠
	A”	376	384	378	0,6	0,31	ν_{43}	♦
	A”	457	468	461	0,8	1,02	ν_{42}	
	A”	480	491	483	0,6	21,03	ν_{41}	
	A’	502	507	501	-0,2	1,16	ν_{30}	
	A’	521	527	522	0,1	0,43	ν_{29}	
	A”	635	652	641	0,9	4,63	ν_{40}	
	A’	640	651	644	0,6	5,70	ν_{28}	
	CPU /h		1	170				

Table *3.1* – *Nombres d'onde observés et calculés des modes de vibration IRL de l'azulène (C_{2v}), de la quinoléine (C_s) et de l'isoquinoléine (C_s). Les valeurs théoriques ont été obtenues par calculs DFT (B97-1/6-311G(d,p)) aux niveaux harmoniques (H) et anharmoniques (A). La dispersion δ a été calculée pour les valeurs anharmoniques.*

3.2.2 Comparaison de trois modes de vibration

Dans cette partie, nous avons comparé trois modes de vibration basse fréquence de l'azulène, la quinoléine et l'isoquinoléine avec les modes correspondants du naphtalène. Deux modes de vibration hors-plan et un mode de vibration dans le plan ont été choisis pour leur identification non ambiguë à des déformations du squelette des molécules.

La table 3.2 montre une représentation schématique des déformations induites par les trois vibrations sélectionnées. Les nombres d'onde associés aux modes vibrationnels correspondent aux valeurs mesurées expérimentalement à l'exception des modes inactifs ou d'intensité très faible (et donc non-observés expérimentalement) pour lesquels les valeurs du calcul DFT anharmonique ont été utilisées. Ces valeurs particulières sont indiquées en caractères italiques.

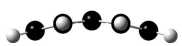
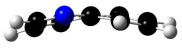
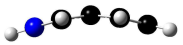
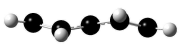
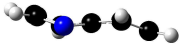
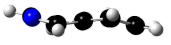
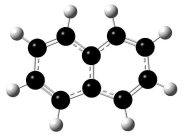
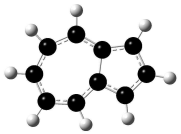
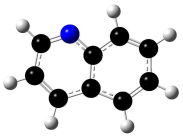
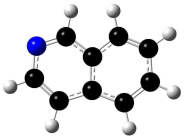
La modification de la position des bandes induite par l'isomérisation ou la substitution d'un groupement C-H par un atome d'azote est évaluée au moyen du paramètre Δ présenté au chapitre 2. Les nombres d'onde des modes de vibration du naphtalène sont issues du travail de Pirali et al. (2009)

Évolution du mode "papillon"

Le mode "papillon", identifié par le symbole ♣ sur la figure 3.4 et dans les tables 3.1 et 3.2, est faiblement affecté par les modifications du squelette entre le naphtalène et les molécules d'azulène, de quinoléine et d'isoquinoléine. Aucun effet n'est visible sur l'isoquinoléine, conséquence de la position terminale de l'atome d'azote, alors qu'un faible décalage de 2 cm^{-1} vers le bleu est observé pour la quinoléine. Il est intéressant de noter que l'introduction d'un atome d'azote en position *ortho* induit une rupture de symétrie dans le mouvement de déformation (voir table 3.2). Dans le cas de l'azulène, la modification de la structure des deux cycles conduit à un décalage de 3 cm^{-1} vers le rouge par comparaison avec le naphtalène.

Évolution du mode "chaise"

Par identification avec la conformation chaise du cyclohexane, nous nommerons le deuxième mode de vibration étudié le mode "chaise" (♦). Ce mode correspond à un mode papillon déphasé : les deux cycles se déforment dans des directions oppo-

	Naphtalène [1]	**Azulène**	**Quinoléine**	**Isoquinoléine**
		VIBRATIONS HORS DU PLAN		
"Papillon" (♣)				
ν	166 cm^{-1}	163 cm^{-1}	168 cm^{-1}	166 cm^{-1}
Δ		-2 %	+1 %	0 %
"Chaise" (♦)				
ν	*388* cm^{-1}	307 cm^{-1}	389 cm^{-1}	376 cm^{-1}
Δ		21 %	1 %	-3 %
		VIBRATION DANS LE PLAN		
"Ciseaux" (♠)				
ν	359 cm^{-1}	329 cm^{-1}	375 cm^{-1}	*355* cm^{-1}
Δ		-8 %	4 %	-1 %

[1] PIRALI et al. (2009)

TABLE *3.2* – *Représentation de la déformation de la structure moléculaire induite par la vibration, pour trois modes basse fréquence du naphtalène, de l'azulène de la quinoléine et de l'isoquinoléine. Les valeurs de nombres d'onde en italique indiquent des valeurs théoriques pour des modes qui n'ont pas été observés expérimentalement. Le paramètre Δ permet la comparaison avec les nombres d'onde du naphtalène.*

sées. Pour le naphtalène, ce mode chaise est IR inactif et nous comparerons donc les valeurs des autres molécules avec le nombre d'onde calculé pour le naphtalène (388 cm^{-1}). Le mode "chaise" de l'azulène est fortement affecté par la modification du motif des cycles ce qui entraîne un décalage vers le rouge d'environ 80 cm^{-1} par rapport au naphtalène (soit $\Delta = 21\%$). La substitution azotée de l'isoquinoléine et de la quinoléine présente moins de conséquence, bien que l'on constate que la position terminale de l'atome d'azote entraîne, en conséquence de l'effet d'inertie, un décalage vers le rouge de la bande de l'isoquinoléine.

Évolution du mode "ciseaux"

Le mode de vibration planaire de plus basse fréquence correspond à un basculement des deux cycles l'un vers l'autre (voir table 3.2). Nous identifierons ce mode par le terme "ciseaux" (♠). Dans le cas de l'azulène, la déformation de la structure moléculaire induite par cette vibration est difficile à observer. La grande différence de structure des cycles entre l'azulène et le naphtalène entraîne un déplacement significatif de 20 cm^{-1} de la bande ($\Delta = -8\%$). En ce qui concerne la quinoléine et l'isoquinoléine, la substitution par l'atome d'azote semble avoir plus d'influence sur la quinoléine où l'azote se trouve en position *ortho* (décalage vers de bleu de 15 cm^{-1}) que sur l'isoquinoléine. Cependant, le résultat obtenu sur l'isoquinoléine n'est pas concluant dans la mesure où aucune valeur de fréquence en phase gazeuse n'a pu être obtenue pour cette vibration de faible intensité.

Remarques

Nous avons également remarqué que les modes ν_{41} de la quinoléine et de l'isoquinoléine, ainsi que le mode ν_{46} du naphtalène ont des nombres d'onde très proches alors qu'il y a un déplacement très important du mode ν_{30} correspondant au même type de déformation pour l'azulène.

Dans la plupart des cas, les intensités calculées des modes similaires sont équivalentes pour le naphtalène et ses dérivés. Cependant, il convient de remarquer l'exception des modes ν_{44} et ν_{45} de la quinoléine et de l'isoquinoléine, pour lesquels les intensités relatives sont inversées.

Tous les modes IRL de type *a* et *c* présentent des bandes chaudes plus ou moins évidentes (voir par exemple le mode "chaise" de l'azulène sur la figure 3.4) qui n'ont pas été étudiées au cours de ce travail.

3.2.3 Spectre d'un mélange

Un spectre expérimental d'un mélange de naphtalène, d'azulène, de quinoléine et d'isoquinoléine a été enregistré dans les mêmes conditions que précédemment. Une pression de 11 µbar de chaque échantillon a été injectée dans la cellule d'absorption. Le spectre obtenu est présenté en figure 3.5 et comparé avec les spectres individuels de chaque molécule enregistrés à la même pression. Le spectre de l'azulène est prédominant cependant, autour de 160 et 480 cm^{-1}, il est possible de distinguer les contributions de chaque molécule. Sur la bande ν_{47} de l'azulène (autour de 483 cm^{-1}), on observe une contribution de la bande ν_{46} du naphtalène (autour de 475 cm^{-1}) provenant du dégazage des parois de la cellule, le spectre de l'azulène ayant été enregistré à la suite de celui du naphtalène.

Ce travail a donné lieu à une publication soumise à *Chemical Physics Letters*[1].

1. M. A. Martin-Drumel, O. Pirali, Y. Loquais, C. Falvo, P. Parneix & Ph. Bréchignac, "Lowest energy vibrational modes of some Naphthalene derivatives: Azulene, Quinoline, Isoquinoline; Experiment and Theory", soumis à *Chemical Physics Letters*

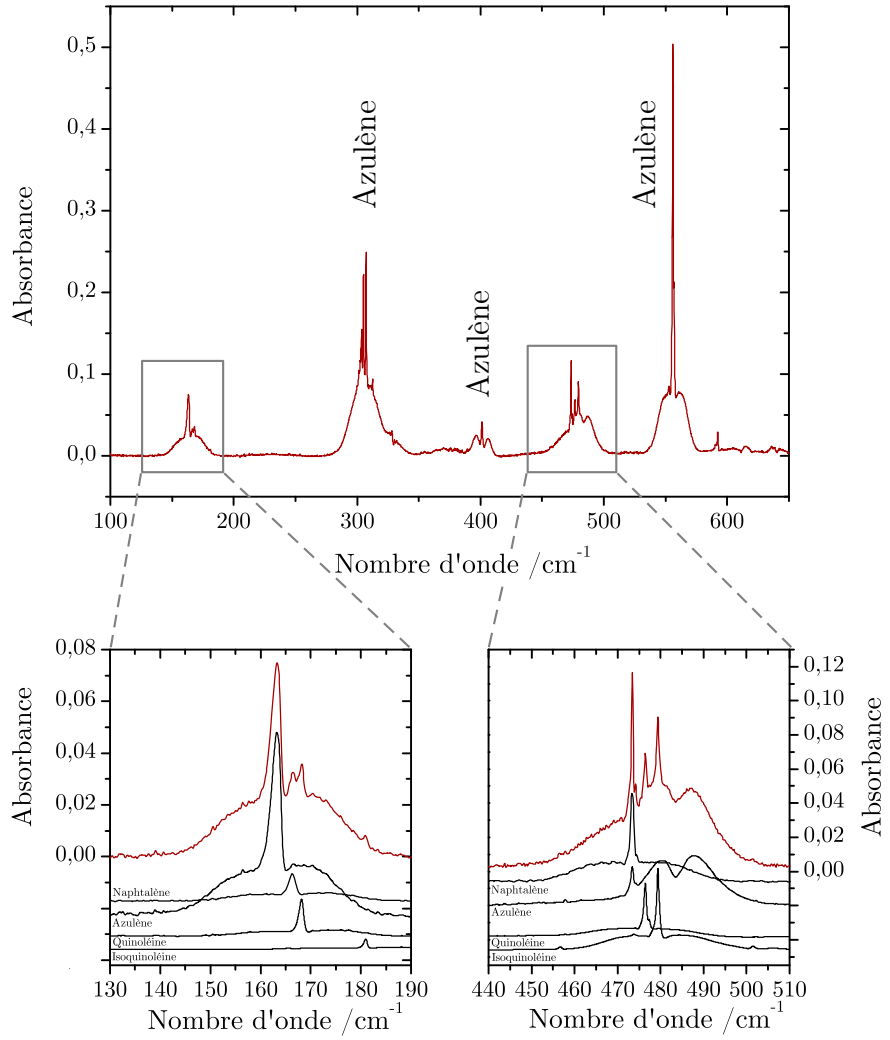


FIGURE *3.5* – *Spectre expérimental d'un mélange de naphtalène, d'azulène, de quinoléine et d'isoquinoléine enregistré avec une pression de 11 µbar de chaque échantillon. Comparaison avec les spectres individuels enregistrés à la même pression pour deux portions de spectre.*

Chapitre 4

Spectroscopie du biphényle, du diphénylméthane et du bibenzyle

Sommaire

4.1 État de l'art 118
4.1.1 Biphényle 118
4.1.2 Diphénylméthane 119
4.1.3 Bibenzyle 120
4.2 Travail expérimental et discussion 121
4.2.1 Biphényle 121
4.2.2 Diphénylméthane 126
4.2.3 Bibenzyle 128
4.3 Discussion 133

4.1 État de l'art

4.1.1 Biphényle

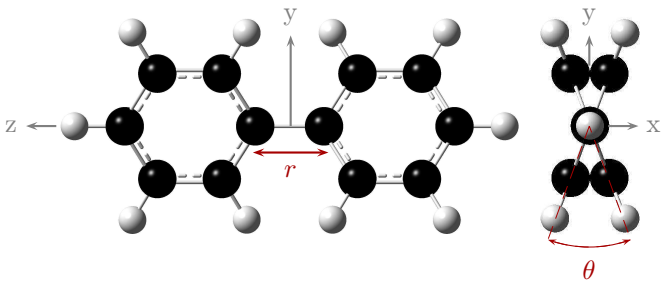


FIGURE ***4.1*** – *Représentation de la molécule de biphényle et définition des axes moléculaires. r est la longueur de la liaison C–C centrale et θ est l'angle entre les deux cycles.*

De nombreuses études spectroscopiques ont été consacrées au biphényle en raison de ses particularités conformationnelles, cette molécule aromatique étant plane en phase cristalline dans des conditions normales de température et de pression et non plane en solution et en phase gazeuse. En phase gazeuse, le biphényle a été étudié des régions THz à l'UV par technique de diffraction d'électron (BASTIANSEN 1949), par spectroscopie dans l'UV et l'IR (SUZUKI 1959 ; ZERBI et SANDRONI 1968 ; BARRETT et D. STEELE 1972 ; TAKEI et al. 1988) ainsi que par technique Raman (CARREIRA et TOWNS 1977). L'angle défini par les deux cycles a été étudié du point de vue expérimental (par technique de diffraction d'électrons, $\theta = 45 \pm 10$ °, BASTIANSEN 1949) et théorique ($\theta \sim 40 - 43$ °, SUZUKI 1959). À notre connaissance, les modes basse fréquence du biphényle ont été étudiés uniquement en phase cristalline à ce jour (HAN et al. 2004).

Spectroscopie du biphényle En phase gazeuse, le biphényle appartient au groupe ponctuel de symétrie D_2. Plusieurs orientations des axes moléculaires sont possibles et celle que nous avons choisie, en accord avec BEENKEN et LISCHKA (2005), est présentée sur la figure 4.1 : l'axe z correspond à l'axe de minimum d'inertie et l'axe x est celui de plus grande inertie. En conséquence, les modes de vibration du biphényle peuvent être classifiés comme ceci :

$$\Gamma = 15\mathrm{A} + 13\mathrm{B}_1 + 16\mathrm{B}_2 + 16\mathrm{B}_3$$

Seuls les modes de symétrie B_1, B_2 et B_3 sont actifs dans l'infrarouge.

4.1.2 Diphénylméthane

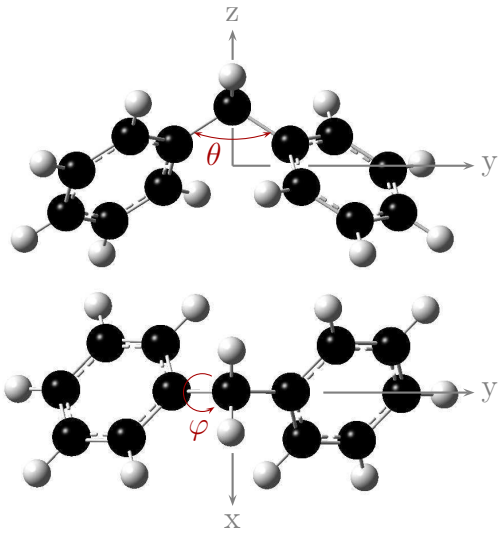


FIGURE 4.2 – *Représentation de la molécule de diphénylméthane. θ est l'angle diédral de la liaison C–CH_2–C et φ est l'angle de torsion entre le plan défini par la liaison C–CH_2–C centrale et chacun des plans des groupements phényles.*

La figure 4.2 présente la structure géométrique de la molécule de diphénylméthane caractérisée par deux angles diédraux φ et θ. θ est l'angle défini par les liaisons C–CH_2–C et φ est l'angle de torsion entre le plan de chaque groupement phényle et celui de cette liaison C–CH_2–C centrale.

Le diphénylméthane a été étudié en phase condensée par les techniques IR, Raman et UV (BARALDI et al. 1987 ; N. HUNT et MEECH 2003 ; MISHRA et al. 2005 ; COFFMAN et MCCLURE 1958). En phase gazeuse, la spectroscopie UV de cette molécule a été réalisée (PILLSBURY et al. 2008) et à notre connaissance aucune étude IR n'a été reportée à ce jour. Récemment, l'association de spectroscopies UV résolue rotationnellement et TF dans la gamme des micro-ondes a fourni des valeurs précises sur les constantes rotationnelles de la molécule (STEARNS et al. 2008). La détermination des angles dihédraux caractérisant la molécule a notamment été le sujet de nombreuses études théoriques ($\theta =\sim 114$ ° et $\varphi =\sim 57$ °, STEARNS et al. 2008).

Spectroscopie du diphénylméthane Le diphénylméthane appartient au groupe ponctuel de symétrie C_2 et possède 69 modes normaux de vibration actifs dans l'IR :

$$\Gamma = 35\mathrm{A} + 34\mathrm{B}$$

4.1.3 Bibenzyle

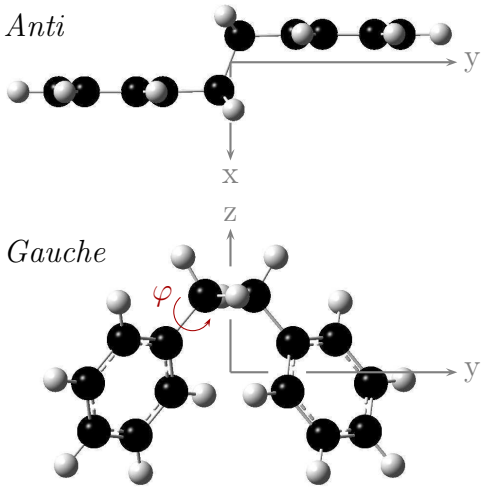


FIGURE *4.3* – *Géométrie de la molécule de bibenzyle dans ses conformations anti et gauche. Les deux groupements phényles appartiennent à deux plans parallèles pour le conformère anti. Dans le cas du conformère gauche, φ est l'angle de torsion entre les plans définis par chacun des groupes phényles et celui défini par la liaison C–CH_2–CH_2 centrale.*

Depuis des années, la conformation la plus stable du bibenzyle (1,2-diphényléthane ou dibenzyl) a été l'objet de nombreuses interrogations auxquelles les travaux théoriques n'ont pas pu apporter de réponse concluante (KURITA et IVANOV 2000 ; IVANOV 1997). Il a été montré que la molécule se trouve sous sa forme *anti* (pour anti-périplanaire, voir figure 4.4) dans le cristal (HORN et al. 2004 ; MATHUR et WEIR 1972). En phase liquide, les deux conformations *anti* et *gauche* (synclinale) sont présentes (NORTH et al. 1974). Une seule étude a été dédiée au bibenzyle en phase gazeuse : SHEN (1998) a montré par la technique de diffraction d'électrons que la molécule était présente majoritairement dans sa conformation *anti* bien que le fait qu'une certaine proportion de molécules se trouvent en conformation *gauche* n'ait pu être exclu. À ce jour, aucun résultat structural définitif n'a été publié sur le conformère *gauche* supposé appartenir au groupe ponctuel de symétrie C_2 (HORN et al. 2004).

Spectroscopie du bibenzyle La molécule de bibenzyle appartient au groupe ponctuel de symétrie C_{2h} dans sa conformation *anti* et au groupe C_2 dans sa conformation *gauche*. Pour ces deux conformations, les 78 modes normaux de vibration

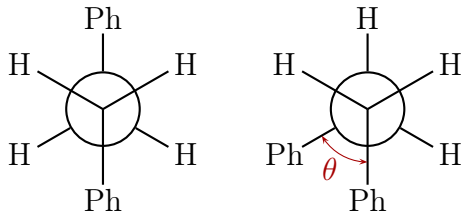


FIGURE 4.4 – *Projection de Newman des deux conformères les plus stables du bibenzyle. θ est l'angle entre les deux groupements phényles (Ph) en conformation gauche.*

de la molécule peuvent être classifiés comme suit :

$$\Gamma_{anti} = 22A_g + 18A_u + 17B_g + 21B_u \quad \text{(II.4.1)}$$

$$\Gamma_{gauche} = 40A + 38B \quad \text{(II.4.2)}$$

Pour la conformation *anti*, seuls les modes de symétrie A_u et B_u sont actifs dans l'infrarouge.

4.2 Travail expérimental et discussion

4.2.1 Biphényle

Le spectre expérimental obtenue dans l'IRL pour le biphényle en phase gazeuse est présenté sur la figure 4.5. Dans cette partie, puisque que nous nous éloignons des molécules aromatiques pour lesquelles la pertinence des calculs DFT avec la fonctionnelles B97-1 a été démontrée, nous avons tout d'abord testé différentes méthodes de calculs sur le biphényle afin de déterminer la meilleure association *méthode/base* pour l'étude du diphénylméthane et du bibenzyle.

Comparaison de plusieurs associations *méthode/base*

La géométrie de la molécule a été optimisée avec quatre combinaisons *méthode/base* : B3LYP/6-311G(d,p), B97-1/6-311G(d,p), B97-1/cc-pVTZ, MP2/cc-pVTZ. Des bases plus petites que 6-311G(d,p) ont également été utilisées mais les résultats obtenus étaient de moins bonne qualité et ne sont donc pas présentés. La table 4.1 présente les résultats obtenus pour l'angle θ entre les deux cycles et la

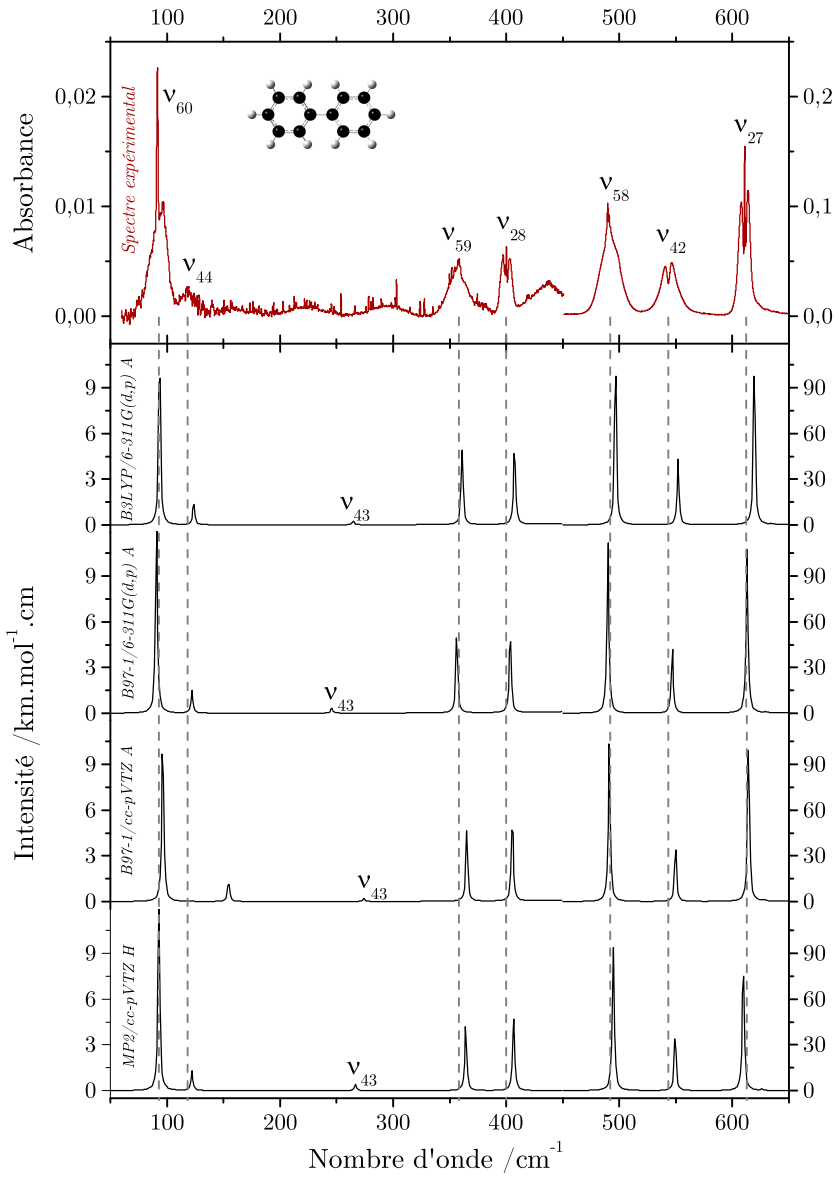


FIGURE 4.5 – *Spectre d'absorption dans l'IRL du biphényle (en rouge) et comparaison avec les calculs théoriques (en noir). En-dessous de 450 cm^{-1}, un facteur 10 a été appliqué sur l'échelle d'intensité. Les lettres H et A réfèrent respectivement aux calculs harmonique et anharmonique.*

longueur r de la liaison centrale. Les différents résultats sont relativement proches les uns des autres ainsi que des valeurs données dans la littérature (Bastiansen 1949 ; Suzuki 1959).

	r/Å	θ/°
B3LYP/6-311G(d,p)	1,48	40,42
B97-1/6-311G(d,p)	1,49	40,12
B97-1/cc-pVTZ	1,49	38,61
MP2/cc-pVTZ	1,47	39,87
Bastiansen (1949)		45 ± 10
Suzuki (1959)		$40 - 43$

Table *4.1* – *Paramètres géométriques optimisés du biphényle pour différentes association méthode/base, et comparaison avec la littérature.*

À partir de ces géométries optimisées, les fréquences des modes de vibration ont été obtenues. Pour les méthodes DFT, il a été possible d'effectuer des calculs de fréquences anharmoniques à la différence du calcul MP2 pour lequel seules les fréquences harmoniques ont été déterminées en raison du coût en temps de calcul. Les résultats obtenus sont comparés avec les valeurs expérimentales sur la figure 4.5 et en table 4.2.

À l'exception des modes ν_{57}, ν_{41} et ν_{43} d'intensité trop faible pour être observés, tous les modes basse fréquence attendus du biphényle ont pu être attribués. On remarque notamment que l'attribution du mode ν_{27}, dont le nombre d'onde calculé est très proche de celui du mode ν_{57}, a pu se faire de manière non ambiguë car ce dernier mode a une intensité prédite très faible.

Méthodes DFT Nous avons tout d'abord comparé les fonctionnelles B3LYP et B97-1 pour la base 6-311G(d,p). Les temps CPU sont comparables pour les deux calculs qui donnent des fréquences harmoniques et anharmoniques en très bon accord avec le spectre expérimental. Les meilleurs résultats sont cependant obtenus avec la fonctionnelle B97-1 qui semble donc adaptée aux calculs sur des molécules de type biphényle.

Un calcul anharmonique a été réalisé avec cette fonctionnelle et une base plus étendue, cc-pVTZ. Les résultats sont de nouveau en très bon accord avec le spectre expérimental mis à part pour le mode ν_{44} pour lequel le nombre d'onde calculé est éloigné de la valeur expérimentale. Cette méthode très couteuse en temps CPU et

Sym.	Exp.	B3LYP/6-311G(d,p)				B97-1/6-311G(d,p)				B97-1/cc-pVTZ				MP2/cc-pVTZ			Attrib.
		H	A	δ	I	H	A	δ	I	H	A	δ	I	H	δ^b	I	
	/cm^{-1}	/cm^{-1}	/cm^{-1}	/%	[a]	/cm^{-1}	/cm^{-1}	/%	[a]	/cm^{-1}	/cm^{-1}	/%	[a]	/cm^{-1}	/%	*	
A		65	61		0	67	34		0	67	66		0	70		0	ν_{15}
B3	92	95	94	1,7	0,85	94	91	-1,3	0,92	94	96	4,8	0,81	93	1,1	0,89	ν_{60}
B2	118	126	124	3,9	0,11	125	122	2,6	0,11	126	155	29,9	0,10	122	2,5	0,09	ν_{44}
B2		268	265		0,02	267	246		0,03	266	274		0,01	267		0,03	ν_{43}
A		313	309		0	311	305		0	311	323		0	311		0	ν_{14}
B3	358	368	361	0,8	0,35	366	356	-0,5	0,38	369	365	2,0	0,34	364	1,7	0,32	ν_{59}
B1	401	414	407	1,6	0,39	410	404	0,6	0,39	412	405	1,1	0,41	407	1,5	0,39	ν_{28}
A		420	413		0	417	402		0	419	412		0	414		0	ν_{13}
B3	490	503	497	1,4	7,91	499	490	0,0	8,12	498	491	0,2	7,50	495	1,0	7,50	ν_{58}
B2	544	559	552	1,5	3,11	555	547	0,5	3,16	557	550	1,0	2,68	549	0,9	2,76	ν_{42}
B1	611	626	619	1,4	7,66	620	613	0,3	7,78	619	614	0,5	7,59	610	-0,2	6,28	ν_{27}
B3		629	622		0,01	623	616		0	623	616		0	614		0,01	ν_{57}
B2		641	634		0,02	635	629		0,03	636	629		0,06	626		0,06	ν_{41}
CPU[c] /h		2	453			2	456			14	3532			3006			

[a] L'intensité I est exprimée en km.mol^{-1}
[b] Calculé pour les fréquences harmoniques
[c] Temps de calcul CPU

Table 4.2 – *Modes de vibration basse fréquence du biphényle déterminés expérimentalement et comparaison avec les différents calculs de fréquences harmoniques (H) et anharmoniques (A) réalisés.*

qui ne donne pas de meilleur résultat que l'association B97-1/6-311G(d,p) ne sera plus utilisée par la suite.

Méthode MP2 Le calcul de fréquences harmoniques avec la méthode MP2/cc-pVTZ est très couteux en temps CPU mais donne de très bons résultats en comparaison du spectre expérimental dans l'IRL. Cependant, les modes de vibration de plus haute fréquence sont mal prédits et il serait donc intéressant d'obtenir les fréquences anharmoniques avec cette association *méthode/base*, ce qui n'a pas été possible au cours de ce travail en raison du coût d'un tel calcul. De plus, il a été impossible d'appliquer un facteur de correction anharmonique aux fréquences harmoniques comme on le trouve souvent dans la littérature (Talbi et Chandler 2012). Cette méthode, qui semble convenir dans le MIR n'est plus applicable dans l'IRL. Il apparaît en effet que les modes basse fréquence sont beaucoup moins affectés par l'anharmonicité de la surface d'énergie potentielle que les modes à plus haute fréquence. La figure 4.6 présente la déviation du calcul de fréquences harmoniques dans le cas du biphényle. On constate qu'en-dessous de 1000 cm^{-1} les nombres d'onde harmoniques calculés sont très proches des valeur expérimentales et qu'il n'est pas possible de faire une régression linéaire afin d'obtenir un unique facteur de correction pour toute la gamme de l'infrarouge.

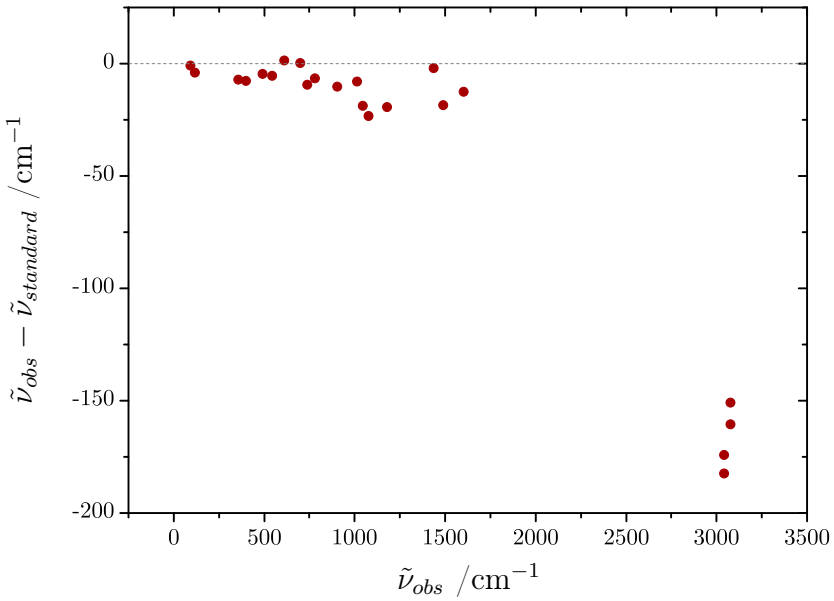


Figure 4.6 – *Deviation du calcul de fréquences harmoniques par rapport aux valeurs expérimentale (MP2/cc-pVTZ).*

Nous avons également effectué un calcul avec la méthode MP2/6-311G(d,p) qui a été proposée comme étant la meilleure pour l'optimisation de géométrie du naphtalène (Baba et al. 2011). Dans notre cas, ce calcul a donné des fréquences harmoniques en désaccord avec le spectre expérimental. En conséquence, cette méthode n'a plus été utilisée par la suite.

Choix d'une association *méthode/base*

Les calculs théoriques ont donné des résultats majoritairement en bon accord avec le spectre expérimental du biphényle. Cependant, les fréquences obtenues avec la méthode B97-1/6-311G(d,p) présentent le meilleur accord avec les valeurs expérimentales, pour un temps de calcul raisonnable. En conséquence, il a été décidé d'utiliser cette association *méthode/base* sur les molécules dérivées du biphényle.

Remarque : mode ν_{15} du biphényle Ce mode est le mode de vibration de plus basse fréquence du biphényle. Il correspond à la rotation des groupements phényles autour de la liaison C–C centrale. Les différents calculs anharmoniques donnent des nombres d'onde associés à ce mode relativement différents : 61 cm^{-1} pour B3LYP/6-311G(d,p) et 34 cm^{-1} pour B97-1/6-311G(d,p). Comme ce mode est IR inactif, il n'a pas été possible de déterminer quelle méthode reproduit le mieux cette vibration.

4.2.2 Diphénylméthane

Le spectre IRL du diphénylméthane enregistré au cours de ce travail est présenté sur la figure 4.7. En-dessous de 400 cm^{-1}, un facteur 10 a été appliqué à l'échelle en intensité par rapport à la partie supérieure du spectre. La table 4.3 présente les angles diédraux obtenus pour la conformation à l'équilibre par calcul DFT B97-1/6-311G(d,p). Ces valeurs sont en très bon accord avec les angles obtenus par Stearns et al. (2008) nous rendant confiants dans la qualité de la surface d'énergie potentielle obtenue avec notre calcul.

Les fréquences harmoniques et anharmoniques du diphénylméthane ont été calculées avec la méthode B97-1/6-311G(d,p). Le spectre simulé (figure 4.7) reproduit bien le spectre expérimental enregistré au cours de ce travail et permet l'attribution des modes de vibration dans l'IRL. Les modes vibrationnels de faible intensité calculée n'ont pas pu être observés expérimentalement (voir table 4.4). Le mode

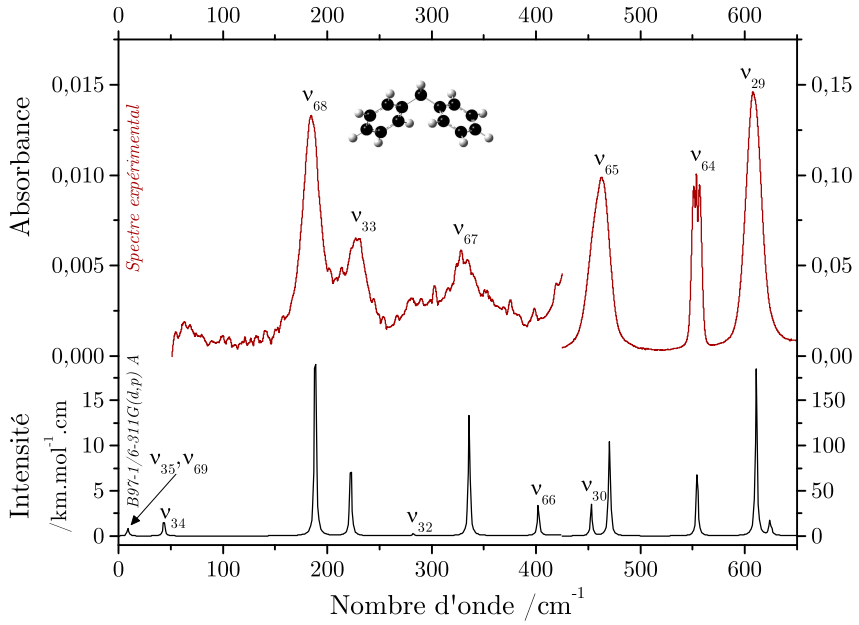


FIGURE 4.7 – *Spectre d'absorption dans l'IRL du diphénylméthane (en rouge) et comparaison avec le calcul de fréquences anharmoniques B97-1/6-311G(d,p) (en noir). En-dessous de 400 cm^{-1}, un facteur 10 a été appliqué à l'échelle en intensité par rapport à la partie supérieure du spectre.*

ν_{30} dont l'intensité prédite aurait dû permettre une observation expérimentale, n'a pas pu être attribué en raison de sa proximité avec le mode ν_{65}. On remarque cependant la contribution de ce mode dans l'enveloppe de ν_{65} (épaulement). La table 4.4 présente les nombres d'onde expérimentaux et calculés des modes de vibration du diphénylméthane. La très faible dispersion des valeurs de δ illustre la qualité du calcul anharmonique.

	CE TRAVAIL	REF [1]
$\theta/°$	114	114
$\varphi/°$	51	57

[1] STEARNS et al. (2008)

TABLE 4.3 – *Angles diédraux calculés pour le diphénylméthane et comparaison avec les valeurs calculées dans la littérature.*

Sym.	Exp.	B97-1/6-311G(d,p)				Attrib.
		H	A	δ	I	
	/cm^{-1}	/cm^{-1}	/cm^{-1}	/%	/km.mol^{-1}	
B		18	9		0,06	ν_{69}
A		21	9		0,01	ν_{35}
A		64	43		0,13	ν_{34}
B	185	192	189	1,9	1,70	ν_{68}
A	229	224	223	-2,8	0,63	ν_{33}
A		287	282		0,02	ν_{32}
B	330	337	336	1,8	0,96	ν_{67}
B		411	402		0,24	ν_{66}
A		412	404		0,01	ν_{31}
A		459	453		2,50	ν_{30}
B	463	477	470	1,6	8,25	ν_{65}
B	554	560	554	0,1	5,29	ν_{64}
A	608	619	611	0,5	13,48	ν_{29}
A		630	624		1,13	ν_{28}
B		632	626		0,36	ν_{63}
CPU /h		3	655			

TABLE *4.4* – *Modes normaux de vibration dans l'IRL du diphénylméthane. Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées au niveau harmonique (H) et anharmonique (A).*

4.2.3 Bibenzyle

Nous avons optimisé les géométries des deux conformères du bibenzyle avec la méthode B97-1/6-311G(d,p). Les paramètres géométriques obtenus sont présentés en table 4.5. Nous avons ensuite calculé les fréquences harmoniques et anharmoniques pour le bibenzyle *anti* et *gauche* à l'aide de la même association *méthode/base*. Les nombres d'onde obtenus pour les modes IRL sont présentés en table 4.6.

	B97-1/6-311G(d,p)	
	Anti	*Gauche*
r/Å	1,55	1,56
θ/°	180	67,1
φ/°	90	84,4

TABLE *4.5* – *Paramètres géométriques calculés du bibenzyle.*

Remarque : fréquence négative Dans le cas de la conformation *anti*, nous obtenons une fréquence négative pour le mode de vibration ν_{40}. Cette vibration

	Sym.	Exp.	B97-1/6-311G(d,p)				Attrib.
			H	A	δ^a	I	
		/cm^{-1}	/cm^{-1}	/cm^{-1}	/%	/km.mol^{-1}	
gauche	A		29	38		0	ν_{40}
	A		47	105		0,01	ν_{39}
	B		28	108		0,10	ν_{78}
	B	121	122	117	-3,7	1,20	ν_{77}
	A		119	117		0,03	ν_{38}
	A		228	232		0,31	ν_{37}
	B		323	327		0,43	ν_{76}
	B		362	360		0,05	ν_{75}
	A		367	370		0,11	ν_{36}
	B		411	412		0,05	ν_{74}
	A		412	417		0,01	ν_{35}
	A		483	477		0,40	ν_{34}
	B	503	511	507	0,7	13,09	ν_{73}
	A		543	540		2,81	ν_{33}
	B	581	587	586	0,9	16,96	ν_{72}
	B		631	626		0,23	ν_{71}
	A		631	627		0,04	ν_{32}
	CPU /h		3	1186			
anti	Au		21	$\star$		0	ν_{40}
	Au		35	15		0,01	ν_{39}
	Bg		54	30		0	ν_{57}
	Bu		61	54		0,16	ν_{78}
	Ag		119	109		0	ν_{22}
	Ag		235	230		0	ν_{21}
	Bu		290	285		1,86	ν_{77}
	Bg		313	312		0	ν_{56}
	Au		369	370		0,21	ν_{38}
	Bg		411	403		0	ν_{55}
	Au		412	403		0	ν_{37}
	Ag		478	468		0	ν_{20}
	Bu		532	522		3,34	ν_{75}
	Bu	520	529	524	1,7	30,51	ν_{76}
	Ag		621	612		0	ν_{19}
	Bg		631	624		0	ν_{54}
	Au		633	626		0,03	ν_{36}
	CPU /h		3	1041			

[a] δ est déterminé avec le nombre d'onde calculé au niveau anharmonique pour le conformère *gauche* et harmonique pour le conformère *anti*
$\star$ Mode à fréquence anharmonique négative

Table *4.6* – *Modes de vibration IRL du bibenzyle dans ses conformations gauche et anti.*

correspond à la rotation des deux groupements phényles autour de la liaison C–CH_2, et la déformation associée est présentée en figure 4.8. Divers tests effectués afin d'améliorer le calcul de fréquences anharmoniques du bibenzyle *anti*, comme l'augmentation de la taille des intégrales ou des calculs avec la méthode B3LYP/6-311G(d,p), ont donné les mêmes résultats. Bien que le reste des fréquences anharmoniques calculées soit en accord avec les fréquences harmoniques, nous avons dans la suite comparé le spectre expérimental dans l'IRL avec les résultats du calcul harmonique. Cependant, l'obtention d'une fréquence négative remet en cause la qualité de la géométrie obtenue. Des calculs avec la méthode MP2 sont actuellement en cours.

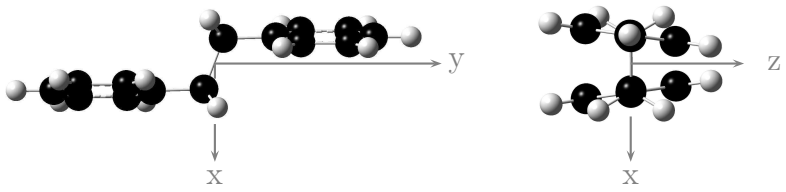


FIGURE 4.8 – *Déformation associée au mode de vibration ν_{40} du bibenzyle en conformation anti.*

Nous avons enregistré deux spectres expérimentaux du bibenzyle, l'un dans l'IRL et l'autre dans le MIR (figure 4.9) et nous avons pu comparer les spectres obtenus avec les calculs théoriques. Dans le MIR, nous avons comparé le spectre expérimental avec les valeurs du calcul anharmonique pour le conformère *anti* afin que les vibrations C–C et C–H soient bien reproduites (malgré le fait que ce calcul ait donné une fréquence négative). On constate que les modes vibrationnels des deux conformations sont trop proches pour permettre une attribution sélective d'un des conformères (figure 4.9). On remarque cependant une bande d'absorption à 1345 cm^{-1} qui semble être spécifique au conformère *gauche* (mode ν_{12}).

Dans l'IRL en revanche, les spectres calculés des conformations *gauche* et *anti* sont très différents et les bandes observées expérimentalement peuvent être attribuées à l'un ou l'autre des deux conformères (figure 4.9). Trois bandes du conformère *gauche* sont visibles sur le spectre expérimental, attestant de sa présence en phase gaz ce qui auparavant n'avait pas été possible par SHEN (1998). On remarque cependant que la bande expérimentale à 520 cm^{-1} ne peut pas être attribuée au conformère gauche (décalage en position et variation d'intensité trop importante).

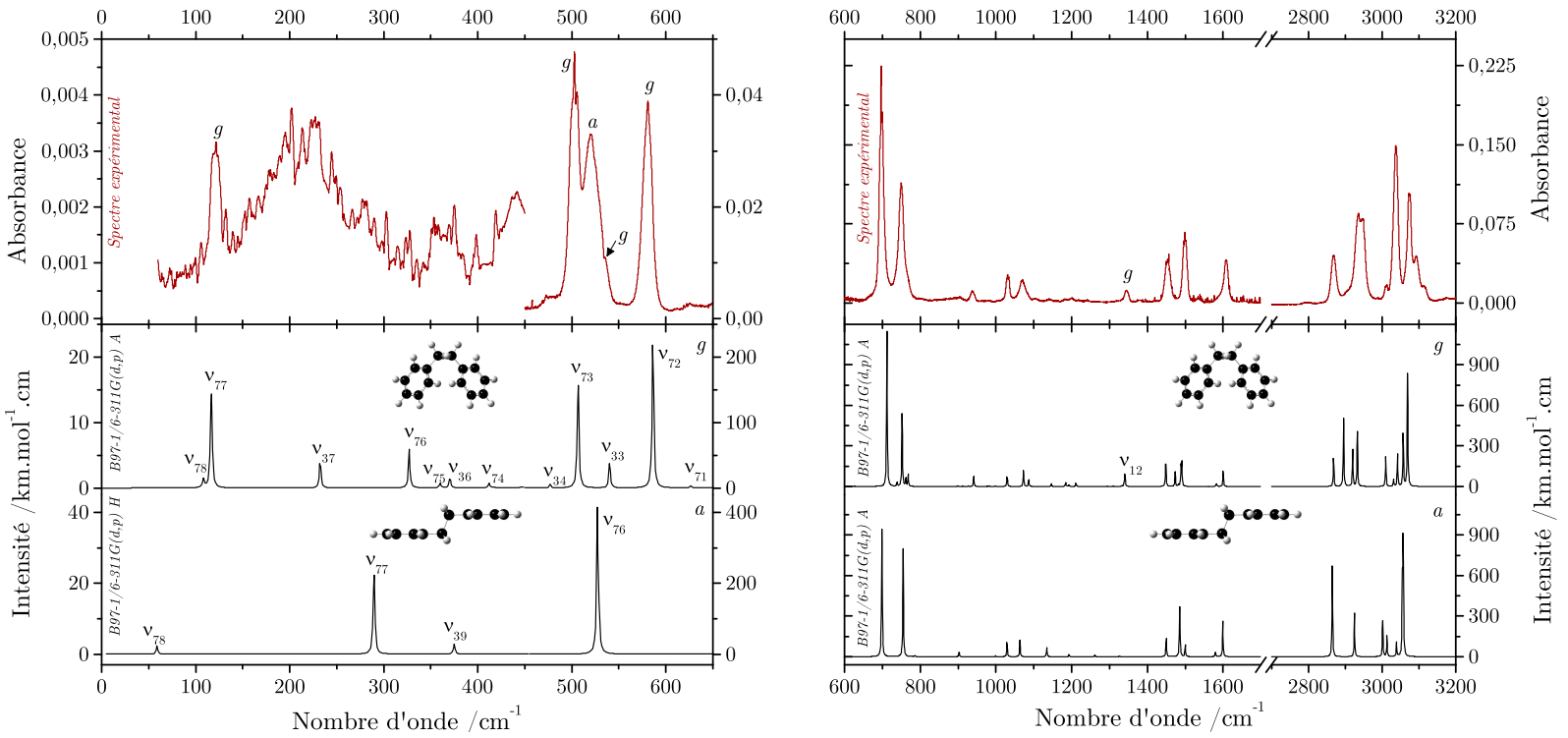


Figure *4.9* – *Spectres d'absorption (en rouge) dans l'IRL (à gauche) et le MIR (à droite) du bibenzyle et comparaison avec le calcul de fréquences B97-1/6-311G(d,p) (en noir) pour les conformations gauche (g, calcul anharmonique) et anti (a, calcul harmonique). Dans l'IRL, un facteur 10 a été appliqué à l'échelle d'intensité en-dessous de 450 cm^{-1}.*

La signature de ce mode ν_{33} est de plus visible dans l'épaulement de la bande à 520 cm^{-1}. Cette bande restante pourrait correspondre au mode ν_{76} du conformère *gauche*, bien qu'il soit difficile de faire une attribution définitive à partir de l'observation d'un seul mode de vibration. En-dessous de 450 cm^{-1}, la très faible absorbance n'a pas permis d'observer le second mode basse fréquence intense (ν_{77}) du conformère *anti* ce qui aurait attesté de la présence de ce conformère en phase gaz. La signature relativement intense autour de 200 cm^{-1} pourrait correspondre à la superposition des différents modes de vibration des deux conformères dans la gamme 200 – 350 cm^{-1}, en particulier du mode ν_{40} du conformère *anti* associé au mouvement de large amplitude amplitude de rotation des groupement phényles.

Ainsi, nous arrivons à la conclusion inverse de SHEN (1998) : nous avons montré l'existence de la conformation *gauche* du bibenzyle en phase gaz, et nous supposons qu'une fraction du bibenzyle se trouve en conformation *anti*. La table 4.6 présente les valeurs des nombres d'onde des modes normaux de vibration du bibenzyle dans ses deux conformations, et la comparaison avec les valeurs expérimentales.

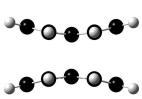
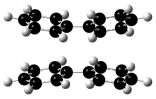
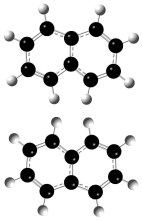
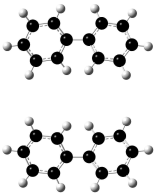
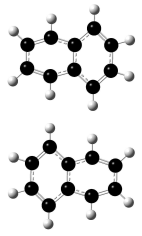
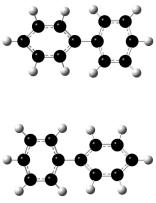
Estimation de l'abondance relative des deux conformères En nous basant sur les absorbances des bandes à 520 et 581 cm^{-1}, choisies car ne présentant pas de profil rotationnel (à la différence de la bande à 503 cm^{-1}) et sur l'intensité calculée du mode associé, nous avons pu estimer un ratio d'environ 2/1 entre les conformères *gauche* et *anti* soit 66 % de conformère *gauche* et 33% de conformère *anti* environ. Ces calculs préliminaires seront de nouveau effectués lorsque nous aurons obtenus les résultats du calcul MP2, en espérant que cette méthode décrive mieux la géométrie de ces molécules.

4.3 Discussion

Comparaison des spectres expérimentaux Les spectres IRL du biphényle, du diphénylméthane et du bibenzyle présentent trois bandes d'absorption intenses entre 450 et 650 cm^{-1}. Cependant, en-dessous de 450 cm^{-1}, la position et l'intensité des différents modes de vibration est relativement différente et peut permettre une distinction entre les trois molécules.

Évolution des modes basse fréquence Nous proposons de comparer l'évolution du spectre IRL du biphényle par rapport au naphtalène. La table 4.7 présente les déformations associées aux modes de vibration "papillon" et "ciseaux" (vus au chapitre 3) et au mode d'élongation asymétrique des cycles phényles. On constate que l'ajout d'une liaison C – C entre les cycles phényles entraîne une baisse significative des nombres d'onde associés aux modes "papillon" et "ciseaux", conséquence de la diminution de la rigidité de la molécule de biphényle par diminution du nombre d'orbitales π liantes. Par contre, les nombres d'onde associés à la déformation asymétrique des deux cycles phényles sont très proches car elles correspondent aux déformations du squelette carboné strictement semblable pour les deux molécules.

Compte-tenu des modifications géométriques importantes pour le diphénylméthane et le bibenzyle, il est généralement difficile d'isoler des déformations particulières de la structure des molécules. Nous avons pu néanmoins identifier les modes de type "papillon" pour ces deux molécules (respectivement ν_{34} et ν_{39}). Le mode "papillon" n'a pas pu être observé expérimentalement pour le diphénylméthane et le bibenzyle. Le nombre d'onde calculé de ce mode est de 43 cm^{-1} (B97-1/6-311G(d,p) anharmonique) pour le diphénylméthane, 105 cm^{-1} (B97-1/6-311G(d,p) anharmonique) pour le bibenzyle en conformation *gauche* et 54 cm^{-1} (B97-1/6-311G(d,p) harmonique, mode IR inactif) en conformation *anti*. On constate donc la grande variabilité de ce mode observé à 166 cm^{-1} et 92 cm^{-1} pour le naphtalène et le biphényle.

	Naphthalène [1]	**Biphényle**
	Papillon	
		
ν	166 cm^{-1}	92 cm^{-1}
Δ		-45 %
	Ciseaux	
		
ν	359 cm^{-1}	118 cm^{-1}
Δ		-67 %
	Élongation asymétrique	
		
ν	620 cm^{-1}	611 cm^{-1}
Δ		-1 %

[1] Pirali et al. (2009)

Table 4.7 – *Évolution de trois modes de vibration basse fréquence entre le naphtalène et le biphényle.*

Chapitre 5

Spectroscopie des 2-, 3- et 4-phénylt oluène

Sommaire

5.1 2-phénylt oluène 137
5.2 3-phénylt oluène 139
5.3 4-phénylt oluène 140
5.4 Discussion 142

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés aux 2-, 3- et 4-phényltoluène pour lesquels le groupement $-CH_3$ se trouve respectivement en position *ortho*, *méta* et *para* (voir figure 5.1). Ces molécules appartiennent au groupe ponctuel de symétrie C_1 et possèdent 69 modes normaux de vibration.

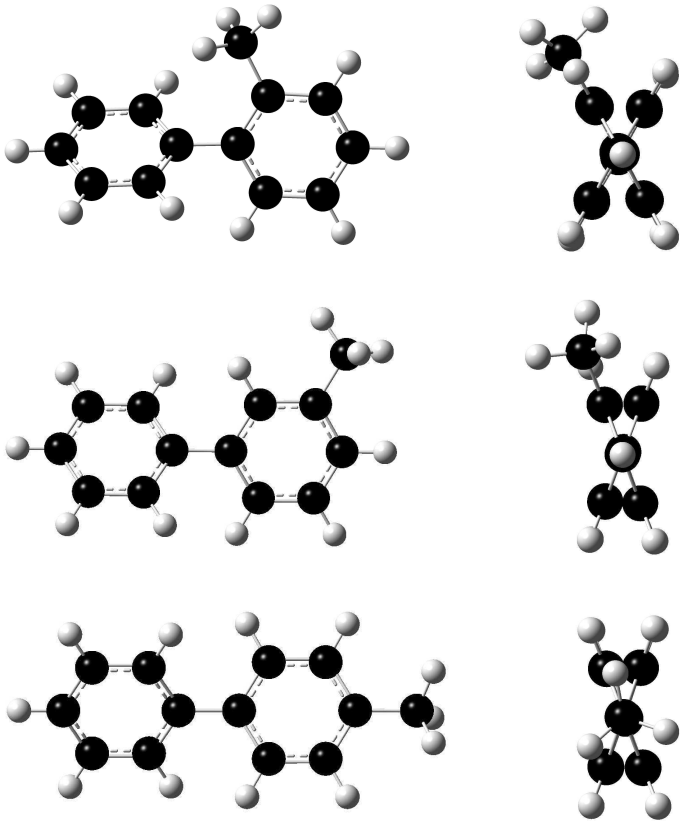


FIGURE 5.1 – *Représentation des molécules de 2-, 3- et 4-phényltoluène (du haut vers le bas).*

Étant donné les résultats obtenus avec la méthode B97-1/6-311G(d,p) sur le biphényle, nous avons choisi de l'appliquer de nouveau sur les 2-, 3- et 4-phényltoluène. Dans ce cas, les calculs DFT reproduisent très mal la rotation du groupe $-CH_3$ (les barrières à la rotation des groupements $-CH_3$ étant souvent très faibles). La fréquence anharmonique de ce mode est systématiquement négative alors que la valeur harmonique est positive mais ne correspond pas à une bande observée expérimentalement. Des calculs avec la fonctionnelle B3LYP ont donné les mêmes résultats et montrent que la méthode DFT ne permet pas de repro-

duire correctement la surface d'énergie potentielle de ces molécules contenant un groupement CH_3.

Néanmoins, les résultats obtenus pour le calcul de fréquences harmoniques par méthode DFT permettent d'attribuer les modes vibrationnels de ces molécules dans l'IRL. Nous avons arbitrairement décidé d'attribuer la valeur ν_{69} (mode de plus basse fréquence) au mode associé à la rotation du CH_3. Toutes les valeurs de δ sont calculées pour le calcul harmonique dans cette partie, bien que les résultats des calculs anharmoniques soient indiqués dans les tables.

5.1 2-phényltoluène

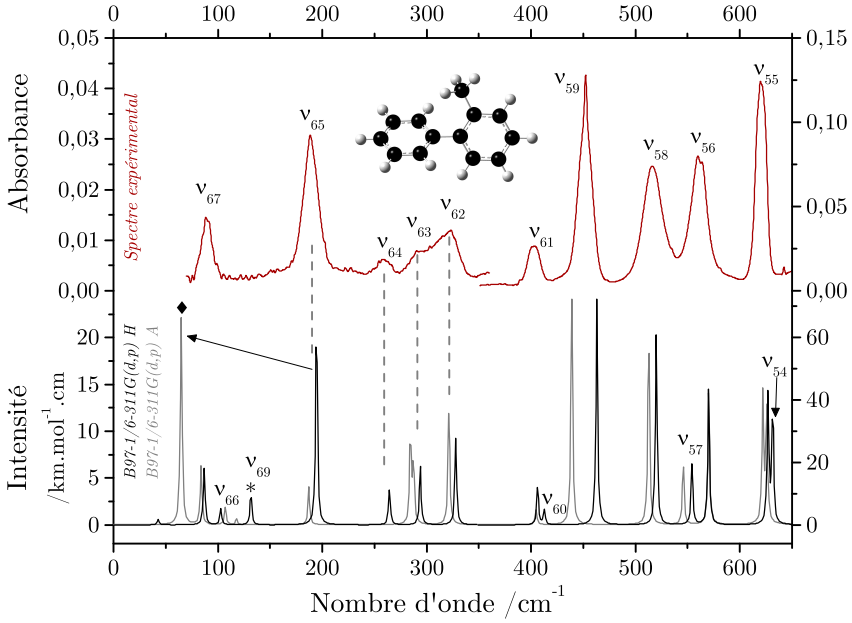


FIGURE 5.2 – *Spectre d'absorption dans l'IRL du 2-phényltoluène (en rouge) et comparaison avec les calculs de fréquences harmoniques (en noir) et anharmoniques (en gris). Mise en évidence du problème de calcul de fréquences anharmoniques par méthode DFT : le mode ν_{65} (représenté par le symbole ⧫) est mal prédit par le calcul anharmonique.*

La figure 5.2 présente le spectre IRL expérimental du 2-phényltoluène et les simulations obtenues par calcul DFT harmonique (en noir) et anharmonique (en gris) avec la méthode B97-1/6-311G(d,p). On constate que ce calcul harmonique donne des résultats proches des valeurs expérimentales à part pour le mode calculé

à 131 cm^{-1} (mis en évidence par une étoile sur le spectre) pour lequel aucune bande expérimentale ne correspond (alors que l'intensité relative devrait permettre son observation). Ce mode correspond à la rotation du groupement $-CH_3$ et sa fréquence anharmonique calculée est négative. De plus, pour le calcul anharmonique sur le 2-phényltoluène, tous les modes de vibration impliquant le déplacement du groupement CH_3 hors du plan du phényle auquel il est associé sont mal reproduits (voir par exemple le mode identifié par le symbole ♦ sur la figure 5.2). Les résultats du calcul harmonique ont permis l'attribution des modes de vibration basse fréquence de la molécule, à l'exception des modes ν_{57} et ν_{66} (probablement présents dans l'enveloppe des modes ν_{56} et ν_{67}), ainsi que du mode ν_{69} dont le nombre d'onde de vibration est probablement inférieur à 50 cm^{-1}. La table 5.1 regroupe les nombres d'onde observés expérimentalement et la comparaison avec les calculs théoriques. Dans le cas des modes ν_{61} et ν_{62}, ainsi que des modes ν_{54} et ν_{55}, de nombre d'onde calculé très proche, nous avons choisi d'attribuer la valeur observée expérimentalement au mode le plus intense.

	Exp.	**B97-1/6-311G(d,p)**				**Attrib.**
		H	δ	A	I	
	/cm^{-1}	/cm^{-1}	/%	/cm^{-1}	/km.mol^{-1}	
2-PHÉNYLTOLUÈNE		131		⋆	0,25	ν_{69}
		43		118	0,05	ν_{68}
	90	87	-3,5	84	0,45	ν_{67}
		103		107	0,14	ν_{66}
	189	194	2,9	65	1,64	ν_{65}
	259	264	2,1	187	0,30	ν_{64}
	290	294	1,3	287	0,46	ν_{63}
	323	328	1,5	284	0,71	ν_{62}
	403	406	0,8	321	0,91	ν_{61}
		413		405	0,38	ν_{60}
	452	463	2,4	439	5,24	ν_{59}
	517	520	0,6	513	4,42	ν_{58}
	560	554	-1,1	546	1,42	ν_{57}
		570		570	3,16	ν_{56}
	620	627	1,1	622	2,99	ν_{55}
		631		626	2,76	ν_{54}
CPU /h		4		673		

⋆ mode à fréquence anharmonique négative

TABLE *5.1* – *Modes normaux de vibration dans l'IRL du 2-phényltoluène.*

5.2 3-phényltoluène

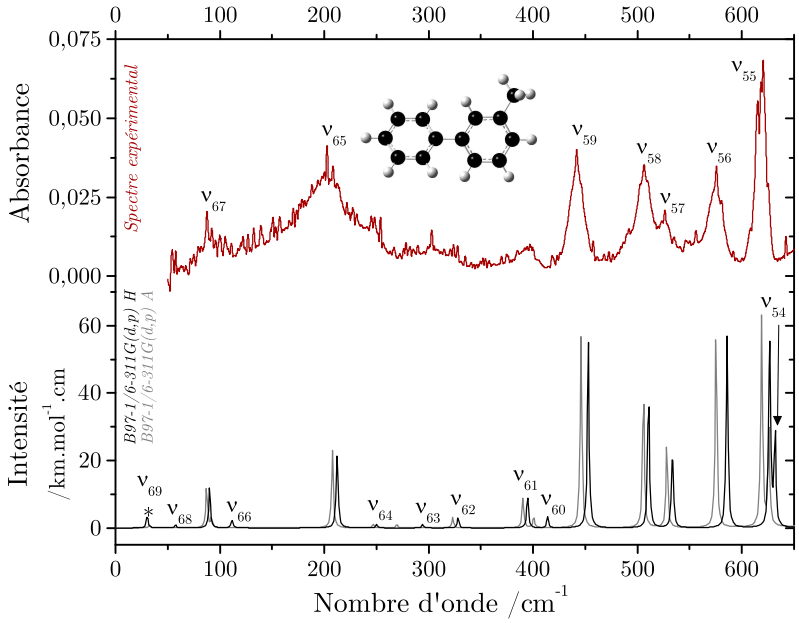


FIGURE 5.3 – *Spectre d'absorption dans l'IRL du 3-phényltoluène (en rouge) et comparaison avec les calculs DFT (harmonique, en noir, et anharmonique, en gris) permettant l'attribution des modes basse fréquence.*

La figure 5.3 présente le spectre IRL du 3-phényltoluène enregistré au cours de ce travail, et les simulations obtenues d'après les calculs de fréquences harmoniques et anharmoniques. Mis à part le mode ν_{69} à valeur anharmonique négative, on constate un bon accord entre les calculs harmoniques et anharmoniques sur cette molécule, conséquence de l'éloignement du groupement $-CH_3$ du cycle phényle auquel il n'est pas lié. La comparaison avec les calculs théoriques a permis l'attribution des modes basse fréquence du 3-phényltoluène, à l'exception de 6 modes de faible intensité. De plus, à la résolution spectrale utilisée, il n'a pas été possible d'observer indépendamment les modes ν_{55} et ν_{54}. Puisque ν_{55} était calculé comme étant le mode le plus intense, nous avons choisi d'attribuer la bande observée expérimentalement à ce mode. L'attribution des modes et la comparaison avec les valeurs théoriques sont présentées en table 5.2.

	Exp.	B97-1/6-311G(d,p)				Attrib.
		H	δ	A	I	
	/cm^{-1}	/cm^{-1}	/%	/cm^{-1}	/km.mol^{-1}	
3-PHÉNYLTOLUÈNE		30		$\star$	0,27	ν_{69}
		58		33	0,06	ν_{68}
	88	90	2,4	87	0,87	ν_{67}
		112		92	0,19	ν_{66}
	203	212	4,6	208	1,74	ν_{65}
		250		247	0,08	ν_{64}
		294		270	0,08	ν_{63}
		328		323	0,22	ν_{62}
		395		390	0,69	ν_{61}
		414		401	0,24	ν_{60}
	442	453	2,4	446	4,11	ν_{59}
	507	511	0,7	506	3,01	ν_{58}
	527	533	1,2	528	1,81	ν_{57}
	576	586	1,7	575	4,29	ν_{56}
	621	627	0,9	619	4,55	ν_{55}
		632		626	2,07	ν_{54}
	CPU /h	4		639		

$\star$ mode à fréquence anharmonique négative

TABLE *5.2* – *Modes normaux de vibration dans l'IRL du 3-phényltoluène.*

5.3 4-phényltoluène

Le figure 5.4 présente le spectre expérimental dans l'IRL du 4-phényltoluène et la comparaison avec les calculs théoriques. Comme dans la cas du 3-phényltoluène, le calcul anharmonique est en accord avec le calcul harmonique, mis à part pour le mode ν_{69}. Six modes de vibration dans l'IRL ont pu être attribués grâce à la comparaison avec le calcul théorique. On constate que la signature des modes ν_{62} et ν_{63} semble visible sur le spectre expérimental, mais compte tenu du rapport S/B limité et de la non-compensation avec la ligne de base du spectre de référence (qui entraîne une valeur d'absorbance négative) l'attribution reste ambiguë. La table 5.3 présente les nombres d'onde observés et calculés des modes basse fréquence du 4-phényltoluène.

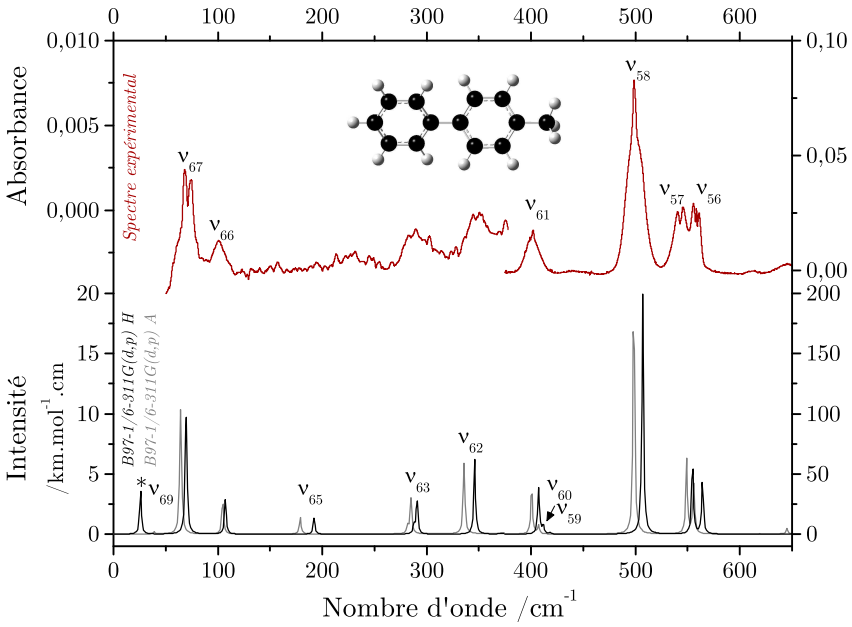


FIGURE 5.4 – *Spectre d'absorption dans l'IRL du 4-phényltoluène (en rouge) et comparaison avec les calculs réalisés avec la méthode B97-1/6-311G(d,p) aux niveaux harmonique (en noir) et anharmonique (en gris).*

	Exp.	B97-1/6-311G(d,p)				Attrib.
		H	δ	A	I	
	/cm^{-1}	/cm^{-1}	/%	/cm^{-1}	/km.mol^{-1}	
4-PHÉNYLTOLUÈNE		26		⋆	0,26	ν_{69}
		67		39	0,01	ν_{68}
	71	70	-2,0	64	0,83	ν_{67}
		107		105	0,21	ν_{66}
		192		179	0,10	ν_{65}
		288		282	0,05	ν_{64}
		291		285	0,21	ν_{63}
		346		336	0,45	ν_{62}
	402	407	1,3	401	2,88	ν_{61}
		412		407	0,52	ν_{60}
		418		401	0,07	ν_{59}
	499	507	1,6	498	14,53	ν_{58}
	543	555	2,1	549	4,48	ν_{57}
	559	564	0,9	556	3,23	ν_{56}
		628		619	0,02	ν_{55}
		653		645	0,33	ν_{54}
	CPU /h	4		630		

⋆ mode à fréquence anharmonique négative

TABLE 5.3 – *Modes normaux de vibration dans l'IRL du 4-phényltoluène.*

5.4 Discussion

Comparaison des spectres expérimentaux Les 2- et 3-phényltoluène présentent des spectres IRL relativement similaires (en position et intensité calculée). Par contre les modes de vibration sont très nettement décalés pour le 4-phényltoluène. Les trois échantillons possèdent une relativement faible pression de vapeur saturante. Après 2 h d'injection dans la cellule d'absorption, des pressions respectives de 18 µbar, 18 µbar et 19 µbar ont été obtenues. Ceci explique la faible qualité des spectres dans le domaine des basses fréquences malgré l'utilisation d'une cellule à long trajet d'absorption.

Évolution du mode "papillon" Pour ces trois molécules, le mode "papillon" est le mode de plus basse fréquence après le mode de rotation du groupement $-CH_3$. Ce mode ν_{68} n'a pas pu être observé expérimentalement et est calculé (B97-1/6-311G(d,p) harmonique) à 43 cm^{-1}, 58 cm^{-1} et 67 cm^{-1} respectivement pour le 2-, 3- et 4-phényltoluène. On constate que le nombre d'onde de ce mode pour le 4-phényltoluène est le plus proche de la valeur calculée pour la même vibration du biphényle (94 cm^{-1} dans les mêmes conditions de calcul, B97-1/6-311G(d,p) harmonique). La fréquence la plus éloignée est obtenue pour le 2-phényltoluène où le groupement méthyle est en position *ortho*. Il semblerait donc que l'encombrement stérique lié à la présence du groupement $-CH_3$ entraîne une diminution de la rigidité des molécules et une baisse du nombre d'onde associé à la vibration de type "papillon".

Chapitre 6

Conclusions et perspectives

Les spectres d'absorption dans l'IRL de l'azulène, de la quinoléine, de l'isoquinoléine, du biphényle, du diphénylméthane, du bibenzyle et des 2-, 3-, 4-phényltoluène (neuf molécules dont la structure moléculaire est proche de celle du naphtalène) ont été enregistrés pour la première fois en phase gazeuse, permettant ainsi une détermination précise des fréquences de la plupart de leurs modes de vibrations actifs dans l'IRL. Des calculs DFT ont été effectués au niveau harmonique et anharmonique afin de prédire le spectre vibrationnel de l'état électronique fondamental de ces molécules. La comparaison avec les fréquences expérimentales a permis une identification non ambiguë des modes de vibration observés. Nous avons rencontré des difficultés pour calculer les fréquences de vibration anharmoniques de molécules contenant un rotateur libre par DFT. Des calculs supplémentaires sont actuellement en cours afin d'améliorer nos résultats. L'étude comparative de plusieurs modes de vibration basse fréquence de ces molécules a mis en évidence l'influence significative de la structure moléculaire sur les spectres IRL. Grâce à ces fréquences spécifiques, il devient dorénavant possible d'optimiser les recherches des spectres IRL résolus rotationnellement dans des gammes spectrales choisies à l'aide d'instruments à plus haute résolution à la fois en laboratoire et dans l'espace.

Afin de pouvoir approfondir l'étude des molécules contenant un rotateur libre, nous envisageons de travailler sur des molécules de type naphtalène méthyle-substitué. Certaines de ces espèces présentent un moment dipolaire permanent dans l'état vibrationnel fondamental. Ainsi, une étude à très haute résolution spectrale pourrait permettre d'obtenir leur spectre de rotation pure préliminaire à une tentative de détection dans le milieu interstellaire.

Références

Abou-Zied, O. K., H. K. Sinha et R. P. Steer (1997). « S_2–S_0 spectroscopy of azulene and its 2-chloro, 2-methyl, and 1,3-dimethyl derivatives ». *J. Mol. Spectrosc.* 183, p. 42.

Albert, S., K. K. Albert, P. Lerch et M. Quack (2011). « Synchrotron-based highest resolution Fourier transform infrared spectroscopy of naphthalene (C10H8) and indole (C8H7N) and its application to astrophysical problems ». *Faraday Discuss.* 150, p. 71–99.

Allamandola, L. J., A. G. G. M. Tielens et J. R. Barker (1985). « Polycyclic aromatic-hydrocarbons and the unidentified infrared-emission bands – Auto exhaust along the milky-way ». *Astrophys. J.* 290, p. L25–L28.

— (1989). « Interstellar polycyclic aromatic-hydrocarbons – The infrared-emission bands, the excitation emission mechanism, and the astrophysical implications ». *Astrophys. J., Suppl. Ser.* 71, p. 733–775.

Asghari-Khiavi, M., J. Vongsvivut, I. Perepichka, A. Mechler, B. R. Wood, D. McNaughton et D. S. Bohle (2011). « Interaction of quinoline antimalarial drugs with ferriprotoporphyrin IX, a solid state spectroscopy study ». *J. Inorg. Biochem.* 105, p. 1662.

Baba, M., Y. Kowaka, U. Nagashima, T. Ishimoto, H. Goto et N. Nakayama (2011). « Geometrical structure of benzene and naphthalene: Ultrahigh-resolution laser spectroscopy and ab initio calculation ». *J. Chem. Phys.* 135, p. 054305.

Bailey, R. T. et E. R. Lippinco (1965). « Raman spectrum of azulene ». *J. Chem. Phys.* 42, p. 1121.

Baraldi, I., E. Gallinella et M. Scoponi (1987). « Vibrational study of molecules with a geminal diphenyl group - a reappraisal of the raman and ir-spectra of 1,1'-diphenylethene and the low-frequency spectra of benzophenone, diphenylketimine, diphenylmethane and diphenylether ». *Spectrochim. Acta, Part A* 43, p. 1045–1054.

Barrett, R. M. et D. Steele (1972). « Vibrational-spectra and dihedral angles of biphenyl and 4,4-dihalogenobiphenyls ». *J. Mol. Struct.* 11, p. 105.

Bastiansen, O. (1949). « The molecular structure of biphenyl and some of its derivatives ». *Acta Chem. Scand.* 3, p. 408–414.

Becke, A. D. (1997). « Density-functional thermochemistry .5. Systematic optimization of exchange-correlation functionals ». *J. Chem. Phys.* 107, p. 8554.

Beenken, W. J. D. et H. Lischka (2005). « Spectral broadening and diffusion by torsional motion in biphenyl ». *J. Chem. Phys.* 123.

Boersma, C., C. W. Bauschlicher Jr., A. Ricca, A. L. Mattioda, E. Peeters, A. G. G. M. Tielens et L. J. Allamandola (2011). « Polycyclic aromatic hydrocarbon far-infrared spectroscopy ». *Astrophys. J.* 729, p. 64.

Bree, A., A. J. Pal et C. Taliani (1990). « An FT-Raman and FT-IR study of the azulene single-crystal ». *Spectrochim. Acta, Part A* 46, p. 1767.

Cané, E., A. Miani et A. Trombetti (2007). « Anharmonic force fields of naphthalene-h_8 and naphthalene-d_8 ». *J. Phys. Chem. A* 111, p. 8218–8222.

Carreira, L. A. et T. G. Towns (1977). « Raman-spectra and barriers to internal-rotation – biphenyl and nitrobenzene ». *J. Mol. Struct.* 41, p. 1–9.

Chao, R. S. et R. K. Khanna (1977). « Resonance Raman-spectra and vibrational assignments of azulene-d_0 and azulene-d_8 ». *Spectrochim. Acta, Part A* 33, p. 53.

Cherchneff, I. et J. R. Barker (1989). « Infrared-emission from a polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) excited by ultraviolet-laser ». *Astrophys. J.* 341, p. L21.

Christen, P., A. Bauder et H. H. Gunthard (1972). « Microwave-spectra of vibrationally excited-states of azulene ». *J. Mol. Spectrosc.* 43, p. 1.

Coffman, R. et D. S. McClure (1958). « The electronic spectra of crystalline toluene, dibenzyl, diphenylmethane, and biphenyl in the near ultraviolet ». *Can. J. Chem.* 36, p. 48–58.

Cuisset, A., G. Mouret, O. Pirali, P. Roy, F. Cazier, H. Nouali et J. Demaison (2008). « Gas-phase vibrational spectroscopy and ab initio study of organophosphorous compounds: Discrimination between species and conformers ». *J. Phys. Chem. B* 112, p. 12516-12525.

Earl, B. L. et L. T. Scott (1980). « Infrared and CO_2-laser absorption-spectra of azulene vapor ». *Spectrochim. Acta, Part A* 36, p. 649.

Frisch, M. J., G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci et G. A. Petersson et al. (2009). *Gaussian 09 Revision A.1.* Gaussian Inc. Wallingford CT.

Galué, H. A., O. Pirali et J. Oomens (2010). « Gas-phase infrared spectra of cationized nitrogen-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons ». *Astron. Astrophys.* 517, A15.

Hamprecht, F. A., A. J. Cohen, D. J. Tozer et N. C. Handy (1998). « Development and assessment of new exchange-correlation functionals ». *J. Chem. Phys.* 109, p. 6264.

Han, J. G., H. Xu, Z. Y. Zhu, X. H. Yu et W. X. Li (2004). « Terahertz spectroscopy of naphthalene, alpha-naphthol, beta-naphthol, biphenyl and anthracene ». *Chem. Phys. Lett.* 392, p. 348–351.

Horn, A., P. Klaeboe, B. Jordanov, C. J. Nielsen et V. Aleksa (2004). « Vibrational spectra, conformational equilibrium and ab initio calculations of 1,2-diphenylethane ». *J. Mol. Struct.* 695, p. 77–94.

Huber, S., G. Grassi et A. Bauder (2005). « Structure and symmetry of azulene as determined from microwave spectra of isotopomers ». *Mol. Phys.* 103, p. 1395.

Hudgins, D. M., C. W. Bauschlicher et L. J. Allamandola (2005). « Variations in the peak position of the 6.2 µm interstellar emission feature\string : A tracer of N in the interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon population ». *Astrophys. J.* 632, p. 316–332.

Hunt, G. R. et I. G. Ross (1959). « Spectrum of azulene .1. Infrared spectrum ». *J. Mol. Spectrosc.* 3.6, p. 604.

Hunt, N. T. et S. R. Meech (2003). « Solvent dependence of low frequency vibrational modes: an ultrafast optical Kerr effect study of diphenylmethane ». *Chem. Phys. Lett.* 378, p. 195–201.

Ivanov, P. M. (1997). « The torsional energy profile of 1,2-diphenylethane: an ab initio study ». *J. Mol. Struct.* 415, p. 179–186.

Kisiel, Z., O. Desyatnyk, L. Pszczolkowski, S. B. Charnley et P. Ehrenfreund (2003). « Rotational spectra of quinoline and of isoquinoline: spectroscopic constants and electric dipole moments ». *J. Mol. Spectrosc.* 217, p. 115.

Kozlowski, P. M., G. Rauhut et P. Pulay (1995). « Potential symmetry-breaking, structure and definite vibrational assignment for azulene – multiconfigurational and density-functional results ». *J. Chem. Phys.* 103, p. 5650.

Kurita, N. et P. M. Ivanov (2000). « Correlated ab initio molecular orbital (MP3, MP4) and density functional (PW91, MPW91) studies on the conformations of 1,2-diphenylethane ». *J. Mol. Struct.* 554, p. 183–190.

Le Bertre, T., F. Boulanger, G. Lagache, N. Mauron, F. X. Desert, N. Epchtein et P. Le Sidaner (2000). « Extended IR emission at proximity of red giants ». *ISO Beyond Point Sources: Studies of extended infrared emission workshop*. T. 455. ESA Special Publications, p. 79–82.

Léger, A. et J. L. Puget (1984). « Identification of the unidentified IR emission features of interstellar dust ». *Astron. Astrophys.* 137, p. L5–L8.

Martin, J. M. L., J. ElYazal et J. P. Francois (1996). « Structure and vibrational spectrum of some polycyclic aromatic compounds studied by density functional theory .1. Naphthalene, azulene, phenanthrene, and anthracene ». *J. Phys. Chem.* 100, p. 15358.

Mathur, M. S. et N. A. Weir (1972). « Laser Raman and infrared-spectra of crystalline dibenzyl ». *J. Mol. Struct.* 14, p. 303.

McNaughton, D., P. D. Godfrey, R. D. Brown, S. Thorwirth et J.-U. Grabow (2008). « FT-MW and millimeter wave spectroscopy of PANHs\string : Phenanthridine, acridine, and 1,10-phenanthroline ». *Astrophys. J.* 678, p. 309–315.

McNaughton, D., P. D. Godfrey, M. K. Jahn, D. A. Dewald et J.-U. Grabow (2011). « Fourier transform microwave and millimeter wave spectroscopy of quinazoline, quinoxaline, and phthalazine ». *J. Chem. Phys.* 134, p. 154305.

Mishra, T., A. K. De, S. Chattopadhyay, P. K. Mallick et P. Sett (2005). « Electronic and vibrational spectra of diphenylmethane ». *Spectrochim. Acta, Part A* 61, p. 767–776.

Mole, S. J., X. F. Zhou, J. G. Wardeska et R. F. Liu (1996). « Density functional theory study of vibrational spectra .5. Structure, dipole moment, and vibrational assignment of azulene ». *Spectrochim. Acta, Part A* 52, p. 1211.

Mulas, G., G. Malloci, C. Joblin et D. Toublanc (2006[a]). « A general model for the identification of specific PAHs in the far-IR ». *Astron. Astrophys.* 460, p. 93.

— (2006[b]). « Diagnostics for specific PAHs in the far-IR: searching neutral naphthalene and anthracene in the Red Rectangle ». *Astron. Astrophys.* 456, 161-U38.

Mulliken, R. S. (1955). « Report on notation for the spectra of polyatomic molecules ». *J. Chem. Phys.* 23, p. 1997.

North, A. M., R. A. Pethrick et A. D. Wilson (1974). « Infrared and Raman studies of phenyl substituted ethanes ». *Spectrochim. Acta, Part A* A 30, p. 1317–1327.

Ozel, A. E., Y. Buyukmurat et S. Akyuz (2001). « Infrared-spectra and normal-coordinate analysis of quinoline and quinoline complexes ». *J. Mol. Struct.* 565, p. 455.

Pillsbury, N. R., J. A. Stearns, C. W. Mueller, D. F. Plusquellic et T. S. Zwier (2008). « State-specific studies of internal mixing in a prototypical flexible bichromophore: Diphenylmethane ». *J. Chem. Phys.* 129.

Pino, T., E. Dartois, A.-T. Cao, Y. Carpentier, Th. Chamaille, R. Vasquez, A. P. Jones, L. d'Hendecourt et Ph. Brechignac (2008). « The 6.2 µm band position in laboratory and astrophysical spectra: a tracer of the aliphatic to aromatic evolution of interstellar carbonaceous dust ». *Astron. Astrophys.* 490, p. 665–672.

Pirali, O., V. Boudon, J. Oomens et M. Vervloet (2012). « Rotationally resolved infrared spectroscopy of adamantane ». *J. Chem. Phys.* 136, p. 024310.

Pirali, O., N.-T. Van-Oanh, P. Parneix, M. Vervloet et P. Brechignac (2006). « Far-infrared spectroscopy of small polycyclic aromatic hydrocarbons ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, p. 3707–3714.

Pirali, O., M. Vervloet, G. Mulas, G. Malloci et C. Joblin (2009). « High-resolution infrared absorption spectroscopy of thermally excited naphthalene. Measurements and calculations of anharmonic parameters and vibrational interactions ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, p. 3443-3454.

Puget, J. L. et A. Leger (1989). « A new component of the interstellar matter – Small grains and large aromatic-molecules ». *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 27, p. 161–198.

Ricca, A., C. W. Bauschlicher et E. L. O. Bakes (2001). « A computational study of the mechanisms for the incorporation of a nitrogen atom into polycyclic aromatic hydrocarbons in the Titan haze ». *Icarus* 154, p. 516–521.

Robertson, J. M., D. G. Watson, G. A. Sim et H. M. M. Shearer (1962). « Crystal and molecular structure of azulene ». *Acta Crystallogr.* 15, p. 1.

Shen, Q. (1998). « The molecular structure of 1,2-diphenylethane as determined by gas-phase electron diffraction ». *J. Mol. Struct.* 471, p. 57–61.

Shukla, M., A. Susa, A. Miyoshi et M. Koshi (2008). « Role of phenyl radicals in the growth of polycyclic aromatic hydrocarbons ». *J. Phys. Chem. A* 112, p. 2362–2369.

Stearns, J. A., N. R. Pillsbury, K. O. Douglass, C. W. Mueller, T. S. Zwier et D. F. Plusquellic (2008). « Rotationally resolved studies of S-0 and the exciton coupled S-1/S-2 origin regions of diphenylmethane and the d(12) isotopologue ». *J. Chem. Phys.* 129.

Steele, D. (1965). « Out-of-plane vibrations of azulene ». *J. Mol. Spectrosc.* 15, p. 333.

— (1966). « In-plane vibrations of azulene ». *Spectrochim. Acta* 22, p. 1275.

Steele, W. V., D. G. Archer, R. D. Chirico, W. B. Collier, I. A. Hossenlopp, A. Nguyen, N. K. Smith et B. E. Gammon (1988). « The thermodynamic properties of quinoline and isoquinoline ». *J. Chem. Thermodyn.* 20, p. 1233.

Stoks, P. G. et A. W. Schwartz (1982). « Basic nitrogen-heterocyclic compounds in the Murchison meteorite ». *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, p. 309–315.

Suzuki, H. (1959). « Relations between electronic absorption spectra and spatial configurations of conjugated systems .1. biphenyl ». *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 32, p. 1340–1350.

Takei, Y., T. Yamaguchi, Y. Osamura, K. Fuke et K. Kaya (1988). « Electronic-spectra and molecular-structure of biphenyl and para-substituted biphenyls in a supersonic jet ». *J. Phys. Chem.* 92, p. 577–581.

Talbi, D. et G. S. Chandler (2012). « Theoretical infrared spectra of biphenyl, terphenyls and tetraphenyls for astrophysical purposes ». *J. Mol. Spectrosc.* 275, p. 21–27.

Thorwirth, S., P. Theule, C. A. Gottlieb, M. C. McCarthy et P. Thaddeus (2007). « Rotational spectra of small PAHs: Acenaphthene, acenaphthylene, azulene, and fluorene ». *Astrophys. J.* 662, p. 1309.

Tobler, H. J., A. Bauder et H. H. Gunthard (1965). « Microwave spectrum and dipole moment of azulene ». *J. Mol. Spectrosc.* 18, p. 239.

Van Tets, A. et H. H. Gunthard (1963). « Infrared spectra of 4 isotopic species of azulene ». *Spectrochim. Acta* 19, p. 1495.

— (1972). « Far infrared-spectra – 4 isotopic species of azulene ». *Spectrochim. Acta, Part A* A 28, p. 1759.

Wait, S. C. et J. C. McNerney (1970). « Vibrational spectra and assignments for quinoline and isoquinoline ». *J. Mol. Spectrosc.* 34, p. 56.

Wheland, G. W. et D. E. Mann (1949). « The dipole moments of fulvene and azulene ». *J. Chem. Phys.* 17, p. 264–268.

Zerbi, G. et S. Sandroni (1968). « Fundamental frequencies and molecular configuration of biphenyl .I. Re-analysis of its vibrational spectrum ». *Spectrochim. Acta, Part A* A 24, p. 483.

Zhang, K., B. Guo, P. Colarusso et P. F. Bernath (1996). « Far-infrared emission spectra of selected gas-phase PAHs: Spectroscopic fingerprints ». *Science* 274, p. 582–583.

Troisième partie

Spectroscopie rotationnelle d'espèces produites par décharge : molécules excitées et radicaux

Chapitre 1

Introduction

Les études de spectroscopie à haute résolution d'espèces transitoires (molécules instables, radicaux libres et ions) sont souvent le seul moyen de détecter et de quantifier ces espèces moléculaires impliquées dans de nombreux processus physico-chimiques dans des plasmas, des atmosphères planétaires ou encore divers environnements de l'Univers (par exemple les sources circumstellaires, le milieu interstellaire, les naines brunes et les exoplanètes). C'est donc un domaine très actif de la spectroscopie moléculaire en phase gazeuse. Souvent, ces espèces transitoires ont une faible durée de vie en raison de leur réactivité importante qui implique que seules de faibles concentrations peuvent être obtenues en laboratoire. En conséquence, des techniques à très haute sensibilité ont été développées afin d'enregistrer leur spectre, et leur analyse requière des modèles théoriques adaptés (Hirota 1985).

Parmi les 170 molécules (environ) identifiées dans le milieu interstellaire et les enveloppes circumstellaires en mai 2012, plus de la moitié sont des espèces transitoires : radicaux, ions ou chaînes carbonées insaturées (CDMS 2012 ; Harvard 2012). La compréhension des processus physico-chimiques complexes se déroulant dans les divers environnements du milieu interstellaire (où les espèces transitoires jouent un rôle important) repose sur des observations à haute résolution, que ce soit spectralement ou spatialement, de ces milieux. Les interprétations précises des observations sont corrélées aux études en laboratoire de ces mêmes espèces (spectroscopie à haute résolution, réactivité). Dans le cas des atmosphères planétaires, les modèles physico-chimiques développés font déjà appel à la contribution de nombreux radicaux, bien que la plupart d'entre eux ne soient pas à ce jour détectés (Lodders et Fegley 2002). La modélisation des atmosphères d'exoplanètes et

de naines brunes dont les températures peuvent être relativement élevées (1000 – 3000 K) nécessite une connaissance précise des spectres à ces températures des molécules susceptibles d'être présentes dans ces milieux (Yu et al. 2010). Compte tenu de la divergence des prédictions des niveaux d'énergie basés sur un hamiltonien de Watson effectif pour des molécules légères à distorsion centrifuge anormale comme H_2O ou NH_3 lorsque des ordres élevés des séries de perturbation sont considérés (Zobov et al. 2011), des mesures en laboratoire des transitions impliquant des niveaux d'énergie excités de ces molécules sont nécessaires.

En dépit des nombreuses difficultés expérimentales liées à l'étude d'espèces réactives à faible durée de vie, des techniques très sensibles ont d'ores et déjà permis d'obtenir une grande quantité d'informations spectroscopiques. Des expériences basées sur la spectroscopie laser ont fourni de nombreux spectres résolus rotationnellement dans l'UV, le visible, l'IR, les micro-ondes ou encore dans les régions sub-millimétriques (Demtröder 2005). En comparaison, la spectroscopie par TF avec des miroirs mobiles à déplacement continu est pénalisée par sa faible sensibilité mais permet d'enregistrer rapidement des spectres à haute résolution dans une large gamme spectrale. De nombreux groupes ont adapté des sources lumineuses pour la spectroscopie d'émission et d'absorption afin d'obtenir des données expérimentales sur ces espèces instables, le plus souvent dans le visible et l'IR (Bernath 2000). En général, les spectres d'espèces transitoires dans l'IRL sont difficiles à obtenir compte-tenu des difficultés fondamentales et expérimentales vues au chapitre I.1. En conséquence, la connaissance des spectres d'espèces à faible durée de vie dans cette gamme spectrale reste largement incomplète. En ce qui concerne la connaissance des transitions de rotation pure d'hydrures légers dans leur état vibrationnel fondamental et dans les premiers états vibrationnels excités, un nombre limité de valeurs de nombres quantiques rotationnels a pu être atteint grâce à des techniques sub-millimétriques ou Tu-FIR (Davidson et al. 2001). De plus, certaines espèces instables présentent des transitions de ro-vibration impliquant des mouvements de grande amplitude des noyaux dans cette gamme spectrale. C'est le cas des chaînes carbonées, comme par exemple de C_3 dont le mode de vibration fondamental se situe à environ 60 cm^{-1} (Gendriesch et al. 2003).

Dans cette partie, nous présenterons les résultats obtenus avec différents dispositifs expérimentaux que nous avons développés pour la spectroscopie d'espèces instables (chapitre chapitre I.3.2). Nous avons choisi d'utiliser le dispositif de spectroscopie d'émission dans l'IRL pour obtenir les spectres à haute température des molécules H_2O et NH_3 (chapitre 2). Nous verrons ensuite les résultats obtenus avec le continuum synchrotron pour la spectroscopie des radicaux dans l'IRL (chapitre 3).

La table 1.1 résume les différentes espèces qui seront présentées dans cette partie et les principaux résultats expérimentaux obtenus.

Molécules	Résultats expérimentaux
H_2O	Transitions de rotation pure et de ro-vibration jusqu'à la première hexade vibrationnelle
	$1^{ére}$ observation de transitions de rotation pure dans la première hexade
NH_3	Transitions de rotation pure et de ro-vibration dans les deux premiers états vibrationnels

Radicaux	Résultats expérimentaux
SO	Observation et analyse de transitions de rotation pure dans $v = 0$
	99 nouvelles transitions dont 22 appartenant aux fenêtres spectrales de HIFI
CH	Observation et analyse de transitions de rotation pure dans $v = 0$
	12 nouvelles transitions
	$1^{ére}$ observation d'un radical carboné par spectroscopie TF dans l'IRL
OH	Observation et analyse de transitions de rotation pure dans $v = 0$, 1 et 2
	Expérience complémentaire réalisée au LPCA
	Résolution partielle de la structure hyperfine dans $v = 0$
SH	Observation et analyse de transitions de rotation pure dans $v = 0$ et 1
	Expérience complémentaire réalisée au LPCA
	$1^{ére}$ observation de transitions de rotation pure dans $v = 1$
NH_2	Observation et analyse de transitions de rotation pure dans (000) et (010)
	Résolution partielle de la structure hyperfine dans (000)
	$1^{ére}$ observation de transitions de rotation pure dans (010)
$^{15}NH_2$	Observation de transitions de rotation pure dans (000)
	Résolution partielle de la structure hyperfine dans (000)
	$1^{ére}$ observation de transitions de ce radical
	Expérience complémentaire de celle réalisée au PhLAM

Table *1.1* – *Liste des espèces instables observées dans l'IRL et principaux résultats obtenus.*

Chapitre 2

Spectroscopie d'émission de molécules à haute température

Sommaire

2.1 La molécule H_2O 158
2.1.1 Introduction 158
2.1.2 Travail expérimental 161
2.2 La molécule NH_3 174
2.3 Conclusion et perspectives 175

2.1 La molécule H_2O

2.1.1 Introduction

État de l'art

La molécule d'eau, probablement la troisième espèce la plus abondante dans l'Univers après H_2 et CO, est stable sous une grande variété de conditions physiques et a été identifiée à des températures variées (certaines observations montrent des températures supérieures à 300 K) dans de nombreux objets de l'espace comme le milieu interstellaire, les étoiles froides, les naines brunes ou encore les sunspots (Zobov et al. 2000). Cette molécule est l'une des cibles principales de l'instrument Herschel au travers du programme WISH (*Water In Star-forming regions with Herschel*, Wampfler et al. 2011). H_2O, espèce relativement abondante dans l'atmosphère terrestre, participe activement à l'effet de serre. Cette molécule est également l'un des produits principaux de la combustion des hydrocarbures.

Outre son intérêt pour l'astrophysique, les sciences atmosphériques et les phénomènes de combustion, H_2O est une toupie asymétrique légère qui présente également un intérêt spectroscopique intrinsèque. Ainsi, de très nombreux travaux de spectroscopie de rotation pure (par exemple De Lucia et al. 1974 ; Polyansky et al. 1996 ; Bernath 2002) et de ro-vibration (voir Toth 1998 ; Zobov et al. 2006) ont été consacrés à l'étude de cette molécule à température ambiante aussi bien qu'à des températures pouvant atteindre 3000 K (Coheur et al. 2005).

De nombreuses méthodes théoriques ont été employées pour reproduire les spectres expérimentaux de H_2O. Parmi ces méthodes, trois permettent d'obtenir de très bon résultats, y compris pour des niveaux d'énergie relativement excités de la molécule :

- La liste BT2 développée par J. Tennyson repose sur une surface d'énergie potentielle déterminée précisément par calcul *ab initio* et ajustée aux valeurs expérimentales disponibles (Barber et al. 2006). Cette méthode permet de décrire les niveaux d'énergie excités de la molécule, mais avec une précision limitée (de l'ordre de 10^{-2} cm^{-1}).
- L'hamiltonien effectif d'Euler développé par H. M. Pickett (Chen et al. 2000 ; Pickett et al. 2005) est basé sur les séries d'Euler (expansion actuellement limitée au neuvième ordre). Cette méthode permet d'inclure des

transitions avec $J_{max} = 20$ pour l'état vibrationnel fondamental et $J_{max} = 17$ pour les quatre premiers états vibrationnels excités de la molécule.

– L'hamiltonien effectif de Bending-Rotation développé par L. H. COUDERT tient compte du fort couplage entre le mouvement de déformation angulaire de la molécule et la rotation globale. Il permet de reproduire à la précision expérimentale les données avec $J_{max} = 27$ pour les niveaux des huit premiers états vibrationnels (COUDERT et al. 2004).

Spectroscopie de la molécule

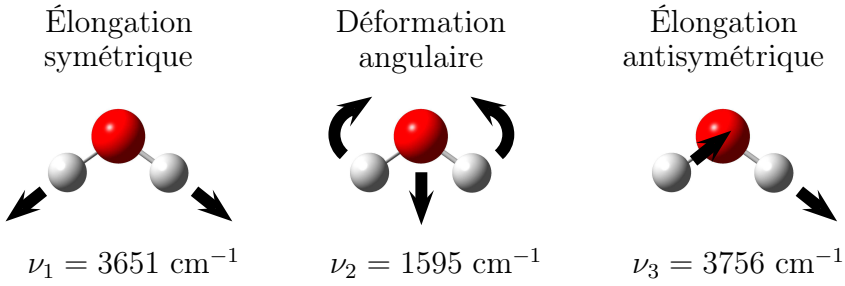


FIGURE 2.1 – *Modes normaux de vibration de la molécule H_2O et nombres d'onde associés.*

La molécule H_2O, de symétrie C_{2v}, possède un état électronique fondamental de symétrie $^1A_1$ et trois modes normaux de vibration (figure 2.1) : deux modes d'élongation, symétrique (ν_1) et antisymétrique (ν_3), et un mode déformation angulaire (ν_2). Une des particularités de cette molécule vient du fait que les deux modes d'élongation ont approximativement la même énergie, qui vaut environ le double de celle du mode de déformation angulaire. Les états vibrationnels se regroupent ainsi en polyades (figure 2.2).

H_2O est un rotateur asymétrique de type allongé (prolate) de constantes rotationnelles :

$$A = 27,877 \text{ cm}^{-1} \qquad B = 14,512 \text{ cm}^{-1} \qquad C = 9,285 \text{ cm}^{-1}$$

Chaque niveau rotationnel de la molécule est défini par trois nombres quantiques : J moment angulaire rotationnel, K_a et K_c projections de J respectivement sur les axes a et c. La grande valeur des constantes rotationnelles rend le spectre rotationnel de H_2O épars et les transitions de rotation pure s'étendent jusque dans le MIR

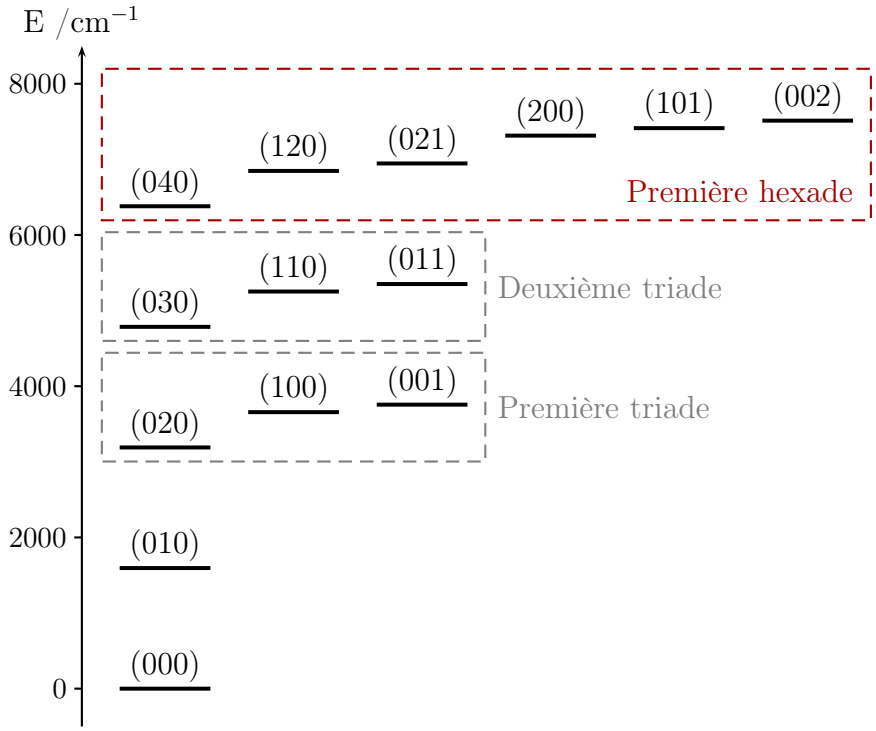


FIGURE *2.2* – *Diagramme schématique des premiers états vibrationnels de H_2O.*

(en particulier pour les échantillons à haute température). Cette molécule est une molécule légère à distorsion centrifuge dite anormale (conséquence d'un couplage fort entre la rotation globale et le mode de déformation angulaire) pour laquelle l'hamiltonien de Watson classique ne converge pas. De plus, de forts couplages existent entre les niveaux d'énergie d'une même polyade, ce qui explique en partie les difficultés d'analyse.

Objectifs de ce travail

Afin de compléter la liste des niveaux d'énergie de H_2O (amélioration de la précision sur les niveaux déjà répertoriés et détermination de nouveaux niveaux), nous avons mesuré à haute résolution un grand nombre de transitions de rotation pure de la molécule impliquant des niveaux d'énergie excités dans tous les états vibrationnels jusque la première hexade. À notre connaissance, les transitions de

rotation pure dans la première hexade n'avaient jamais été observées expérimentalement avant ce travail.

L'analyse des transitions impliquant les cinq premiers états vibrationnels (jusque la première triade) a donné lieu à une collaboration avec le *Jet Propulsion Laboratory* (JPL, Pasadena, USA) et le *Physikalisches Institut* (Cologne, Allemagne). Les données mesurées au cours de ce travail ont été associées à des mesures d'absorption à très haute résolution obtenues au JPL et à Cologne dans l'ajustement des paramètres rotationnels de la molécule avec l'hamiltonien de Bending-Rotation développé par L. H. Coudert (COUDERT et al. 2004) afin de fournir une liste précise de transitions de H_2O à la communauté astrophysique, en prévision des observations d'Herschel, SOFIA et ALMA.

2.1.2 Travail expérimental

Spectres d'émission dans l'IRL

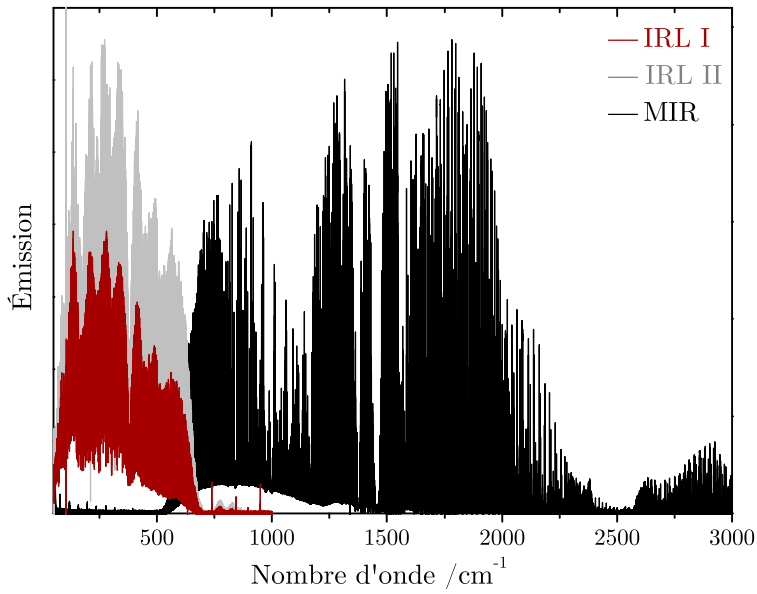


FIGURE 2.3 – *Spectres d'émission de la molécule H_2O enregistrés au cours de ce travail.*

Nous avons enregistré trois spectres d'émission de H_2O dans l'IRL et le MIR dans les conditions expérimentales présentées en table 2.1. Les spectres IRL (I et II) ont été obtenus avec une fenêtre en polypropylène, une séparatrice en Mylar

Spectre	Résolution /cm^{-1}	P^a /W	p^b /mbar	Gamme spectrale /cm^{-1}	N^c	t^d /h
IRL I	0,004	900	14	50 – 700	330	22
IRL II	0,010	1000	$> 20^e$	50 – 700	192	14
MIR	0,006	900	14	600 – 2300	230	10

[a] Puissance de décharge
[b] Pression dans la cellule
[c] Nombre de balayages du miroir mobile
[d] Temps d'acquisition
[e] Pression maximale mesurable par la jauge

Table *2.1* – *Conditions expérimentales utilisées au cours de ce travail pour enregistrer les spectres d'émission de la vapeur d'eau.*

d'épaisseur 6 µm et un bolomètre comme détecteur. Le spectre MIR a été enregistré avec une fenêtre en ZnSe, une séparatrice KBr et un détecteur MCT. Un flux de H_2O sous forme gazeuse était injecté en continu à travers la cellule d'émission et excité par la décharge RF (voir chapitre I.3.2.2). Le pompage a été effectué au moyen d'une pompe primaire (Adixen / ACP28) dont le débit était limité à l'aide d'une vanne manuelle. Les valeurs de pressions données en table 2.1 sont indicatives : en effet, dans le but d'éviter que le plasma ne s'étende jusqu'à sur la jauge, celle-ci était éloignée d'environ 50 cm de la cellule de décharge.

Les spectres obtenus présentent une très grande densité de raies (voir figure 2.3) : plus de 35 000 raies ont été dénombrées sur le spectre IRL I. Il convient également de noter que la ligne de base n'est pas nulle, la structure observée correspond à l'émission du corps noir due à la détection parasite des parois chaudes de la cellule en pyrex (voir figure 2.4). On remarque également sur les spectres d'émission IRL I et II des transitions en absorption qui correspondent à la réabsorption par des molécules faiblement excitées situées dans les zones froides du plasma (près de la fenêtre par exemple) des photons émis par les molécules plus chaudes au centre du plasma. L'enveloppe globale du spectre est également convoluée par la réponse de l'instrument (transmission de la fenêtre et de la séparatrice, réponse du détecteur).

Seuls les spectres IRL I et II ont été analysés à ce jour. Les raies observées correspondent à des transitions de rotation pure dans tous les états vibrationnels de la molécule jusque la première hexade, ainsi que des transitions de ro-vibration entre niveaux d'une même polyade. De plus, de nombreuses transitions du radical

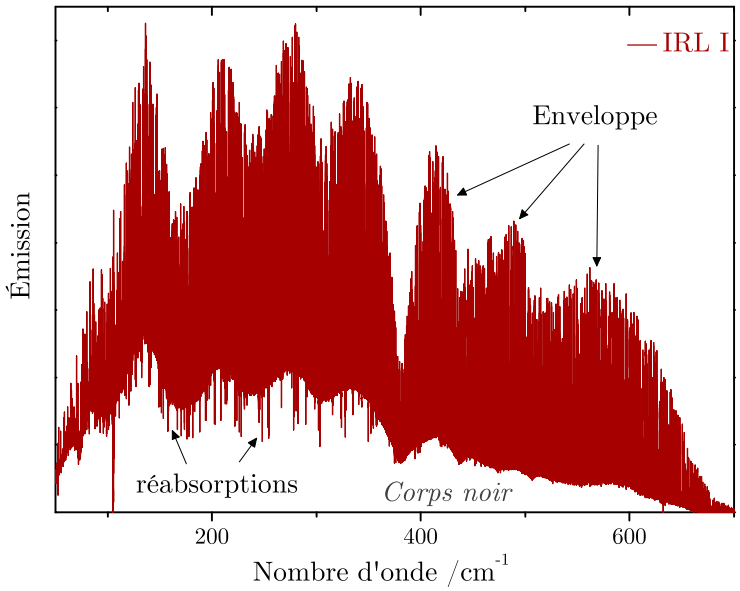


FIGURE 2.4 – *Spectre IRL I de la molécule H_2O enregistré en spectroscopie d'émission. Mise en évidence de la contribution du corps noir, des raies réabsorbées et de l'enveloppe du spectre.*

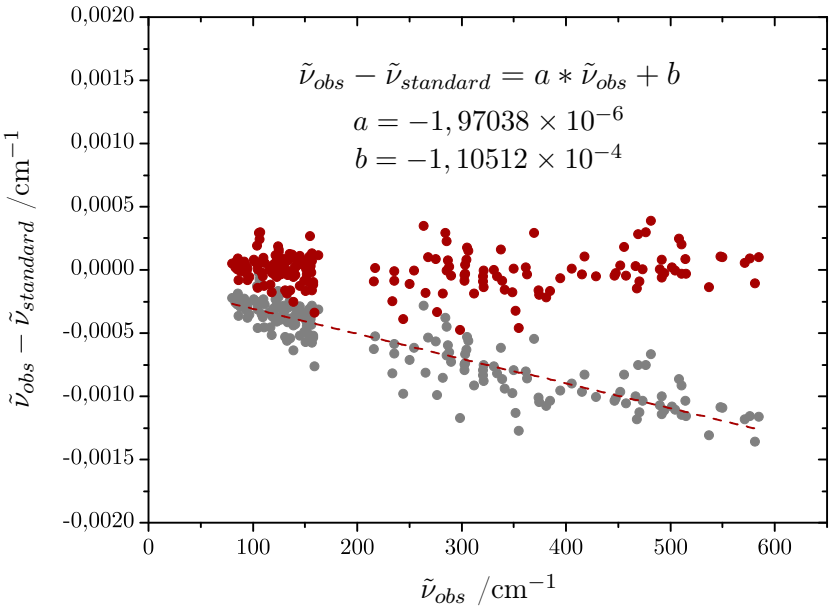


FIGURE 2.5 – *Dispersion avant (en gris) et après calibration (en rouge) des transitions de H_2O sur le spectre IRL I ; régression linéaire associée à la calibration.*

OH, produit par dissociation de H_2O dans la décharge, ont pu être attribuées sur ces spectres (voir chapitre 3.3). La figure 2.5 présente la dispersion avant et après calibration des transitions de H_2O servant à calibrer le spectre IRL I. La déviation standard après calibration est de 1,37 $\times 10^{-4}$ cm^{-1} pour le spectre IRL I et de 2,01 $\times 10^{-4}$ cm^{-1} pour le spectre IRL II.

Analyse préliminaire des spectres

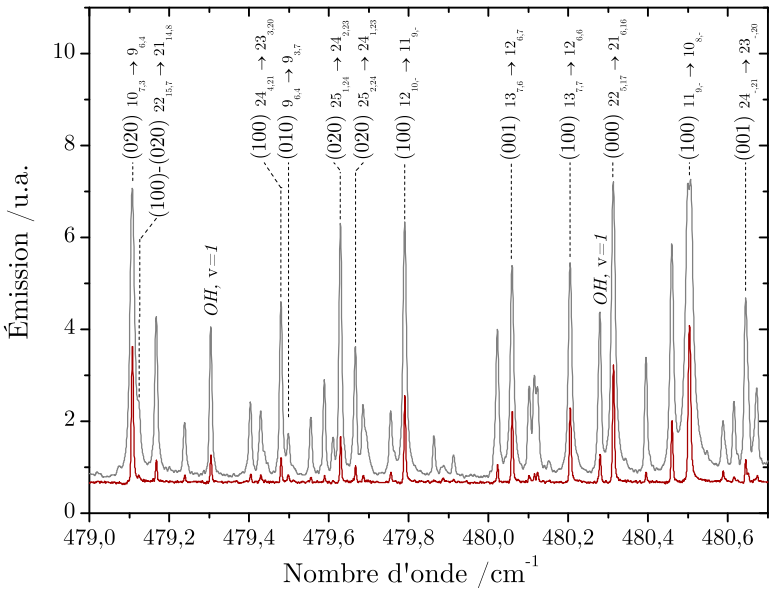


FIGURE ***2.6*** – *Attribution d'une portion des spectres IRL I (en rouge) et II (en gris). Mise en évidence de transitions impliquant tous les états vibrationnels jusque la seconde triade.*

Une analyse préliminaire des spectres IRL I et II a été réalisée avec le logiciel *Loomis-Wood for Windows* (LWW, LODYGA et al. 2007) à l'aide des niveaux d'énergie expérimentaux de la molécule répertoriés par TENNYSON et al. (2001). Pour les transitions présentes sur chacun des deux spectres, nous n'avons conservé que celle dont l'incertitude sur le nombre d'onde était la plus faible.

La figure 2.6 présente une portion des spectres IRL montrant les transitions qui ont pu être analysées et la table 2.2 récapitule le nombre de transitions attribuées par état vibrationnel ainsi que les plus grands nombres quantiques observés sur chaque spectre. Sur le spectre IRL II, les attributions dans les états vibrationnels jusqu'à la première hexade ont été limitées par la base de donnée des niveaux

d'énergie expérimentaux : les transitions impliquant les plus grandes valeurs de nombres quantiques N et K_a répertoriées par TENNYSON et al. (2001) ont pu être identifiées et il est donc raisonnable de penser que des transitions impliquant des nombres quantiques plus élevés sont également présentes sur le spectre. À ce jour, les transitions de la première hexade ont uniquement été attribuées sur le spectre IRL I. De nombreuses transitions dans les états (000) et (010) sont réabsorbées et ont été exclues de l'analyse. Compte-tenu du bon rapport S/B sur les deux spectres et des différentes largeurs à mi-hauteur, les précisions sur le pointé des transitions s'étendent de 0,0004 cm^{-1} à 0,002 cm^{-1}.

	NIV. VIB.	N[a]	IRL I		IRL II		
			J_{max}	$K_{a\ max}$	J_{max}	$K_{a\ max}$	
	(000)	944	37	21	39	21	*
	(010)	1033	35	17	37	20	*
	(020)	768	31	15	36	19	*
1ère TRIADE	(100)	838	30	16	30	18	*
	(001)	906	29	17	32	18	*
	(030)	528	26	13	28	14	*
2ème TRIADE	(110)	449	25	15	27	16	*
	(011)	555	27	15	30	16	*
	(040)	254	21	13			
	(120)	132	19	11			
1ère HEXADE	(021)	267	24	14			
	(200)	135	19	11			
	(101)	242	27	13			
	(002)	100	26	7			

[a] Nombre de transitions attribuées
* Attribution limitée par la base de données des niveaux d'énergie expérimentaux de la molécule (TENNYSON et al. 2001)

TABLE 2.2 – *Analyse préliminaire des spectres IRL de H_2O : nombre de transitions et plus grands nombres quantiques observés pour chaque état vibrationnel.*

Données	Références	N[a]
Niv.[b]	Lanquetin et al. (2001)	2169
IR + IRL	Horneman et al. (2005) ; Kauppinen et al. (1982) ; J. W. C Johns (1985) ; Dana et al. (1992) ; Toth (1993[b],[a]) ; Paso et Horneman (1995) ; Mikhailenko et al. (1997) ; Toth (1998, 1999) ; Mikhailenko et al. (2002) ; Coudert et al. (2004) ; Polyansky et al. (1996) ; Polyansky, Tennyson et al. (1997) ; Polyansky, Zobov et al. (1997) ; Esplin et al. (1998) ; Zobov et al. (1999, 2000) ; Coheur et al. (2005)	8535
MW	Chen et al. (2000) ; Matsushima et al. (1995, 2006) ; Golden et al. (1948) ; King et Gordy (1954) ; Lichtenstein et al. (1966) ; Frenkel et al. (1967) ; Pollack et al. (1968) ; Benedict et al. (1969) ; Kukolich (1969) ; Evenson et al. (1970) ; Steenbeckeliers et Bellet (1971) ; Huiszoon (1971) ; Winton (1972) ; De Lucia et al. (1972) ; Blaney et al. (1973) ; Herman et al. (1979) ; Kuze (1980) ; Burenin et al. (1983) ; Helminger et al. (1983) ; Baskakov et al. (1987) ; Belov et al. (1987) ; Pearson et al. (1991) ; Amano et Scappini (1991) ; Pearson (1995) ; DeNatale et al. (1997) ; Chance et al. (1998) ; Golubiatnikov (2005) ; Golubiatnikov et al. (2006) ; Cazzoli, Puzzarini, Harding et al. (2009) ; Cazzoli, Puzzarini, Buffa et al. (2009)	457

[a] Nombre de données incluses dans l'ajustement
[b] Niveaux d'énergie

Table 2.3 – *Transitions de la littérature incluses dans l'ajustement de Bending-Rotation.*

Ajustement des paramètres rotationnels de l'hamiltonien de Bending-Rotation

L. H. Coudert a ajusté les paramètres rotationnels de l'hamiltonien de Bending-Rotation qu'il a développé en incluant nos données expérimentales et de nouvelles transitions mesurées au JPL et à Cologne à la base de données de H_2O (voir table 2.3). Cette approche a été établie dans le but de rendre compte de la distorsion centrifuge anormale de H_2O en traitant simultanément la rotation globale et le mode de pliage (*Bending*) ν_2. Cette méthode, basée sur l'hamiltonien exact d'une molécule triatomique exprimé en coordonnées de Radau est applicable aux huit premiers états de vibration de H_2O (jusque la seconde triade, COUDERT et al. 2004) et a depuis peu été étendue pour étudier les niveaux d'énergie rotationnels de la première hexade. À ce jour, l'hamiltonien de Bending-Rotation permet d'inclure des nombres quantiques rotationnels inférieurs ou égaux à 27 pour les 8 premiers états vibrationnels.

4194 transitions attribuées sur les spectres d'émission et impliquant les 5 premiers états vibrationnels de la molécule et 185 transitions dans la gamme des micro-ondes enregistrées au JPL et à Cologne ont été ajoutées à la liste des niveaux d'énergie expérimentaux, à des transitions de rotation pure et des transitions de ro-vibration disponibles dans la littérature (voir table 2.3). Au total 15 540 transitions ont été incluses dans l'ajustement (avec 301 paramètres et $J_{max} = 27$) et la déviation standard réduite finale obtenue est de 1,06. La table 2.4 présente les résultats obtenus dans cette analyse pour les transitions mesurées sur les spectres d'émission IRL I et II enregistrés au cours de ce travail. Ce travail a donné lieu à une publication acceptée dans *Journal of Molecular Spectroscopy*[1].

L'hamiltonien de Bending-Rotation a récemment été modifié de manière à pouvoir inclure les transitions de la première hexade. 425 transitions de rotation pure et de rotation vibration identifiées sur le spectre IRL I ont ainsi pu être incluses dans l'ajustement de Bending-Rotation, avec $J_{\max} = 10$. La liste de ces transitions est présentée en table 2.6 à la fin de cette partie.

1. S. YU, J. C. PEARSON, B. J. DROUIN, M. A. MARTIN-DRUMEL, O. PIRALI, M. VERVLOET, L. H. COUDERT, H. S. P. MÜLLER & S. BRUNKEN, "Measurement and analysis of new terahertz and far-infrared spectra of high temperature water", *Journal of Molecular Spectroscopy* **279**, 16–25 (2012)

	J_{max}	$K_{a\,max}$	ΔK^a	N^b	σ^c
(000)	27	21	1	832	1,1
(010)	27	18	1	624	1,1
(020)	27	18	1	672	1,2
(100)	27	17	1	688	1,1
(001)	27	17	1	769	1,0
(010), (020), (100), (001)	20	8	3	230	0,6
$\nu_3 - 2\nu_2$, $2\nu_2 - \nu_3$	22	16	1	65	1,6
$\nu_1 - 2\nu_2$, $2\nu_2 - \nu_1$	25	18	1	175	1,2
$\nu_1 - \nu_3$, $\nu_3 - \nu_1$	21	8	1	133	0,6
$\nu_1 - 2\nu_2$	19	12	1	6	0,6

[a] Les transitions avec $\Delta K_a \leq 2$ et $\Delta K_c \leq 2$ sont indiquées par un chiffre 1 et celles avec $\Delta K_a > 2$ ou $\Delta K_c > 2$ sont indiquées par un 3
[b] Nombre de transitions incluses dans l'ajustement avec un poids non nul
[c] Déviation standard réduite

TABLE *2.4* – *Résumé des 4194 transitions de l'eau attribuées sur les spectres d'émission TF dans l'IRL et ajustées avec l'approche de Bending-Rotation.*

Détermination de la température rotationnelle

Nous avons pu déterminer la température rotationnelle sur les spectres IRL I et II enregistrés au cours de ce travail. En tenant compte de la réponse de l'instrument dans la formule de l'intensité d'une raie d'émission vue dans la partie I (équation I.2.19), il vient :

$$I_{ém}^{21} = N_2 hc\tilde{\nu}_{21} A_{21} f(\tilde{\nu}_{21}) \tag{III.2.1}$$

où N_2 est la population de l'état qui émet, A_{21} le coefficient d'Einstein d'émission spontanée et $f(\tilde{\nu}_{21})$ est la réponse de l'instrument à un nombre d'onde $\tilde{\nu}_{21}$.

La population d'un état donné à la température T est donnée par la relation de Boltzman (GORDY et R. COOK 1984) :

$$\frac{N_2}{\sum\limits_i N_i} = \frac{g_2 \exp(-hc\tilde{E}_2/kT)}{\sum\limits_i g_i \exp(-hc\tilde{E}_i/kT)} \tag{III.2.2}$$

où $\tilde{E}_i$ est l'énergie de l'état i exprimée en cm^{-1}, h est la constante de Planck en $J.s$, c la vitesse de la lumière en $cm.s^{-1}$, k la constante de Boltzman en $J.K^{-1}$ et T la température du plasma en K. $\sum N_i = N$ est la population totale et $\sum g_i \exp(E_i/kT) = Q(T)$ est la fonction de partition à la température T. g_i est

la dégénescence de l'état i et vaut $g_i = g_J g_n$ où g_J et g_n sont respectivement la dégénérescence en J ($g_J = 2J + 1$, avec J nombre quantique de rotation) et la dégénérescence nucléaire (HARDWICK et WHIPPLE 1991).

On peut donc exprimer l'intensité d'une raie d'émission selon la relation :

$$I_{ém}^{21} = \frac{N g_2 \exp(-hc\tilde{E}_2/kT)}{Q(T)} hc\tilde{\nu}_{21} A_{21} f(\tilde{\nu}_{21}) \qquad \text{(III.2.3)}$$

Dans une gamme spectrale où la fonction d'appareil ne dépend pas du nombre d'onde ($f(\tilde{\nu}_{21}) = f_k$) il vient :

$$\ln\left(\frac{I_{ém}^{21}}{g_J \tilde{\nu}_{21} A_{21}}\right) = -\frac{hc}{kT}\tilde{E}_2 + \ln\left(\frac{N g_n}{Q(T)} hc f_k\right) \qquad \text{(III.2.4)}$$

On reconnait dans l'équation III.2.4, une droite d'équation $\ln F = a \cdot \tilde{E}_2 + \ln K$ où le facteur K ne dépend ni du nombre d'onde de la transition ni de l'énergie du niveau qui émet. Sachant que les calculs de L. H. Coudert fournissent les cœfficients A_{21} et les énergies $\tilde{E}_2$, il est possible de déterminer la température rotationnelle du plasma.

L'erreur sur la température ainsi calculée peut être déterminée de la façon suivante :

$$\Delta T = -\frac{kT^2}{hc}\Delta a \qquad \text{(III.2.5)}$$

où Δa est l'incertitude sur le cœfficient directeur a de la droite obtenu par régression linéaire.

Nous avons choisi de travailler dans la gamme spectrale 530 – 600 cm^{-1} où la ligne de base et l'enveloppe du spectre sont relativement constantes. Le calcul de température a pu être effectué pour les deux spectres expérimentaux enregistrés, en considérant des transitions de rotation pure impliquant les 5 premiers états vibrationnels (c'est-à-dire jusque la première triade incluse). Dans un premier temps, les 5 états vibrationnels ont été traités séparément et nous avons obtenu des températures similaires dans chaque cas. Nous avons donc déterminé la température rotationnelle dans le plasma en considérant l'ensemble des transitions. La figure 2.7 présente la régression linéaire effectuée pour le spectre IRL I (on constate que tous les points sont inclus dans le même nuage de points). Nous avons trouvé une température de 1576 ± 43 K pour le spectre IRL I et 1983 ± 76 K pour le spectre IRL II (table 2.5). La température plus élevée sur le spectre IRL II s'explique par une plus forte puissance de décharge (1000 W) ainsi qu'une plus forte pression

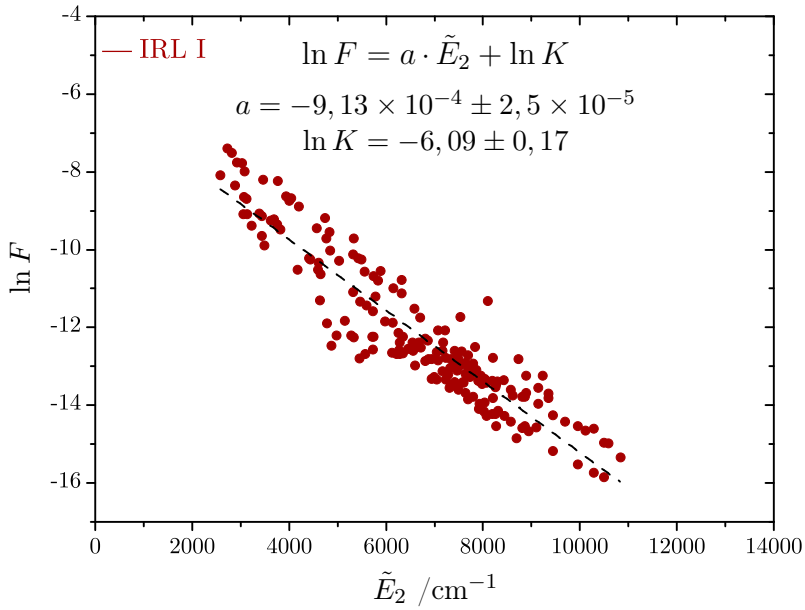


FIGURE 2.7 – *Détermination de la température rotationnelle sur le spectre IRL I à partir des transitions impliquant les 5 premiers états vibrationnels de la molécule H_2O.*

dans la cellule assurée par un plus faible débit de pompage. Cette technique expérimentale est donc très intéressante car elle permet d'atteindre des températures rotationnelles presque aussi élevées qu'avec des expériences d'excitation thermique (par exemple 3000 K dans le travail de COHEUR et al. 2005).

SPECTRE	IRL I	IRL II
T (K)	1576	1983
erreur (K)	43	76
erreur (%)	2,7	3,8

TABLE 2.5 – *Températures rotationnelles de H_2O estimées d'après les transitions enregistrées dans les 5 premiers états vibrationnels.*

Liste de transitions de rotation pure dans la première hexade

TABLE 2.6 – *Transitions de rotation pure de H_2O attribuées dans la première hexade.*

TABLE 2.6 – *Transitions de rotation pure de H_2O attribuées dans la première hexade.*

J'	K'_a	K'_c	J''	K''_a	K''_c	*niv.*[a]	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	J'	K'_a	K'_c	J''	K''_a	K''_c	*niv.*[a]	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	J'	K'_a	K'_c	J''	K''_a	K''_c	*niv.*[a]	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}
4	1	4	3	0	3	(040)	105,932043	9	0	9	8	1	8	(021)	170,743481	5	4	2	4	3	1	(101)	212,388769
6	0	6	5	1	5	(120)	115,464519	9	1	9	8	0	8	(021)	170,767257	7	4	3	7	3	4	(040)	212,399141
6	0	6	5	1	5	(101)	116,254398	9	0	9	8	1	8	(002)	170,779925	5	3	3	4	2	2	(021)	213,611779
6	1	6	5	0	5	(200)	117,140810	9	1	9	8	0	8	(120)	170,785075	5	4	1	4	3	2	(101)	214,494107
5	1	5	4	0	4	(040)	118,289909	9	0	9	8	1	8	(040)	171,109292	10	2	9	9	1	8	(021)	214,597025
4	2	3	3	1	2	(002)	118,880433	10	4	7	10	3	8	(120)	171,965107	6	4	2	6	3	3	(040)	215,801540
6	1	6	5	0	5	(120)	120,166892	8	2	7	7	1	6	(101)	173,137034	5	3	3	4	2	2	(120)	215,980937
8	3	5	7	4	4	(101)	126,127461	8	2	7	7	1	6	(200)	173,612354	10	2	9	9	1	8	(120)	216,060726
6	1	6	5	0	5	(040)	131,215964	9	2	7	8	3	6	(120)	173,834831	5	4	1	4	3	2	(200)	216,289176
7	0	7	6	1	6	(040)	132,167120	7	2	6	6	1	5	(120)	176,305760	5	4	1	5	3	2	(040)	217,573731
9	3	6	9	2	7	(040)	133,738432	9	1	9	8	0	8	(040)	176,361051	4	4	0	4	3	1	(040)	218,065309
7	0	7	6	1	6	(120)	133,854047	9	1	8	8	2	7	(040)	176,384504	4	4	1	4	3	2	(040)	218,456309
7	0	7	6	1	6	(101)	134,332414	3	3	1	2	2	0	(120)	178,535128	7	2	6	6	1	5	(040)	219,134420
7	0	7	6	1	6	(002)	134,358986	9	3	6	8	4	5	(101)	179,545344	10	2	8	9	3	7	(101)	219,320217
7	1	7	6	0	6	(200)	134,438157	3	3	0	2	2	1	(120)	179,628708	6	4	3	6	3	4	(040)	220,030005
7	1	7	6	0	6	(101)	134,733639	6	2	5	6	1	6	(040)	183,771939	9	3	7	9	2	8	(040)	220,281260
9	3	6	8	4	5	(021)	134,794507	8	2	7	7	1	6	(021)	185,549087	8	4	5	8	3	6	(040)	224,094846
7	0	7	6	1	6	(021)	134,909990	9	1	8	8	2	7	(002)	186,281387	8	2	7	7	1	6	(040)	226,324714
10	3	7	10	2	8	(040)	136,019033	6	3	4	6	2	5	(040)	186,719969	6	3	4	5	2	3	(120)	230,823223
7	1	7	6	0	6	(120)	136,493176	9	1	8	8	2	7	(200)	186,743437	6	4	3	5	3	2	(002)	231,035062
8	3	5	8	2	6	(040)	136,630317	10	0	10	9	1	9	(200)	187,111116	5	3	2	4	2	3	(021)	231,627705
7	1	7	6	0	6	(021)	136,708782	10	0	10	9	1	9	(101)	187,272400	8	2	7	8	1	8	(040)	231,919200
7	1	6	6	2	5	(120)	141,816632	10	0	10	9	1	9	(120)	187,499526	4	4	1	3	3	0	(021)	233,201445
7	3	4	7	2	5	(040)	143,296002	10	1	10	9	0	9	(101)	187,508913	4	4	0	3	3	1	(021)	233,380429
4	2	3	3	1	2	(120)	143,312363	4	4	1	3	3	0	(002)	187,508913	9	2	8	8	1	7	(040)	234,173390
3	3	0	2	2	1	(200)	143,641186	9	1	8	8	2	7	(101)	187,558438	5	5	1	4	4	0	(002)	235,210765
6	2	5	5	1	4	(002)	144,800488	8	2	7	7	1	6	(120)	187,702699	5	5	0	4	4	1	(002)	235,257995
7	1	7	6	0	6	(040)	145,247397	10	1	10	9	0	9	(120)	188,262384	6	4	3	5	3	2	(200)	236,560146
6	4	3	6	3	4	(120)	146,599573	10	0	10	9	1	9	(021)	188,767779	9	1	8	9	0	9	(040)	237,194530
8	1	7	7	2	6	(040)	146,726238	10	0	10	9	1	9	(040)	189,580426	5	5	1	4	4	0	(101)	238,248603
4	2	3	4	1	4	(040)	146,737155	9	2	8	8	1	7	(200)	189,641603	6	4	2	5	3	3	(200)	239,270956
7	1	6	6	2	5	(200)	147,200573	9	2	8	8	1	7	(101)	189,838890	4	4	1	3	3	0	(120)	239,459725
7	1	6	6	2	5	(002)	147,617424	9	1	8	8	2	7	(021)	190,213765	4	4	0	3	3	1	(120)	239,490873
6	3	3	6	2	4	(040)	151,804574	4	4	0	3	3	1	(101)	190,219783	6	4	2	5	3	3	(101)	240,121373
8	1	8	7	0	7	(200)	151,984265	4	2	3	3	1	2	(040)	190,404859	5	2	3	4	1	4	(120)	241,252013
5	2	4	4	1	3	(021)	152,011117	4	4	1	3	3	0	(200)	192,473768	5	5	1	4	4	0	(200)	241,392744
8	0	8	7	1	7	(040)	152,081563	4	4	0	3	3	1	(200)	192,617779	5	5	0	4	4	1	(200)	241,454715
8	0	8	7	1	7	(120)	152,124760	10	1	10	9	0	9	(040)	192,940127	8	3	6	7	2	5	(021)	242,902585
8	0	8	7	1	7	(101)	152,192234	9	2	7	8	3	6	(101)	196,414636	10	2	9	9	1	8	(040)	243,571692
8	1	8	7	0	7	(101)	152,350312	9	4	5	9	3	6	(040)	197,772873	7	4	4	6	3	3	(002)	247,573766
8	0	8	7	1	7	(021)	152,961596	3	2	1	2	1	2	(040)	198,129518	10	5	5	10	4	6	(040)	248,526408
8	4	5	8	3	6	(120)	153,058864	9	2	8	8	1	7	(021)	199,335313	9	3	7	8	2	6	(021)	249,415431
8	1	8	7	0	7	(120)	153,719599	5	3	2	4	2	3	(200)	201,080652	8	3	6	7	2	5	(120)	250,677490
8	1	8	7	0	7	(021)	153,819692	8	1	7	8	0	8	(040)	201,301981	7	4	4	6	3	3	(101)	250,865935
5	2	4	4	1	3	(120)	155,482240	4	3	1	3	2	2	(021)	201,391172	9	5	4	9	4	5	(040)	251,389661
5	3	2	5	2	3	(040)	160,065937	4	3	2	3	2	1	(120)	201,514217	8	5	3	8	4	4	(040)	253,387108
8	1	8	7	0	7	(040)	160,378825	5	2	4	4	1	3	(040)	202,130254	6	5	2	6	4	3	(040)	254,090629
6	2	5	5	1	4	(021)	162,757341	10	1	9	9	2	8	(040)	203,176132	8	5	4	8	4	5	(040)	254,168814
7	1	6	7	0	7	(040)	165,966572	10	1	9	9	2	8	(200)	204,874227	5	4	2	4	3	1	(021)	256,912773
6	2	5	5	1	4	(120)	166,020598	10	1	9	9	2	8	(101)	205,274084	10	3	8	9	2	7	(021)	257,026063
8	1	7	7	2	6	(200)	167,725667	8	4	4	8	3	5	(040)	206,017977	5	4	1	4	3	2	(021)	258,135165
8	1	7	7	2	6	(101)	168,866681	10	2	9	9	1	8	(101)	206,066471	9	2	8	9	1	9	(040)	259,114320
8	1	7	7	2	6	(021)	168,992978	10	2	9	9	1	8	(002)	206,303456	6	5	2	5	4	1	(002)	259,408110
9	0	9	8	1	8	(200)	169,436342	7	2	6	7	1	7	(040)	206,657717	6	5	1	5	4	2	(002)	259,817546
9	1	9	8	0	8	(200)	169,730589	8	3	6	8	2	7	(040)	206,690792	8	4	5	7	3	4	(002)	259,838321
9	0	9	8	1	8	(120)	169,906131	10	2	9	9	1	8	(200)	206,767520	5	4	1	4	3	2	(120)	262,867656
9	1	9	8	0	8	(101)	170,156267	10	1	9	9	2	8	(120)	208,116930	5	4	2	4	3	1	(120)	263,065134
3	3	0	3	2	1	(040)	170,188989	10	3	7	9	4	6	(101)	209,088243	8	4	5	7	3	4	(101)	263,486722
10	3	7	9	4	6	(021)	170,188989	10	1	9	9	2	8	(021)	209,787438	6	5	2	5	4	1	(200)	264,832145
4	3	1	3	2	2	(200)	170,484015	6	2	5	5	1	4	(040)	211,435332	10	4	7	9	3	6	(101)	265,096362

[a] $(\nu_1\nu_2\nu_3)$

TABLE 2.6 – *Suite*

J'	K'_a	K'_c	J''	K''_a	K''_c	*niv.*[a]	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	J'	K'_a	K'_c	J''	K''_a	K''_c	*niv.*[a]	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	J'	K'_a	K'_c	J''	K''_a	K''_c	*niv.*[a]	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}
10	5	6	10	4	7	(040)	265,474430	7	4	3	6	3	4	(120)	317,018367	8	5	4	7	4	3	(120)	366,646072
4	3	2	3	2	1	(040)	267,290906	6	5	2	5	4	1	(120)	320,453929	8	8	1	7	7	0	(002)	367,139343
9	4	6	8	3	5	(002)	268,688649	6	5	1	5	4	2	(120)	320,589112	8	8	0	7	7	1	(002)	367,139343
8	4	5	7	3	4	(200)	269,147666	8	4	5	7	3	4	(120)	321,197351	8	5	3	7	4	4	(120)	368,963264
4	3	1	3	2	2	(040)	271,263113	9	5	5	8	4	4	(002)	321,569326	7	6	2	6	5	1	(120)	373,447632
10	1	9	10	0	10	(040)	272,710527	9	5	5	8	4	4	(101)	323,057878	7	6	1	6	5	2	(120)	373,479942
9	4	6	8	3	5	(101)	274,197018	9	4	6	8	3	5	(021)	323,517132	5	5	1	4	4	0	(040)	375,539273
7	4	3	6	3	4	(200)	274,904482	8	3	6	7	2	5	(040)	324,962132	5	5	0	4	4	1	(040)	375,549660
10	4	7	9	3	6	(002)	275,684686	7	7	1	6	6	0	(002)	325,052058	9	7	3	8	6	2	(101)	375,666688
6	4	3	5	3	2	(021)	278,965791	7	7	0	6	6	1	(002)	325,052058	10	6	5	9	5	4	(002)	376,076595
6	6	1	6	5	2	(040)	280,293822	7	7	1	6	6	0	(101)	329,060901	10	6	4	9	5	5	(101)	377,874444
6	6	1	5	5	0	(002)	281,069143	7	7	0	6	6	1	(101)	329,060901	9	4	5	8	3	6	(120)	379,092157
6	6	0	5	5	1	(002)	281,075410	6	3	3	5	2	4	(040)	330,121626	9	5	5	8	4	4	(021)	379,790616
7	3	4	6	2	5	(200)	281,271065	9	3	7	8	2	6	(040)	330,544656	10	5	5	9	4	6	(200)	379,790616
8	6	2	8	5	3	(040)	282,519175	8	6	3	7	5	2	(002)	331,136298	10	6	5	9	5	4	(200)	382,184904
7	5	3	6	4	2	(002)	282,612338	8	6	2	7	5	3	(101)	331,415788	8	8	1	7	7	0	(200)	382,328062
8	6	3	8	5	4	(040)	283,673563	8	6	2	7	5	3	(002)	331,510540	8	8	0	7	7	1	(200)	382,328062
6	4	2	5	3	3	(021)	283,680978	10	3	8	9	2	7	(040)	333,876196	9	7	2	8	6	3	(200)	382,575390
7	5	3	6	4	2	(101)	284,301576	10	4	7	9	3	6	(120)	334,044162	8	8	1	7	7	0	(101)	383,681195
7	5	2	6	4	3	(002)	284,523037	7	7	1	6	6	0	(200)	334,609055	8	8	0	7	7	1	(101)	383,681195
6	4	3	5	3	2	(120)	285,336817	7	7	0	6	6	1	(200)	334,609055	7	7	1	6	6	0	(021)	385,739760
7	5	3	6	4	2	(200)	287,406653	9	5	4	8	4	5	(101)	336,189121	7	7	0	6	6	1	(021)	385,739760
5	3	3	4	2	2	(040)	287,411508	10	5	6	9	4	5	(002)	336,440127	7	4	4	6	3	3	(040)	386,078131
9	6	4	9	5	5	(040)	287,442965	10	5	6	9	4	5	(101)	336,724266	8	6	2	7	5	3	(021)	388,110595
10	2	9	10	1	10	(040)	287,826211	8	6	3	7	5	2	(200)	336,754987	8	6	3	7	5	2	(021)	388,384730
5	5	0	4	4	1	(021)	288,470555	7	5	3	6	4	2	(021)	336,969797	7	4	3	6	3	4	(040)	391,391287
6	6	1	5	5	0	(200)	288,806573	7	5	2	6	4	3	(021)	337,419312	9	5	4	8	4	5	(120)	393,112424
6	6	0	5	5	1	(200)	288,833881	9	5	4	8	4	5	(002)	337,631268	9	9	1	8	8	0	(200)	394,085782
7	5	2	6	4	3	(200)	288,959206	8	6	2	7	5	3	(200)	337,667639	9	9	0	8	8	1	(200)	394,085782
6	4	2	5	3	3	(120)	290,987080	9	5	4	8	4	5	(200)	338,062774	10	5	6	9	4	5	(021)	396,647888
5	5	1	4	4	0	(120)	296,222846	6	6	1	5	5	0	(021)	339,386067	8	6	3	7	5	2	(120)	397,778528
5	5	0	4	4	1	(120)	296,238795	5	4	2	4	3	1	(040)	340,072226	8	6	2	7	5	3	(120)	397,950054
6	2	4	5	1	5	(120)	297,872035	5	4	1	4	3	2	(040)	340,512765	7	7	1	6	6	0	(120)	398,114340
7	4	4	6	3	3	(021)	297,958606	8	4	4	7	3	5	(021)	341,822641	7	7	0	6	6	1	(120)	398,114340
5	3	2	4	2	3	(040)	299,120085	6	2	4	5	1	5	(040)	342,003670	10	7	3	9	6	4	(101)	398,669964
8	7	1	8	6	2	(040)	299,985627	9	4	5	8	3	6	(101)	342,025445	10	7	4	9	6	3	(101)	398,851141
9	7	2	9	6	3	(040)	300,934238	8	7	2	7	6	1	(002)	342,513714	6	5	2	5	4	1	(040)	400,343254
10	7	3	10	6	4	(040)	301,640995	8	7	1	7	6	2	(002)	342,523395	6	5	1	5	4	2	(040)	400,430590
8	4	4	7	3	5	(101)	302,207242	9	4	5	8	3	6	(200)	344,028661	10	7	4	9	6	3	(200)	403,937775
6	3	4	5	2	3	(040)	303,868996	7	5	3	6	4	2	(120)	344,166728	8	4	5	7	3	4	(040)	405,760666
7	4	4	6	3	3	(120)	305,014792	7	5	2	6	4	3	(120)	344,805393	10	7	3	9	6	4	(200)	406,105600
8	5	4	7	4	3	(101)	305,238489	8	4	4	7	3	5	(120)	346,026284	7	2	5	6	1	6	(040)	406,188140
8	4	4	7	3	5	(200)	306,261548	10	5	6	9	4	5	(200)	346,214671	10	5	6	9	4	5	(120)	406,989179
7	6	2	6	5	1	(002)	306,566874	8	7	1	7	6	2	(101)	352,480175	8	3	5	7	2	6	(040)	407,266344
7	6	1	6	5	2	(002)	306,635349	9	6	4	8	5	3	(101)	353,933356	10	7	3	9	6	4	(002)	408,569158
8	5	4	7	4	3	(200)	307,909559	9	6	3	8	5	4	(002)	355,985683	8	7	2	7	6	1	(021)	410,380278
7	6	2	6	5	1	(101)	307,970148	8	7	2	7	6	1	(200)	358,699157	8	7	1	7	6	2	(021)	410,380278
7	6	1	6	5	2	(101)	307,983831	8	5	4	7	4	3	(021)	359,473800	9	6	4	8	5	3	(021)	412,163738
8	5	3	7	4	4	(101)	309,304771	9	6	4	8	5	3	(200)	360,044227	9	8	2	8	7	1	(101)	413,425149
8	5	3	7	4	4	(002)	310,037953	8	3	5	7	2	6	(021)	360,072593	10	4	6	9	3	7	(120)	416,491855
9	8	1	9	7	2	(040)	310,357050	7	2	5	6	1	6	(120)	360,821077	9	3	6	8	2	7	(120)	417,482427
7	4	3	6	3	4	(021)	311,044563	8	5	3	7	4	4	(021)	362,035229	8	4	4	7	3	5	(040)	417,822917
6	5	2	5	4	1	(021)	312,092605	9	7	3	8	6	2	(002)	362,077779	10	4	6	9	3	7	(021)	420,575175
7	6	2	6	5	1	(200)	312,908798	9	7	2	8	6	3	(002)	362,136278	9	6	4	8	5	3	(120)	421,650995
6	5	1	5	4	2	(021)	312,980275	6	4	3	5	3	2	(040)	363,832902	9	4	6	8	3	5	(040)	421,842117
8	5	3	7	4	4	(200)	312,994046	7	6	2	6	5	1	(021)	364,052186	9	6	3	8	5	4	(120)	422,385619
7	6	1	6	5	2	(200)	313,111662	9	6	3	8	5	4	(200)	364,223858	8	7	2	7	6	1	(120)	422,809914
4	4	1	3	3	0	(040)	315,557682	7	6	1	6	5	2	(021)	364,791312	8	7	1	7	6	2	(120)	422,809914
4	4	0	3	3	1	(040)	315,621595	6	4	2	5	3	3	(040)	365,540061	10	9	2	9	8	1	(002)	423,065363
7	3	5	6	2	4	(040)	316,293718	10	5	5	9	4	6	(101)	366,262678	10	9	1	9	8	2	(002)	423,065363

[a] $(\nu_1\nu_2\nu_3)$

Table 2.6 – *Suite*

J'	K'_a	K'_c	J''	K''_a	K''_c	*niv.*[a]	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	J'	K'_a	K'_c	J''	K''_a	K''_c	*niv.*[a]	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}
7	5	3	6	4	2	(040)	424,659525	9	8	1	8	7	2	(120)	467,785551
7	5	2	6	4	3	(040)	425,126870	9	5	5	8	4	4	(040)	468,160852
8	8	1	7	7	0	(021)	425,541132	7	7	1	6	6	0	(040)	471,066685
6	6	0	5	5	1	(040)	427,118992	7	7	0	6	6	1	(040)	471,066685
6	6	1	5	5	0	(040)	427,124848	10	7	4	9	6	3	(120)	471,399317
8	2	6	7	1	7	(120)	428,185748	10	7	3	9	6	4	(120)	471,479150
10	5	5	9	4	6	(120)	428,466944	9	5	4	8	4	5	(040)	474,050144
10	8	3	9	7	2	(002)	431,691374	8	2	6	7	1	7	(040)	477,292494
10	8	2	9	7	3	(002)	431,700908	8	6	3	7	5	2	(040)	477,438506
10	8	3	9	7	2	(200)	432,703075	8	6	2	7	5	3	(040)	477,757338
10	8	2	9	7	3	(200)	432,720672	10	9	2	9	8	1	(200)	487,252628
10	4	7	9	3	6	(040)	433,455883	10	8	3	9	7	2	(120)	492,053681
9	7	3	8	6	2	(021)	434,638433	10	8	2	9	7	3	(120)	492,053681
9	7	2	8	6	3	(021)	434,663062	8	7	2	7	6	1	(040)	496,039983
10	6	5	9	5	4	(021)	435,030330	8	7	1	7	6	2	(040)	496,039983
10	6	4	9	5	5	(021)	436,321962	10	5	5	9	4	6	(040)	498,630602
8	8	1	7	7	0	(120)	442,932664	10	10	1	9	9	0	(021)	500,254102
8	8	0	7	7	1	(120)	442,932664	10	5	6	9	4	5	(040)	501,177083
10	6	4	9	5	5	(120)	443,324150	9	9	1	8	8	0	(021)	501,532904
10	6	5	9	5	4	(120)	444,774594	9	9	0	8	8	1	(021)	501,532904
9	4	5	8	3	6	(040)	446,755210	9	6	4	8	5	3	(040)	502,213059
9	7	3	8	6	2	(120)	447,312954	9	6	3	8	5	4	(040)	503,415589
9	7	2	8	6	3	(120)	447,329756	8	8	1	7	7	0	(040)	506,565659
8	5	4	7	4	3	(040)	447,529530	8	8	0	7	7	1	(040)	506,565659
9	8	2	8	7	1	(021)	449,247987	9	7	3	8	6	2	(040)	520,666141
9	8	1	8	7	2	(021)	449,247987	9	7	2	8	6	3	(040)	520,666141
8	5	3	7	4	4	(040)	449,631321	10	9	2	9	8	1	(021)	527,238413
7	6	2	6	5	1	(040)	452,374575	10	9	1	9	8	2	(021)	527,238413
7	6	1	6	5	2	(040)	452,427012	10	6	4	9	5	5	(040)	530,667796
9	3	6	8	2	7	(040)	455,673129	10	7	4	9	6	3	(040)	544,834134
10	7	4	9	6	3	(021)	458,398844	10	7	3	9	6	4	(040)	544,876213
10	7	3	9	6	4	(021)	458,508397	9	2	7	8	1	8	(040)	553,854603
9	8	2	8	7	1	(120)	467,785551								

[a] $(\nu_1\nu_2\nu_3)$

2.2 La molécule NH_3

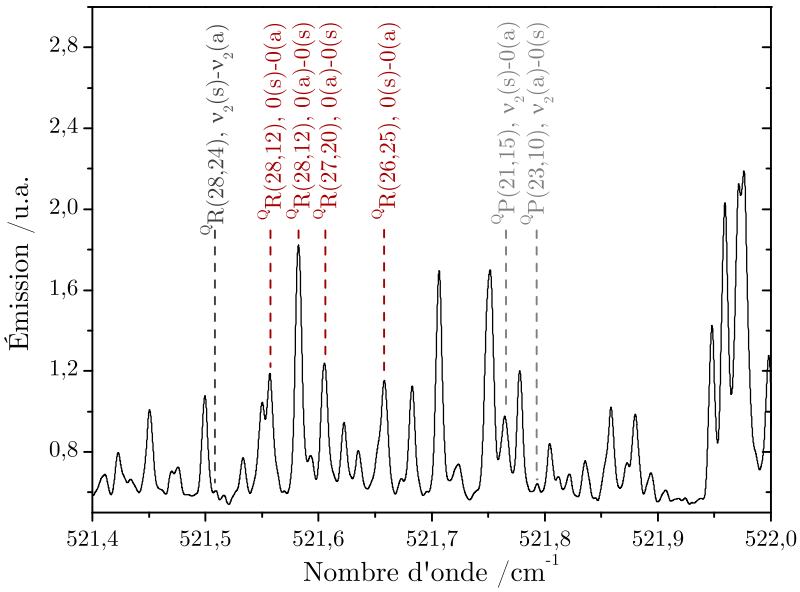


FIGURE *2.8 – Portion du spectre de NH_3 enregistré dans l'IRL par spectroscopie d'émission et attribution effectuée à ce jour.*

Nous avons effectué un travail similaire à celui sur H_2O dans le but de compléter les niveaux d'énergie connus de la molécule NH_3 en enregistrant des transitions de rotation pure impliquant des niveaux d'énergie excités. Ce travail a été réalisé en collaboration avec les équipes du *Jet Propulsion Laboratory* (JPL, USA) et des universités de *Toyama* (Japon) et de *Cologne* (Allemagne) et a donné lieu à une publication dans *Journal of Chemical Physics*[2].

Nous avons enregistré un spectre d'émission de la molécule NH_3 à la résolution de 0,004 cm^{-1} (20 h d'acquisition environ). Une portion du spectre obtenu est présenté en figure 2.8. Les niveaux ro-vibrationnels excités de NH_3 ont été peuplés par la décharge RF opérant à une puissance de 900 W avec un flux de 10 mbar de NH_3. Le spectre, caractérisé par sa très grande densité de raies, présente des transitions rotationnelles et ro-vibrationnelles de NH_3 ainsi que des transitions de rotation pure du radical NH_2 produit dans la décharge (voir chapitre 3.4).

2. S. Yu, J. C. Pearson, B. J. Drouin, K. Sung, O. Pirali, M. Vervloet, M. A. Martin-Drumel, C. P. Endres, T. Shiraishi, K. Kobayashi & F. Matsushima, "Submillimeter-wave and far-infrared spectroscopy of high-J transitions of the ground and $\nu_2 = 1$ states of ammonia", *Journal of Chemical Physics* **133**, 174317 (2010)

1515 transitions de rotation pure impliquant les deux premiers états vibrationnels ($J_{max} = 35$) ont complétés 177 transitions mesurées à très haute résolution au JPL (avec une chaîne de multiplication de fréquences) et à l'université de Toyama (par technique Tu-FIR) dans la gamme 0,3 – 4,7 THz ($J_{max} = 23$). Les paramètres effectifs de NH_3 ont ainsi pu être ajustés avec une déviation standard réduite de 0,9.

À ce jour, seules les transitions de rotation pure et de ro-vibration impliquant les deux premiers états vibrationnels de la molécule ont pu être analysées et de nombreuses transitions impliquant des niveaux vibrationnels plus excités restent à attribuer (voir le nombre important de transitions non attribuées sur la figure 2.8).

2.3 Conclusion et perspectives

Le dispositif de décharge RF pour la spectroscopie d'émission s'est avéré être un outil performant pour enregistrer les spectres à haute température de molécules à moments dipolaires très élevés. Nous avons pu mesurer à relativement haute résolution des transitions de rotation pure et de ro-vibration impliquant des niveaux d'énergie excités de ces molécules. Ces mesures se sont avérées complémentaires des spectres enregistrés dans la gamme des micro-ondes et ont permis d'améliorer la précision sur les niveaux d'énergie connus des molécules H_2O et NH_3. Cependant, de nombreuses transitions observées sur les spectres d'émission que nous avons enregistrés restent non attribuées à ce jour. À ce titre, le spectre de NH_3 fait actuellement l'objet d'une collaboration avec J. Tennyson et S. N. Yurchenko (*University College of London*, Grande Bretagne) dans le but d'utiliser leur approche *ab initio* pour aider à l'analyse de nos données expérimentales.

Les spectres d'émission des molécules HDO, D_2O, HCN et H_2S obtenus avec le même dispositif expérimental seront également prochainement analysés.

Chapitre 3

Spectroscopie de radicaux

Sommaire

3.1 Le radical SO 178
3.1.1 État de l'art 178
3.1.2 Spectroscopie du radical 178
3.1.3 Notre travail 180
3.2 Le radical CH 185
3.2.1 État de l'art 185
3.2.2 Spectroscopie du radical 186
3.2.3 Notre travail 188
3.3 Les radicaux OH et SH 193
3.3.1 Introduction 193
3.3.2 Spectroscopie des radicaux OH et SH 194
3.3.3 État de l'art 196
3.3.4 Travail expérimental 197
3.3.5 Radical OH : résultats et analyse 201
3.3.6 Radical SH : résultats et analyse 207
3.3.7 Distance inter-nucléaire à l'équilibre 209
3.3.8 Bilan 210
3.4 Les radicaux $^{14}NH_2$, $^{15}NH_2$, ND_2 et NHD 217
3.4.1 Introduction 217
3.4.2 Spectroscopie du radical $^{14}NH_2$ 219
3.4.3 Spectres expérimentaux 222
3.4.4 Analyse de $^{14}NH_2$ 228
3.4.5 Analyse des spectres des isotopologues 232
3.5 Autres espèces instables étudiées 245
3.5.1 Spectroscopie d'absorption de la bande ν_3 de C_3 245
3.5.2 Spectroscopie du radical ^{15}NH 245

3.1 Le radical SO ($X^3\Sigma^-$)

3.1.1 État de l'art

Détecté pour la première fois dans le milieu interstellaire par l'observation de ses transitions de rotation pure dans un nuage moléculaire associé aux régions HII (Gottlieb et Ball 1973), le monoxide de soufre SO a depuis été identifié dans une grande variété d'environnements astrophysiques (par exemple les enveloppes des étoiles riches en oxygène des géantes rouges, Klaus et al. 1994, et références associées). SO est particulièrement abondant dans les régions de formation des étoiles, zones des nuages interstellaires géants caractérisées par de hautes températures et concentrations de gaz (Blake et al. 1987). SO est également un intermédiaire de réaction important pour la combustion et l'atmosphère terrestre en raison de sa grande réactivité et de son rôle dans des réactions chimiques impliquant des molécules contenant des atomes d'oxygène et de soufre (voir Burkholder et al. 1987).

En laboratoire, depuis la première observation de transitions électroniques de SO (Martin 1932), de nombreuses études ont été dédiées à la spectroscopie électronique (Colin 1968), ro-vibrationnelle (Kanamori et al. 1985 ; Burkholder et al. 1987) et rotationnelle de ce radical. Les transitions de rotation pure de SO ont été observées dans une gamme spectrale s'étendant des régions micro-ondes (Lovas et al. 1992) aux THz (Cazzoli et al. 1994) dans de nombreux états vibrationnels de l'état électronique fondamental (Bogey et al. 1982). SO fût également la première molécule pour laquelle des transitions rotationnelles ont été détectées dans un état électronique excité (Saito 1970 ; Clark et De Lucia 1976 ; Endo et al. 1987). Dans la gamme de l'IRL, une seule étude a été publiée à ce jour par technique de résonance magnétique laser (LMR, Cheung et al. 1991) et de nombreuses transitions rotationnelles de la gamme HIFI restent non-observées en laboratoire.

3.1.2 Spectroscopie du radical

Le monoxide de soufre SO a une configuration électronique fondamentale en $\cdots(\pi)^2$ donnant trois états électroniques $X^3\Sigma^-$, $a^1\Delta$ et b $^1\Sigma^+$. Dans son état électronique fondamental, SO est un intermédiaire entre les cas (a) et (b) de Hund et

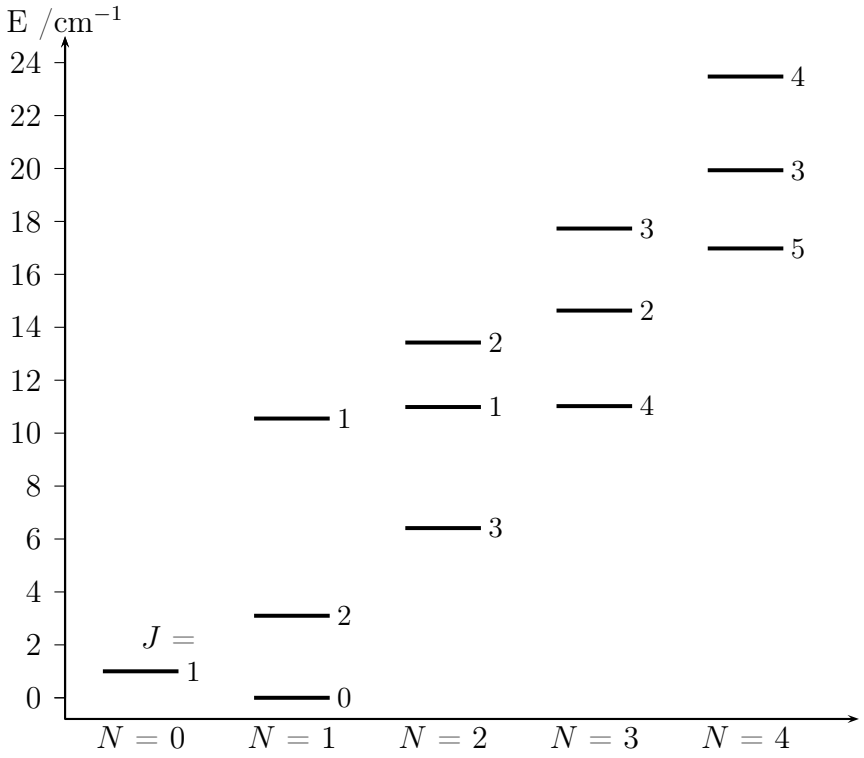


FIGURE ***3.1*** *– Schéma énergétique des niveaux rotationnels du radical SO pour les premières valeurs de N. Les nombres quantiques N, J sont indiqués pour chacun des niveaux.*

possède une structure rotationnelle fine due aux couplages entre les spins électronique et la rotation de la molécule. Ceci se traduit par deux effets : le couplage spin-spin (interaction entre les moments magnétiques associés aux deux électrons non appariés sous l'effet de la rotation) et le couplage spin-rotation (interaction avec les états excités Π). Pour les niveaux rotationnels de faible énergie, le couplage spin-spin est dominant. Le couplage spin-rotation devient prépondérant pour les grandes valeurs de nombres quantiques de rotation. Par convention, on décrit la structure rotationnelle du radical dans le cas (b) de Hund avec $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{N} + \boldsymbol{S}$ où $\boldsymbol{J}$ est le moment angulaire total, $\boldsymbol{N}$ le moment angulaire sans le spin et $\boldsymbol{S}$ le moment angulaire de spin des électrons. Comme $S = 1$, chaque niveau rotationnel de nombre quantique $N > 0$ possède trois composantes (on parle de triplet de spin ou triplet de type-ρ) correspondant aux trois orientations dans l'espace possibles du vecteur de spin électronique. Ces sous-niveaux rotationnels sont désignés par le nombre quantique J associé au moment angulaire total (voir figure 3.1).

L'Hamiltonien effectif décrivant les niveaux rotationnels d'un état $^3\Sigma$ s'écrit (Gordy et R. Cook 1984) :

$$\mathscr{H}_{eff} = \mathscr{H}_{rotationnel} + \mathscr{H}_{spin\text{-}spin} + \mathscr{H}_{spin\text{-}rotation} \tag{III.3.1}$$

Si l'on néglige les effets de distorsion centrifuge, l'équation précédente devient :

$$\mathscr{H}_{eff} = B\boldsymbol{N}^2 + \frac{2}{3}\lambda\left(3S_z^2 - \boldsymbol{S}^2\right) + \gamma\boldsymbol{N}\cdot\boldsymbol{S} \tag{III.3.2}$$

où B est la constante rotationnelle, λ la constante de couplage spin-spin et γ la constant de couplage spin-rotation.

3.1.3 Notre travail

Nous avons enregistré les transitions de rotation pure du radical SO dans la gamme spectrale 44 – 93 cm^{-1} à une résolution de 0,001 cm^{-1}. Le radical SO était un produit secondaire sur le spectre d'absorption du radical SH enregistré avec rayonnement synchrotron dans la cellule de décharge à colonne positive (voir plus loin chapitre 3.3). Un flux continu de H_2S, He, H_2 et d'air (aux pressions respectives : 0,01 / 1,15 / 0,14 / 0,06 mbar) était excité par une décharge continue (980 V / 1 A). Ce spectre a été calibré à l'aide des transitions de H_2O résiduelles (voir figure 3.2) et présente une déviation standard après calibration de $3,4 \times 10^{-5}$ cm^{-1}.

102 transitions de SO ont été identifiées sur le spectre expérimental (N = 31 à 65) avec un rapport S/B d'environ 5 pour les transitions les plus intenses permettant une précision sur la fréquence des transitions d'environ 0,00007 cm^{-1} ($\sim$ 2 MHz) (voir Fig. 3.3). Parmi ces transitions identifiées, 99 sont observées pour la première fois et 22 d'entre elles sont dans les fenêtres spectrales de HIFI. En raison de notre résolution spectrale limitée, les transitions impliquant N = 31 à 43 présentent des triplets rotationnels non résolus (voir Fig. 3.3). La précision des transitions non complètement résolues ou présentant un faible rapport S/B a été dégradée par un facteur 2. La liste des transitions observées est présentée en table 3.3.

Ces transitions ont été ajustées avec les données de la littérature impliquant l'état vibrationnel fondamental de SO (voir table 3.1) à l'aide des programmes SPFIT/SPCAT (Pickett 1991). Les transitions de ro-vibration n'ont pas été incluses dans cet ajustement. Toutes les données de la littérature sont exprimées en MHz,

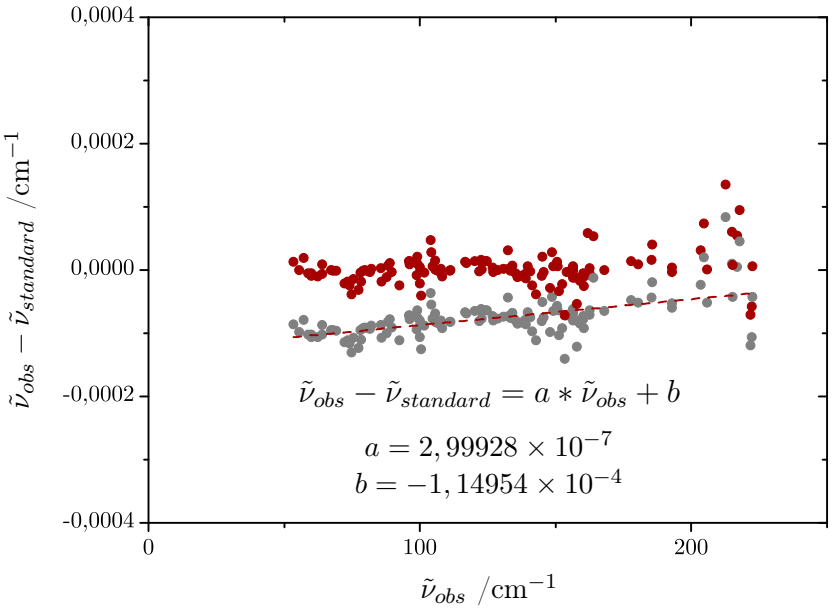


FIGURE *3.2* – *Dispersion avant (en gris) et après calibration (en rouge) des transitions de H_2O résiduelles sur le spectre des radicaux SO et SH, et régression linéaire associée à la calibration.*

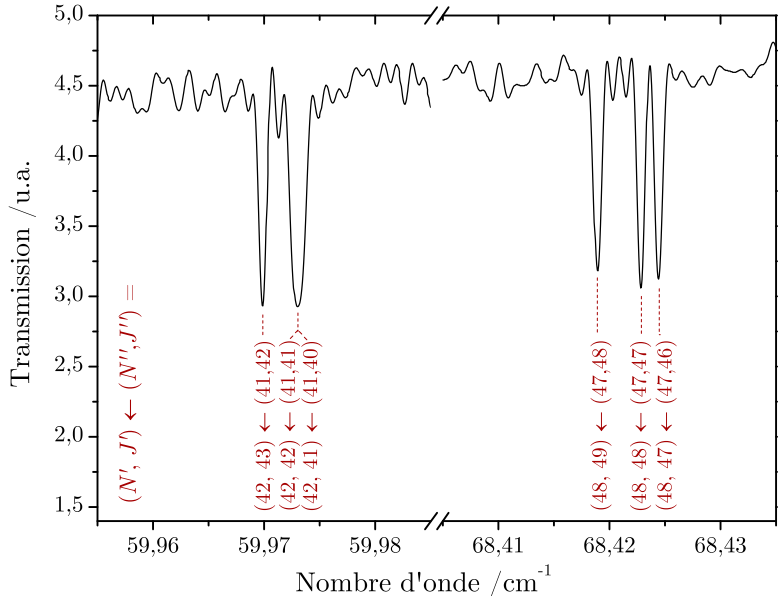


FIGURE *3.3* – *Portion du spectre d'absorption (présenté en transmission) du radical SO.*

et nos données IRL en cm^{-1}. Au total, 184 transitions ont permis d'ajuster 7 paramètres effectifs : B, λ_0 et γ_0 les constantes de rotation, d'interaction spin-spin et d'interaction spin-rotation, ainsi que leurs paramètres de distorsion centrifuge D, H, λ_1 et γ_1. La table 3.2 présente les paramètres obtenus au cours de ce travail. Ces paramètres sont en très bon accord avec les valeurs précédemment reportées par Cazzoli et al. (1994) et par le CDMS (Müller et al. 2001) et les paramètres rotationnels sont mieux déterminés. La déviation standard réduite de l'ajustement est de 0,64 et la valeur RMS de nos données IRL est de 5×10^{-5} cm^{-1}. Ce travail a donné lieu à une publication acceptée en proceeding de la conférence ECLA 2011 [1].

1. M. A. Martin-Drumel, O. Pirali, S. Eliet & A. Cuisset, "High resolution far infrared laboratory spectroscopy of transient species: Application to SO radical ($X^3\Sigma^-$)", accepté en proceeding de la conférence ECLA 2011 (*European Conference on Laboratory Astrophysics*)

Transition	v	Référence
Rotation pure	0	Winnewisser et al. (1964) ; Powell et Lide (1964) ; Amano et al. (1967) ; Tiemann (1974) ; Clark et De Lucia (1976) ; Tiemann (1982) ; Cazzoli et al. (1994) ; Klaus et al. (1996) ; Bogey et al. (1997) ; Hansen et al. (1998)

Table *3.1* – *Transitions du radical SO dans l'état électronique* $X^3\Sigma^-$ *incluses dans notre ajustement.*

	Notre travail	Réf. [1]	Réf. [2]
Rotation			
B	21 523,556 16 (37)	21 523,554 4 (11)	21 523,555 78 (45)
$D \times 10^3$	33,915 56 (70)	33,913 8 (43)	33,914 3 (11)
$H \times 10^9$	-7,09 (17)	-7,9 (15)	-7,96 (83)
Spin-Spin			
λ_0	158 254,387 (13)	158 254,401 (16)	158 254,387 (13)
λ_1	0,306 53 (20)	0,305 87 (66)	0,306 58 (21)
Spin-Rotation			
γ_0	-168,304 1 (40)	-168,310 5 (51)	-168,305 2 (37)
$\gamma_1 \times 10^3$	-0,523 1 (85)	-0,536 (29)	-0,522 1 (87)
N. transitions	184	53	66
RMS - MW / MHz	0,264	0,377	0,1453
RMS - IR / cm^{-1}	0,00005	–	–
σ	0,64	–	0,65

[1] Cazzoli et al. (1994)
[2] CDMS, Müller et al. (2001)

Table *3.2* – *Constantes moléculaires (en MHz) du radical SO dans* $v = 0$ *de l'état électronique fondamental* $X^3\Sigma^-$*. Comparaison avec les précédentes publications.*

N'	N''	J'	J''	$\tilde{\nu}_{obs}$ /cm^{-1}	*inc.*[a]	*o-c*[b]	N'	N''	J'	J''	$\tilde{\nu}_{obs}$ /cm^{-1}	*inc.*[a]	*o-c*[b]
31	30	30	29	44,375769	70	39	49	48	50	49	69,822844	70	7
		31	30	44,378554	140	-55			49	48	69,826876	70	35
		32	31						48	47	69,828560	70	-43
32	31	31	30	45,798539	70	-95	50	49	51	50	71,225337	70	31
		32	31	45,800849	140	22			50	49	71,229479	70	34
		33	32						49	48	71,231267	70	-46
33	32	32	31	47,220509	70	-114	51	50	52	51	72,626431	70	11
		34	33	47,222116	140	-77			51	50	72,630691	70	4
		33	32						50	49	72,632633	70	-23
34	33	33	32	48,641973	140	-21	52	51	53	52	74,026121	70	-30
		35	34						52	51	74,030447	70	-94
		34	33	48,643102	70	59			51	50	74,032624	70	21
35	34	36	35	50,061702	140	-42	53	52	54	53	75,424413	70	-59
		34	33						53	52	75,428981	70	2
		35	34	50,062828	70	44			52	51	75,431210	70	82
36	35	37	36	51,480342	70	144	54	53	55	54	76,821344	70	-10
		35	34	51,481413	140	186			54	53	76,825986	70	12
		36	35						53	52	76,828252	70	47
37	36	38	37	52,897724	70	4	55	54	56	55	78,216744	70	-26
		36	35	52,899144	140	-41			55	54	78,221452	70	-46
		37	36						54	53	78,223791	70	-15
38	37	39	38	54,314319	70	62	56	55	57	56	79,610659	70	-33
		37	36	54,316070	140	-55			56	55	79,615551	70	27
		38	37						55	54	79,617993	70	89
39	38	40	39	55,729740	70	-38	57	56	58	57	81,003118	70	25
		39	38	55,732035	140	15			57	56	81,007988	70	-37
		38	37						56	55	81,010452	70	-20
40	39	41	40	57,144257	70	3	58	57	59	58	82,393949	70	5
		40	39	57,146821	140	-24			58	57	82,398966	70	-6
		39	38						57	56	82,401453	70	-30
41	40	42	41	58,557637	70	-21	59	58	60	59	83,783303	70	85
		41	40	58,560572	140	-1			59	58	83,788357	70	17
		40	39						58	57	83,790983	70	74
42	41	43	42	59,969969	70	10	60	59	61	60	85,170905	70	17
		42	41	59,973088	140	-90			60	59	85,176070	70	-29
		41	40						59	58	85,178762	70	37
43	42	44	43	61,381157	70	27	61	60	62	61	86,556964	70	39
		43	42	61,384147	70	-22			61	60	86,562216	70	-8
		42	41	61,385063	70	-34			60	59	86,564894	70	-8
45	44	46	45	64,199957	70	-11	62	61	63	62	87,941374	140	71
		45	44	64,203312	70	-52			62	61	87,946671	140	-15
		44	43	64,204658	70	47			61	60	87,949400	140	-13
46	45	47	46	65,607554	70	-24	63	62	64	63	89,324055	140	62
		46	45	65,611166	70	28			63	62	89,329491	140	34
		45	44	65,612550	70	22			62	61	89,332302	140	71
47	46	48	47	67,013954	70	9	64	63	65	64	90,704772	140	-195
		47	46	67,017676	70	15			64	63	90,710547	140	36
		46	45	67,019177	70	-6	65	64	66	65	92,084121	140	-78
48	47	49	48	68,419027	70	-14			65	64	92,089800	140	-20
		48	47	68,422956	70	52			64	63	92,092654	140	-25
		47	46	68,424515	70	-35							

[a] Incertitude sur le nombre d'onde de la transition $\times 10^{-6}$ cm^{-1}

[b] Différence entre les nombres d'onde observés expérimentalement et calculés $\times 10^{-6}$ cm^{-1}

TABLE *3.3* – *Liste de transitions rotationnelles du radical SO enregistrées au cours de ce travail.*

3.2 Le radical CH ($X^2\Pi_r$)

3.2.1 État de l'art

Le plus simple des radicaux carbonés, le radical méthylidyne CH, a été l'une des toutes premières espèces identifiées dans le milieu interstellaire (Swings et Rosenfeld 1937 ; A. McKellar 1940) grâce à l'observation de ses transitions électroniques dans les nuages gazeux interstellaires. Il fut ensuite détecté par radio-astronomie (Rydbeck et al. 1973 ; Turner et Zuckerma 1974), avant même que son spectre de rotation pure ne soit observé en laboratoire, grâce à des prédictions basées sur des calculs *ab initio* ou semi-empiriques. Depuis, CH a été observé en abondance dans une grande variété de sources astronomiques comme le milieu interstellaire (Rydbeck et al. 1976 ; Bernath 1987), les atmosphères stellaires (Herzberg 1950) ou encore le soleil (Mélen et al. 1989). Outre son intérêt pour l'astrophysique, le radical CH est également impliqué dans les phénomènes de combustion (responsable par exemple de la lumière bleue émise par les flammes des composés organiques en combustion, Ubachs, Meyer et al. 1986) ou encore d'explosion (Bernath 1987 ; Dean et Hanson 1989)

Observé en laboratoire pour la première fois en 1918 (Heurlinger et Hulthén 1919), CH a depuis été l'un des radicaux les plus étudiés expérimentalement et théoriquement (Brown et Evenson 1983[b]). De nombreux travaux ont porté sur l'étude du spectre électronique de ce radical (Herzberg et J. W. C. Johns 1969 ; Bembenek et al. 1990 ; Bernath et al. 1991) et la structure hyperfine des états électroniques excités a pu être résolue dans des expériences en jet moléculaire (Ubachs, Van Herpen et al. 1986 ; Ubachs, Meyer et al. 1986). Dans l'état électronique fondamental, les transitions de rotation pure du radical dans $v = 0$ observées initialement dans l'IRL par technique LMR (Evenson et al. 1971 ; Hougen et al. 1978 ; Brown et Evenson 1983[a]), ont ensuite été détectées dans la gamme des micro-ondes (Brazier et Brown 1983 ; Bogey et al. 1983). Les spectres de dédoublement Λ (Lovas et Suenram 1989 ; Amano 2000 ; McCarthy et al. 2006), de rotation pure (Davidson et al. 2001) et de ro-vibration (Lubic et Amano 1984 ; Bernath 1987 ; Bernath et al. 1991) ont depuis été beaucoup étudiés. Les transitions de rotation pure et de dédoublement Λ de CH ont récemment été observées dans $v = 1$ (Jackson et al. 2008). La liste la plus complète des constantes moléculaire du radical CH dans son état électronique

fondamental (pour $v = 0$ à 5) a été publiée par COLIN et BERNATH (2010).

3.2.2 Spectroscopie du radical

L'état électronique fondamental $X^2\Pi$ du radical CH découle de sa configuration électronique en $\cdots(\pi)^1$. La constante A de couplage spin-orbite étant positive, l'état X est un $^2\Pi$ régulier et le sous-niveau $X^2\Pi_{1/2}$ est à plus basse énergie que le sous-niveau $X^2\Pi_{3/2}$. Le radical CH présente la particularité d'être à la limite entre les cas (a) et (b) de Hund ($A = 1,98B$, voir table 3.6). Bien que la notation dans chacun de ces deux cas soit possible, la notation en cas (b) est la plus appropriée (HOUGEN et al. 1978). Chaque niveau rotationnel de nombre quantique N est divisé en un doublet de spin-rotation donnant lieu à la structure fine du radical. Ces deux sous-niveaux sont identifiés par le nombre quantique J tel que $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{N} + \boldsymbol{S}$, où $\boldsymbol{J}$ est le moment angulaire total, $\boldsymbol{N}$ le moment angulaire sans le spin et $\mathbf{S}$ le moment angulaire de spin électronique. La composante de plus basse énergie ($^2\Pi_{1/2}$) prend ainsi la valeur $J = N - 1/2$ alors que pour la composante de plus haute énergie ($^2\Pi_{3/2}$) J vaut $N + 1/2$. On remarque que comme $A = 1,98B$, l'amplitude du dédoublement des niveaux rotationnels est plus faible que celle généralement associée au couplage spin-orbite (voir figure 3.4 et pour comparaison les radicaux OH et SH au chapitre 3.3).

Pour chacun de ces niveaux de nombre quantique J, le dédoublement Λ donne lieu à deux sous-niveaux identifiés par leur parité + ou −. Enfin, le couplage entre le spin nucléaire du noyau d'hydrogène ^{1}H et le moment angulaire de rotation donne lieu à deux sous-niveaux de structure hyperfine représentés par le nombre quantique F, projection du moment angulaire total avec spin nucléaire définit par la relation $\boldsymbol{F} = \boldsymbol{J} + \boldsymbol{I}_H$ (où $\boldsymbol{I}_H$ est le spin du noyau d'hydrogène). La figure 3.4 présente un diagramme schématique des premiers niveaux d'énergie du radical CH (la structure hyperfine n'est pas représentée).

L'Hamiltonien effectif décrivant les niveaux rotationnels d'un état $^2\Pi$ s'écrit :

$$\mathscr{H}_{eff} = \mathscr{H}_{rotationnel} + \mathscr{H}_{structure\ fine} + \mathscr{H}_{dédoublement\ \Lambda} + \mathscr{H}_{structure\ hyperfine} \quad \text{(III.3.3)}$$

où, en négligeant les effets de distorsion centrifuge (BROWN et CARRINGTON 2003 ;

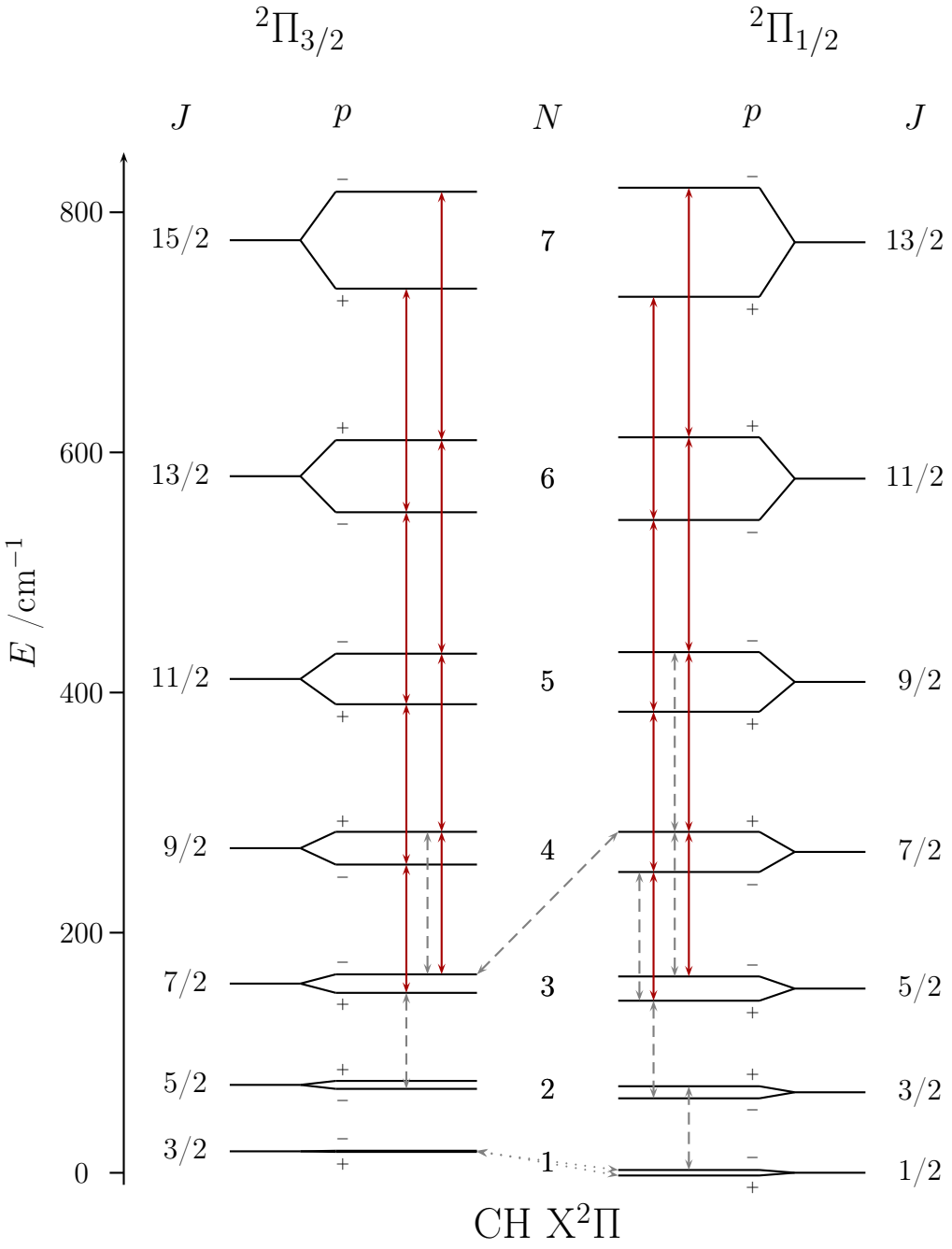


Figure 3.4 – *Diagramme schématique des niveaux d'énergie de CH dans son état vibrationnel fondamental (le dédoublement Λ est amplifié d'un facteur 40 et la structure hyperfine, non résolue au cours de ce travail, n'est pas représentée). Les transitions de rotation pure observées au cours de travail (en rouge), par* Amano *(2000, en pointillés) et* Davidson *et al. (2001, en tirets) sont indiquées. Pour des raison de clarté, les transitions de dédoublement Λ de la littérature ne sont pas représentées.*

Brown et Merer 1979) :

$$\mathscr{H}_{rotationnel} = B\boldsymbol{N}^2 \quad \text{(III.3.4)}$$

$$\mathscr{H}_{structure\ fine} = AL_z \cdot S_z + \gamma \boldsymbol{N} \cdot \boldsymbol{S} \quad \text{(III.3.5)}$$

$$\mathscr{H}_{dédoublement\ \Lambda} = -\frac{1}{2}p(N_+S_+ + N_-S_-) + \frac{1}{2}q(N_+^2 + N_-^2) \quad \text{(III.3.6)}$$

$$\mathscr{H}_{structure\ hyperfine} = a\boldsymbol{I} \cdot \boldsymbol{L} + b\boldsymbol{I} \cdot \boldsymbol{S} + cI_z \cdot S_z + \frac{1}{2}d(e^{2i\phi}I^-S^- + e^{-2i\phi}I^+S^+) + C(\boldsymbol{I} \cdot \boldsymbol{J}) \quad \text{(III.3.7)}$$

où B est la constante rotationnelle, A et γ sont les constantes de couplage spin-orbite et de spin-rotation, p et q les constantes de dédoublement Λ et a, b, c, d et C les constantes hyperfines. L'équation III.3.7 est valable pour toutes les molécules à couche ouverte (Frosch et Foley 1952).

3.2.3 Notre travail

Nous avons enregistré un spectre d'absorption du radical CH dans la gamme 50 – 400 cm^{-1} avec une résolution de 0,001 cm^{-1}. Le radical CH a été produit dans la cellule de décharge à colonne positive à partir d'un flux de CH_4 dilué dans de l'hélium. Un courant de 2 A (pour 1 kV) a été nécessaire pour observer le radical dans l'IRL. Le spectre obtenu est le résultat de la co-addition de 110 balayages du miroir mobile. Cette expérience étant consécutive à une expérience sur le radical NH_2, des molécules résiduelles de NH_3 désorbaient des parois de la cellule entraînant la présence de transitions de cette molécule sur le spectre (figure 3.6). Une fuite dans l'injection d'hélium a également entraîné la présence de H_2O. En conséquence, des transitions du radical OH (produit dans la décharge) sont également visibles sur le spectre. La figure 3.5 présente la dispersion avant et après calibration des transitions de H_2O résiduelles sur le spectre. La déviation standard après calibration prend une valeur moyenne de 1,9 $\times 10^{-5}$ cm^{-1}. 16 transitions de rotation pure de CH, avec N compris entre 4 et 7, ont été attribuées entre 100 et 200 cm^{-1} (voir figure 3.6 et table 3.4). La résolution spectrale de 0,001 cm^{-1} était insuffisante pour observer la structure hyperfine du radical. Parmi les transitions observées, 12 sont reportées pour la première fois dans l'IRL avec une précision de 0,0001 cm^{-1} pour les transitions les plus intenses. Cette précision expérimentale est dégradée à 0,0002 cm^{-1} pour les transitions présentant un rapport S/B de 2 ou moins. Les transitions enregistrées au cours de ce travail sont représentées sur

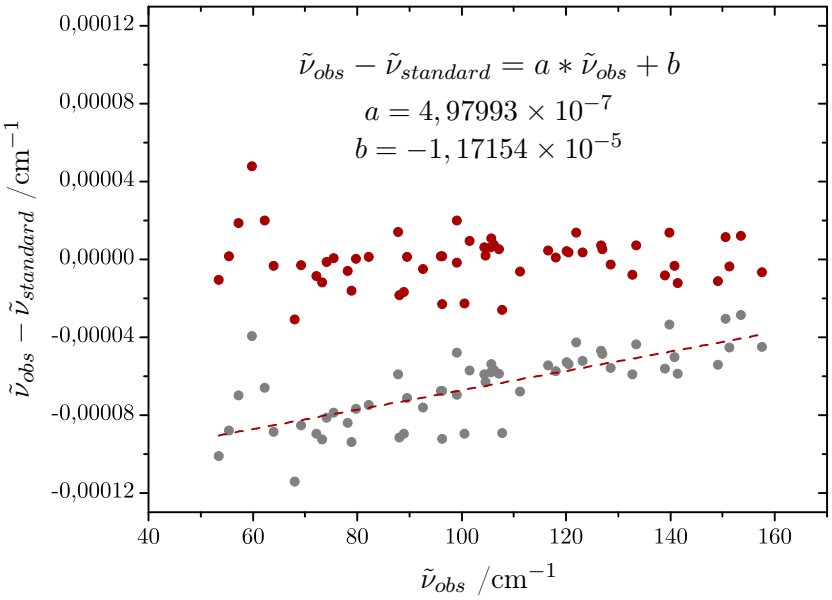


FIGURE ***3.5*** – *Dispersion avant (en gris) et après calibration (en rouge) des transitions de H_2O résiduelles sur le spectre du radical CH ; régression linéaire associée à la calibration.*

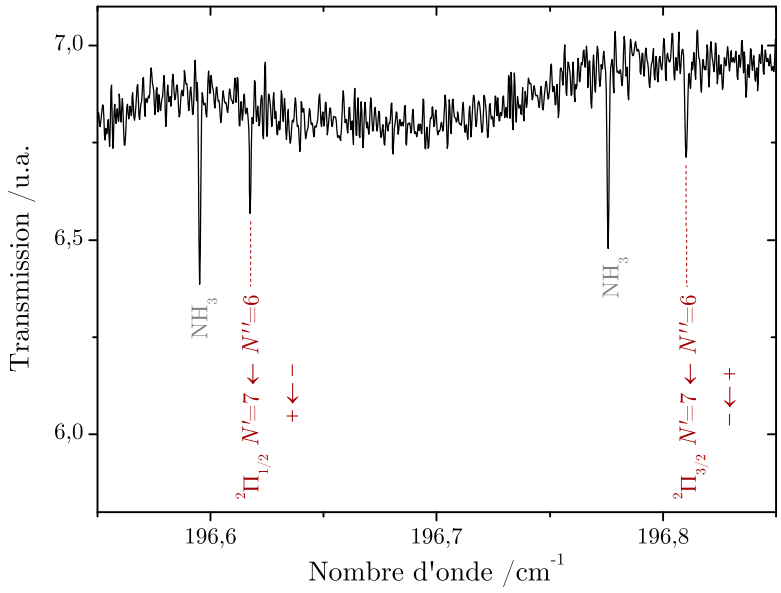


FIGURE ***3.6*** – *Portion du spectre d'absorption dans l'IRL du radical CH. Les transitions de NH_3 sont dues à la désorption des parois de la cellule.*

le diagramme des premiers niveaux d'énergie du radical dans son état vibrationnel fondamental (figure 3.4).

N'	p'	J'	N''	p''	J''	$\tilde{\nu}_{obs.}$	$inc.^a$	$o\text{-}c^b$
4	-1	5	3	1	4	112,63779	10	11
4	1	5	3	-1	4	112,92679	20	-3
4	-1	4	3	1	3	113,65140	20	-6
4	1	4	3	-1	3	113,97395	20	13
5	1	6	4	-1	5	140,75699	10	1
5	-1	6	4	1	5	141,11988	10	1
5	1	5	4	-1	4	141,38075	10	4
5	-1	5	4	1	4	141,77646	10	-2
6	-1	7	5	1	6	168,64786	20	8
6	-1	6	5	1	5	169,07433	20	-13
6	1	7	5	-1	6	169,08280	10	6
6	1	6	5	-1	5	169,54191	10	1
7	1	8	6	-1	7	196,30532	10	19
7	1	7	6	-1	6	196,61761	10	16
7	-1	8	6	1	7	196,81021	20	17
7	-1	7	6	1	6	197,15472	20	23

[a] Incertitude sur le nombre d'onde de la transition $\times 10^{-5}$ cm^{-1}
[b] Différence entre les nombres d'onde observés expérimentalement et calculés $\times 10^{-5}$ cm^{-1}

TABLE *3.4* – *Transitions de rotation pure du radical CH ($X^2\Pi$) observées dans $v = 0$ au cours de ce travail.*

Un nouveau jeu de constantes moléculaires a été ajusté pour le radical CH à partir de nos nouvelles mesures et des transitions de rotation pure dans l'état vibrationnel fondamental précédemment reportées dans la littérature (voir table 3.5). Les transitions de ro-vibration n'ont pas été incluses dans cet ajustement. Toutes les transitions de la littérature sont exprimées en MHz, et les transitions IRL enregistrées au cours de ce travail en cm^{-1}.

69 transitions ont permis l'ajustement, à l'aide des programmes SPFIT/SPCAT (PICKETT 1991), de 19 constantes décrivant l'état vibrationnel fondamental : 3 paramètres rotationnels B, D, H ; 4 paramètres de structure fine A, γ, γ_D, γ_H ; 6 paramètres de dédoublement Λ q, q_D, q_H, p, p_D, p_H ; et 6 paramètres hyperfins a, b_F, c, d, d_D, $C_1'q$. Les paramètres obtenus sont présentés en table 3.6 et comparés avec les précédents paramètres publiés par MCCARTHY et al. (2006) ainsi qu'avec ceux disponibles sur le site de CDMS (MÜLLER et al. 2001). Nous notons que la base de données de CDMS est équivalente à celle publiée par MCCARTHY et al. (2006) avec quelques modifications mineures. La déviation standard réduite de

l'ajustement est de 0,97 et de nombreux paramètres moléculaires du radical CH sont déterminés avec une meilleure précision que dans les travaux précédents. Le RMS de nos données IRL vaut $1{,}1\times10^{-4}$ cm^{-1} et reflète la précision expérimentale sur les nombres d'onde des transitions. Ce travail a été publié dans *Review of Scientific Instruments*[2].

2. M. A. Martin-Drumel, O. Pirali, D. Balcon, Ph. Bréchignac, P. Roy & M. Vervloet, "High resolution far-infrared Fourier transform spectroscopy of radicals at the AILES beamline of SOLEIL synchrotron facility", *Review of Scientific Instruments* **82**, 113106 (2011).

Transition	v	Référence
Rotation pure	0	Bogey et al. (1983) ; Brazier et Brown (1983) ; Ziurys et Turner (1985) ; Amano (2000) ; Davidson et al. (2001) ; McCarthy et al. (2006)

Table *3.5* – *Transitions du radical CH dans l'état électronique* $X^2\Pi$ *incluses dans notre ajustement.*

	Notre travail	Réf. [1]	Réf. [2]
Rotation			
B	425 476,290 (25)	425 476,234 (48)	425 476,353 (40)
D	-43,791 7 (15)	43,786 3 (30)	43,786 7 (31)
H$\times 10^3$	3,318 (31)	3,179 62 (60)	3,455 (76)
Spin-Orbite			
A	843 818,27 (15)	843 818,430 (59)	843 817,71 (22)
Spin-Rotation			
γ	-771,995 (63)	-772,073 (27)	-771,726 (99)
γ_D	0,241 8 (70)	0,257 6 (29)	0,204 (14)
$\gamma_H \times 10^3$	0,648 (22)	-	1,85 (47)
Dédoublement Λ			
p	1 003,998 5 (17)	1 003,997 2 (35)	1 003,998 (17)
p_D	-0,273 99 (23)	-0,273 94 (48)	-0,273 93 (23)
$p_H \times 10^4$	0,403 (44)	0,393 (90)	0,388 4 (44)
q	1 159,682 72 (61)	1 159,682 6 (12)	1 159,682 20 (62)
q_D	-0,457 488 (34)	-0,457 483 (68)	-0,457 466 (34)
$q_H \times 10^4$	0,966 4 (45)	0,965 8 (91)	0,964 1 (46)
Hyperfin			
a	54,194 (19)	54,216 (38)	54,199 (19)
b_F	-57,895 (34)	-57,855 (68)	-57,887 (35)
c	57,260 4 (68)	55,266 (14)	57,261 4 (68)
d	43,516 7 (38)	43,517 1 (78)	43,517 1 (38)
$d_D \times 10$	-0,159 9 (54)	-0,160 (11)	-0,160 (54)
$C'_1 \times 10^3$	4,6 (11)	4,8 (21)	4,6 (11)
N. transitions	68	53	53
RMS – MW /MHz	0,1141	–	0,1083
RMS – IR /cm^{-1}	0,00011	–	–
σ	0,97	2,04	0,72

[1] McCarthy et al. (2006)
[2] CDMS, Müller et al. (2001)

Table *3.6* – *Constantes moléculaires (en MHz) du radical CH dans* $v = 0$ *de l'état électronique fondamental* $X^2\Pi$.

3.3 Les radicaux OH et SH ($X^2\Pi_i$)

3.3.1 Introduction

Les plus simples hydrures diatomiques impliquant les éléments chimiques O et S, les radicaux hydroxyle (OH) et mercapto (SH), présentent un intérêt pour la communauté astrophysique en raison de l'abondance de ces éléments dans l'espace (Visscher et al. 2006). Ces deux radicaux sont des molécules clefs pour la compréhension de la physico-chimie du milieu interstellaire en raison de leur grande réactivité et abondance (Zahnle et al. 2009 ; Yamamura et al. 2000), ainsi que de leur lien avec la formation et la destruction des molécules d'eau (H_2O) et de sulfure d'hydrogène (H_2S).

Déjà observé sur des spectres solaires il y a près d'un siècle (Fowler 1918), OH est devenu en 1963 le premier radical libre identifié dans le milieu interstellaire par des techniques de radio-astronomie (Weinreb et al. 1963). Il a depuis été identifié dans une grande variété d'environnements astrophysiques (incluant le soleil, le milieu interstellaire, les étoiles et les comètes) via l'observation de son spectre électronique, de ro-vibration, de rotation pure aussi bien que de dédoublement Λ (Mélen et al. 1995). En tant qu'espèce liée à H_2O, OH est l'une des molécules d'intérêt du programme WISH (*Water In Star-forming regions with Herschel*, Wampfler et al. 2011).

Détecté pour la première fois dans l'espace grâce à l'observation de ses transitions ro-vibrationnelles dans l'atmosphère de R Andromedae (Yamamura et al. 2000), les transitions électroniques du radical SH ont également été observées dans l'atmosphère solaire (Berdyugina et Livingston 2002). Récemment, SH a été détecté dans le milieu interstellaire par l'instrument GREAT à bord de SOFIA (Neufeld et al. 2012). Il s'agit de la première détection de ce radical grâce à l'observation de ses transitions de rotation pure.

OH et SH sont également des radicaux clefs pour la compréhension de la chimie de l'atmosphère terrestre en raison de leur grande réactivité chimique. Directement impliqué dans le cycle catalytique à l'origine de la destruction de l'ozone dans la stratosphère et la mésosphère, OH est de plus l'un des principaux oxydants des couches inférieures de l'atmosphère réagissant avec de nombreux composés volatiles organiques et inorganiques (Carlotti et al. 2001 ; Heard et Pilling 2003 ; Bernath et Colin 2009). SH est également une espèce importante dans les

mécanismes atmosphériques et est, par exemple, un intermédiaire impliqué dans de nombreux phénomènes comme les pluies acides (BERRESHEIM et al. 1995).

3.3.2 Spectroscopie des radicaux OH et SH

D'un point de vue spectroscopique, les radicaux isovalents OH et SH sont des espèces très similaires. Ils possèdent un état électronique fondamental $^2\Pi$ découlant de leur configuration électronique en $\cdots(2\pi)^3$. Deux sous-états électroniques $^2\Pi_\Omega$ sont obtenus par couplage spin-orbite. Comme la constante de couplage spin-orbite A est négative, l'état fondamental est un $^2\Pi$ inversé ($^2\Pi_\mathrm{i}$) et la composante $^2\Pi_{3/2}$ a une énergie plus basse que la composante $^2\Pi_{1/2}$. Ces radicaux diatomiques possèdent un seul mode de vibration, respectivement à 3570 cm^{-1} et 2599 cm^{-1}.

La structure rotationnelle de OH et SH peut être décrite selon le cas (a) de Hund pour les faibles nombres quantiques rotationnels, et selon le cas (b) de Hund pour les nombres quantiques supérieurs. En accord avec la littérature, nous avons adopté cette dernière notation pour décrire l'ensemble des niveaux d'énergie de ces radicaux. Le nombre quantique N résulte du couplage entre le moment angulaire orbital électronique $\boldsymbol{L}$ et le moment angulaire rotationnel $\boldsymbol{R}$. Les deux composantes $^2\Pi_{1/2}$ et $^2\Pi_{3/2}$ des niveaux rotationnels forment la structure fine du radical, identifiée par le nombre quantique J (avec $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{N} + \boldsymbol{S}$ où $\boldsymbol{J}$ est le moment angulaire total, $\boldsymbol{N}$ le moment angulaire sans le spin et $\boldsymbol{S}$ est le spin total électronique). Le mouvement de rotation de la molécule entraîne un mélange de l'état électronique fondamental avec les états excités de symétrie $^2\Sigma$. Pour chacun des niveaux de structure fine, les sous-niveaux ainsi obtenus par dédoublement Λ sont identifiés par leur parité. Enfin, une structure hyperfine, identifiée par le nombre quantique F, est également présente en raison du couplage entre le moment angulaire total et le moment magnétique de spin nucléaire du noyau d'hydrogène ($\boldsymbol{F} = \boldsymbol{J} + \boldsymbol{I}_\mathrm{H}$).

Le diagramme comparatif des premiers niveaux d'énergie des radicaux OH et SH, illustrant chacun de ces effets, est présenté en figure 3.7. L'Hamiltonien effectif décrivant les niveaux rotationnels de ces molécules est le même que pour CH (chapitre 3.2).

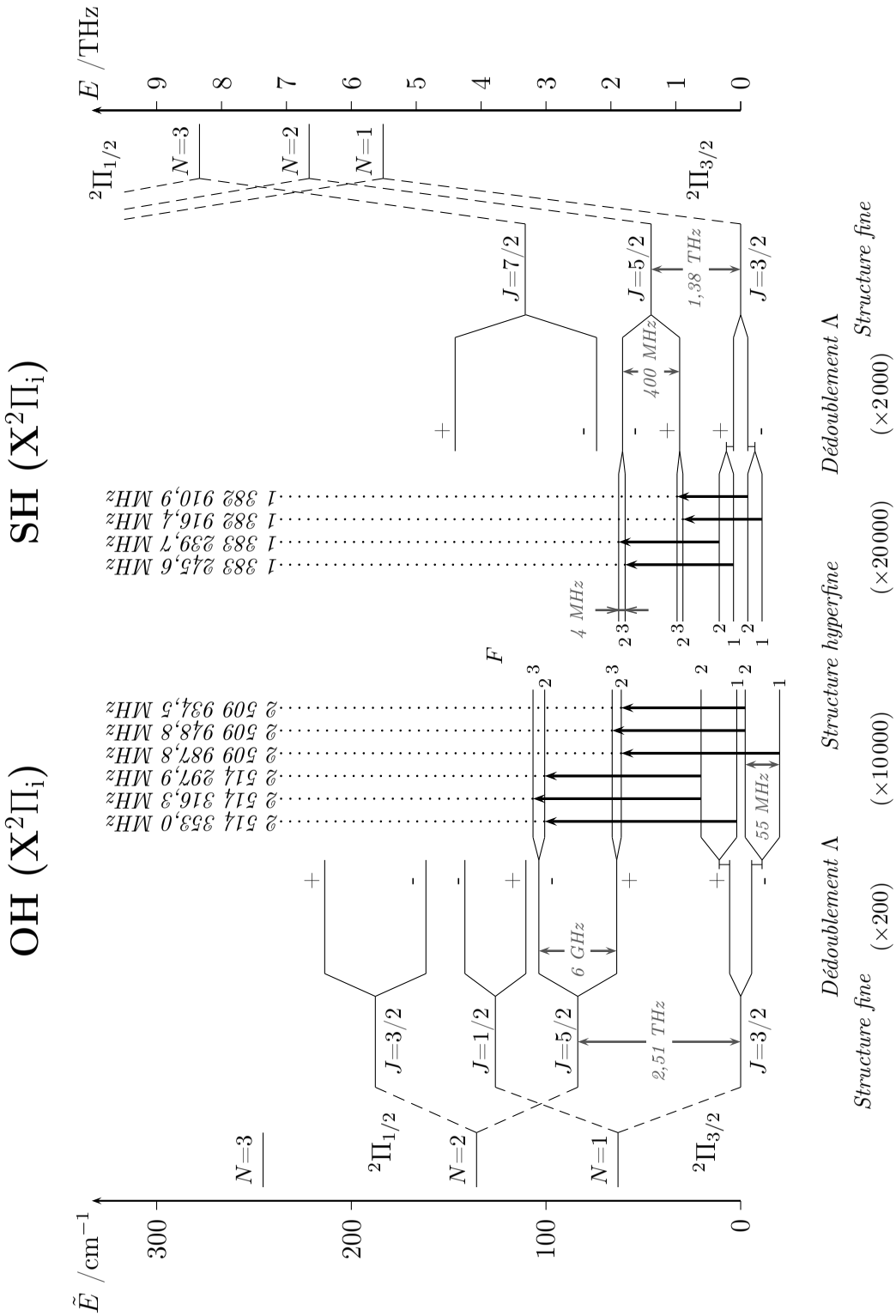


Figure 3.7 – *Diagramme comparatif des niveaux d'énergie des radicaux OH et SH. Les transitions dans l'état $^2\Pi_{3/2}$ enregistrées au cours de ce travail par technique cw-THz sont représentées.*

3.3.3 État de l'art

Le radical OH

En raison de son rôle fondamental dans la chimie de l'atmosphère et son observation dans une très grande variété de sources astrophysiques, de nombreuses études en laboratoire ont été dédiées au radical OH. Molécule "test" pour de nombreuses expériences sur des espèces instables (Radford 1968 ; Kolbe et al. 1981 ; Dousmanis et al. 1955 ; Radford 1961, 1962 ; Brown et Carrington 2003), OH a été le sujet d'un très grand nombre d'études spectroscopiques des régions micro-ondes à l'ultraviolet. En ce qui concerne son état électronique fondamental, le spectre de dédoublement Λ, de rotation pure ainsi que ro-vibration a été étudié de manière intensive (voir dans la suite la table 3.8 pour des références détaillées). Dans la gamme de l'IRL, OH a été majoritairement observé en sondant des flammes (Cheskis et al. 1998) ou des plasmas créés par des décharges électriques (Amano 1984). Hardwick et Whipple (1991) ont également enregistré un spectre TF d'émission des transitions rotationnelles de OH, produit dans une flamme d'hydrogène et d'oxygène, dans son état vibrationnel fondamental à une résolution de 0,15 cm^{-1}.

La liste la plus récente de paramètres moléculaires (incluant des paramètres rotationnels, de couplages spin-orbite et spin-rotation, ainsi que de dédoublement Λ) pour le radical OH a été publiée récemment par Bernath et Colin (2009) pour les états de vibration $v = 0$ à 13. Ces paramètres ont été ajustés à partir des transitions électroniques, de ro-vibration, de rotation pure et enfin de dédoublement Λ reportées dans la littérature. L'ajustement global de Mélen et al. (1995) fournit également les paramètres hyperfins pour les quatre premiers états vibrationnels.

Le radical SH

Bien que moins étudiée que pour OH, la spectroscopie électronique, vibrationnelle et rotationnelle de SH a été l'objet de nombreuses études (Bernath et al. 1983). Dans l'état électronique fondamental, la structure hyperfine de SH a été résolue en-dessous de 0,9 THz par Klisch et al. (1996). Les transitions de rotation pure du radical ont également été étudiées à plus hautes fréquences par Morino et Kawaguchi (1995) avec un spectromètre TF dont la résolution n'autorisait pas l'observation des dédoublements hyperfins.

Le meilleur jeu de paramètres moléculaires pour le radical SH dans ses deux premiers états vibrationnels est disponible dans les bases de données spectroscopiques de CDMS (Müller et al. 2001) et du JPL (Pickett et al. 1998). Ces paramètres ont été ajustés à partir des transitions de dédoublement Λ (Meerts et Dymanus 1974, 1975) et de rotation pure dans $v = 0$ (Klisch et al. 1996 ; Morino et Kawaguchi 1995) ainsi que des transitions de ro-vibration de la bande (1-0) (Bernath et al. 1983 ; Winkel et Davis 1984 ; Ram et al. 1995).

3.3.4 Travail expérimental

OH et SH ont été deux radicaux "tests" pour les dispositifs expérimentaux de décharge mis en place sur la ligne AILES à SOLEIL (I.3) et au LPCA (chapitre I.4). Dans le but de compléter les bases de données sur ces deux radicaux, leur spectre de rotation pure a été enregistré à la fois par spectroscopie TF dans l'IRL et avec la technique de cw-THz.

Spectres d'absorption obtenus par technique cw-THz Les radicaux OH et SH ont été produit par décharge RF dans un flux de molécules, respectivement H_2O et H_2S, à l'état gazeux. Les conditions expérimentales de décharge et de pression ont été ajustées pour la mesure de chaque transition. Une pompe primaire ou turbomoléculaire assurait une pression de quelques centaines de µbar dans la cellule de décharge. La puissance de décharge était ajustable dans la gamme 15 – 60 W. Par exemple, la figure 3.8 présente un spectre de OH enregistré dans les conditions expérimentales suivantes : flux de gaz à pression de 122 µbar, pompage turbomoleculaire, décharge RF de 40 W, 1 s d'accumulation par point, pas de 400 kHz entre deux points consécutifs. Les transitions de OH et SH dans l'état $^2\Pi_{3/2}$ enregistrées avec cette technique expérimentale sont présentées en figure 3.7 et montrent une résolution partielle ou totale de la structure hyperfine suivant les transitions (figure 3.8). Concernant SH, la structure hyperfine a été résolue pour la première fois à des fréquences supérieures à 1 THz.

Une pureté spectrale de 100 kHz a été obtenue pour cette étude. La précision sur le pointé de chaque transition a été calculée à partir de l'étude du profil des raies (ajustement avec un profil de Voigt tenant compte de la contribution Doppler et de l'élargissement collisionnel) et de la reproductibilité des différentes mesures (détermination de la déviation standard des mesures consécutives). Ainsi, avec un

rapport S/B de l'ordre de 10 sur les transitions de SH, la précision sur le pointé des raies est de l'ordre de 300 kHz. Dans le cas de OH, les transitions les plus intenses présentent un rapport S/B de l'ordre de 150, leur précision peut alors atteindre 40 kHz.

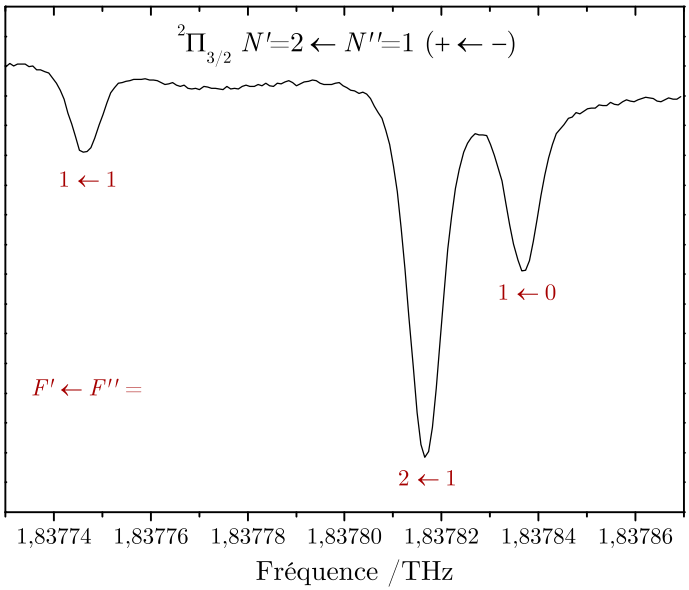


FIGURE ***3.8*** – *Exemple de transition de rotation pure du radical OH enregistrée par technique cw-THz. La structure hyperfine est totalement résolue pour cette transition.*

Spectres obtenus par spectroscopie TF dans l'IRL Six spectres du radical OH ont été enregistrés en émission (spectres Ém. I, II, II) et en absorption (spectres Abs. I, II, III) à l'aide des différents dispositifs expérimentaux décrits au chapitre I.3. OH a été produit dans une décharge parcourue d'un flux de H_2O à l'état gazeux (pur pour la spectroscopie d'émission et dilué dans de l'hélium dans le cas de l'absorption). La table 3.7 présente les différentes conditions expérimentales utilisées. En spectroscopie d'émission, deux spectres IRL (Ém. I et II) et un spectre MIR (Ém. III) du radical ont été enregistrés à des résolutions comprises entre 0,004 cm^{-1} et 0,010 cm^{-1}. Les transitions de rotation pure du radical ont été attribuées dans la gamme spectrale 60 – 1000 cm^{-1} et impliquent les états vibrationnels $v = 0$, 1 et 2. Les résolutions utilisées permettent l'observation des dédoublements spin-orbite et de type Λ. En spectroscopie d'absorption, trois spectres IRL de OH ont été enregistrés à une résolution de 0,001 cm^{-1} en utilisant le rayonnement

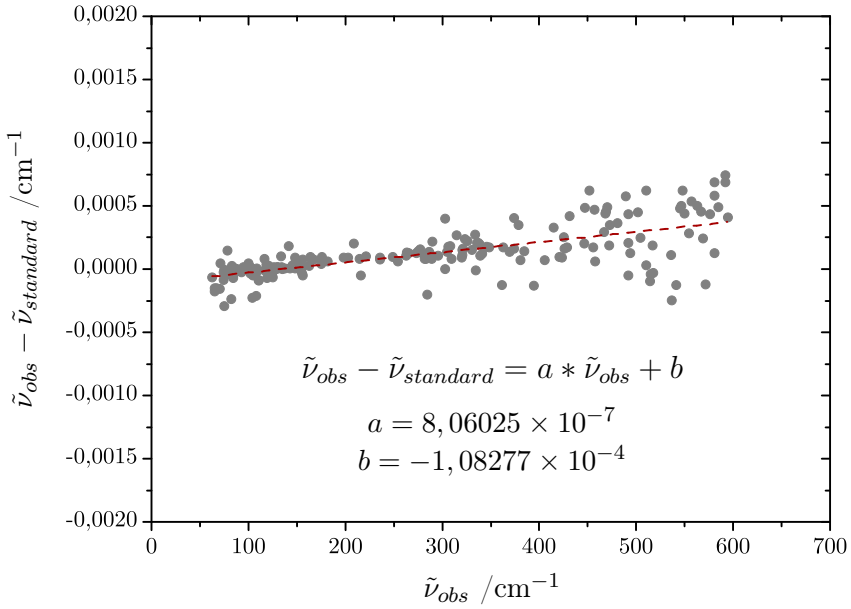


FIGURE *3.9* – *Dispersion avant calibration des transitions de H_2O sur le spectre Abs. II du radical OH ; régression linéaire associée à la calibration.*

synchrotron. Les techniques de post-décharge (en configuration "classique", Abs. I) et de décharge à colonne positive (Abs. II et III) ont été utilisées. Ces différents spectres sont complémentaires et permettent d'observer des transitions de rotation pure de OH dans $v = 0$ et 1. De nombreuses transitions présentent une résolution partielle de la structure hyperfine (voir plus loin, figure 3.12). Les transitions de H_2O ont été utilisées pour calibrer les six spectres expérimentaux (voir figure 3.9 pour le spectre Abs. II) et les différentes déviations standard après calibration (déterminées par portions de gamme spectrale) sont présentées dans la table 3.7. L'utilisation du rayonnement synchrotron permet d'obtenir un bon rapport S/B dans toute la gamme de l'IRL, ce qui se traduit par une précision sur la mesure du nombre d'onde pouvant atteindre 2×10^{-5} cm^{-1} ($\sim$ 600 kHz) pour les transitions les plus intenses.

Un spectre d'absorption du radical SH a été enregistré dans la cellule de décharge à colonne positive. Il résulte de la co-addition de 98 balayages du miroir mobile à résolution de 0,001 cm^{-1} dans la gamme 50 – 300 cm^{-1}. Une décharge continue (980 V / 1 A) dans un flux de H_2S, He, H_2 et d'air (aux pressions respectives : 0,01 / 1,15 / 0,14 / 0,06 mbar) a été utilisée pour produire le radical SH. Nous avons choisi d'injecter de l'air en continu dans le but de limiter la conden-

Spectre[a]	Ém. I	Ém. II	Ém. III	Abs. I	Abs. II	Abs. III
Dispositif	Émission RF	Émission RF	Émission RF	Post-RF	Colonne positive	Colonne positive
Résolution /cm^{-1}	0,004	0,010	0,006	0,001	0,001	0,001
Gamme[b] /cm^{-1}	0 – 700	0 – 700	600 – 3000	50 – 700	50 – 700	50 – 700
P(H_2O) /mbar	$\sim$ 10	$\sim$ 20	$\sim$ 10	$\sim$ 0,05	$\sim$ 0,4	$\sim$ 1
P(He) /mbar	–	–	–	$\sim$ 0,6	$\sim$ 2	$\sim$ 2
Décharge	1000 W	1000 W	1000 W	300 W	0,72 kV / 0,3 A	1 kV / 1,2 A
N[c]	330	192	230	162	154	102
t[d] /h	$\sim$ 22	$\sim$ 8	$\sim$ 4	$\sim$ 8	$\sim$ 8	$\sim$ 5
Transitions	$v = 0, 1$	$v = 0, 1, 2$	$v = 0, 1$	$v = 0$	$v = 0, 1$	$v = 0, 1$
D (0 – 200)[e] /cm^{-1}	1,3 $\times 10^{-4}$	2,1 $\times 10^{-4}$		2,0 $\times 10^{-5}$	6,7 $\times 10^{-5}$	1,1 $\times 10^{-4}$
D (200 – 400) /cm^{-1}	1,3 $\times 10^{-4}$	2,1 $\times 10^{-4}$		4,3 $\times 10^{-5}$	1,1 $\times 10^{-4}$	1,1 $\times 10^{-4}$
D (400 – 700) /cm^{-1}	1,3 $\times 10^{-4}$	2,1 $\times 10^{-4}$		1,5 $\times 10^{-4}$	2,3 $\times 10^{-4}$	2,0 $\times 10^{-4}$
D (600 – 3000) /cm^{-1}			3,3 $\times 10^{-4}$			

[a] Spectres enregistrés par spectroscopie d'émission (Ém.) et d'absorption (Abs.)
[b] Gamme spectrale
[c] Nombre de balayages du miroir mobile
[d] Temps d'acquisition
[e] Déviation standard après calibration par portions de gamme spectrale

Table *3.7* – *Conditions expérimentales des spectres du radical OH enregistrés par spectroscopie TF.*

sation de résidus soufrées sur les parois et miroirs de la cellule de décharge. Ce spectre a été calibré à partir des transitions de H_2O résiduelles avec une déviation standard après calibration de 2×10^{-5} cm^{-1} ($\sim$ 600 kHz). Nous avons identifié des transitions de rotation pure du radical SH dans $v = 0$ et 1. Les transitions restantes ont été attribuées à l'absorption du précurseur H_2S et du radical SO produit dans la décharge (voir chapitre 3.1). La structure hyperfine du radical SH n'a pu être observée avec cette technique en raison de la résolution limitée. La figure 3.10 présente un doublet de type Λ du radical SH enregistré avec cette technique.

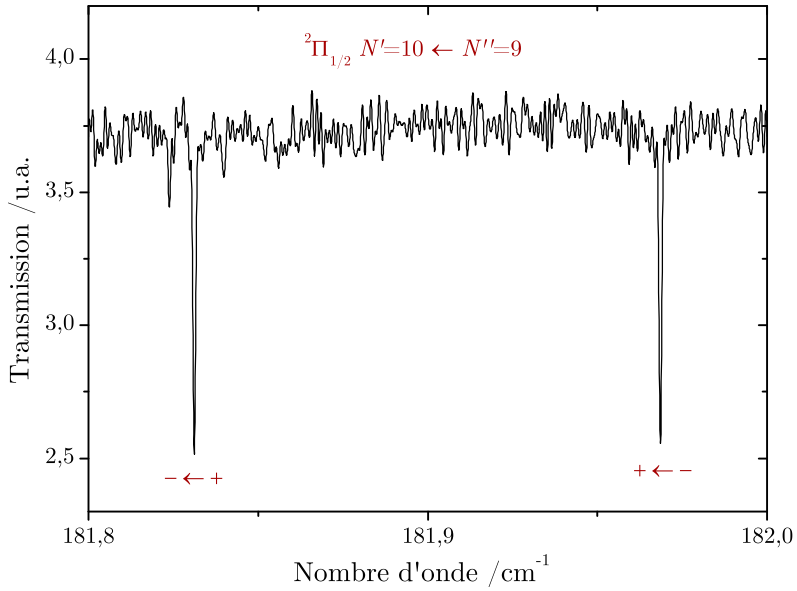


FIGURE ***3.10*** – *Exemple de doublet Λ du radical SH enregistré par technique TF dans l'IRL.*

3.3.5 Radical OH : résultats et analyse

Sur les spectres TF dans l'IRL, environ 110 transitions ont été identifiées dans $v = 0$, 66 dans $v = 1$ et 33 dans $v = 2$ dans la gamme spectrale 100 – 950 cm^{-1} ($\sim$ 3 – 28 THz) avec $N_{max} = 31$, 21 et 19, respectivement (figure 3.11). Parmi ces transitions, 17 présentent une structure hyperfine partiellement résolue dans l'état vibrationnel fondamental. À notre connaissance, il s'agit de la première observation de la structure hyperfine de OH par technique TF, et jusque 460 cm^{-1} ($\sim$ 14 THz). Les tables 3.14, 3.15 et 3.16 (à la fin de cette partie) présentent les transitions du radical OH enregistrées par spectroscopie TF. De petites portions du spectre THz

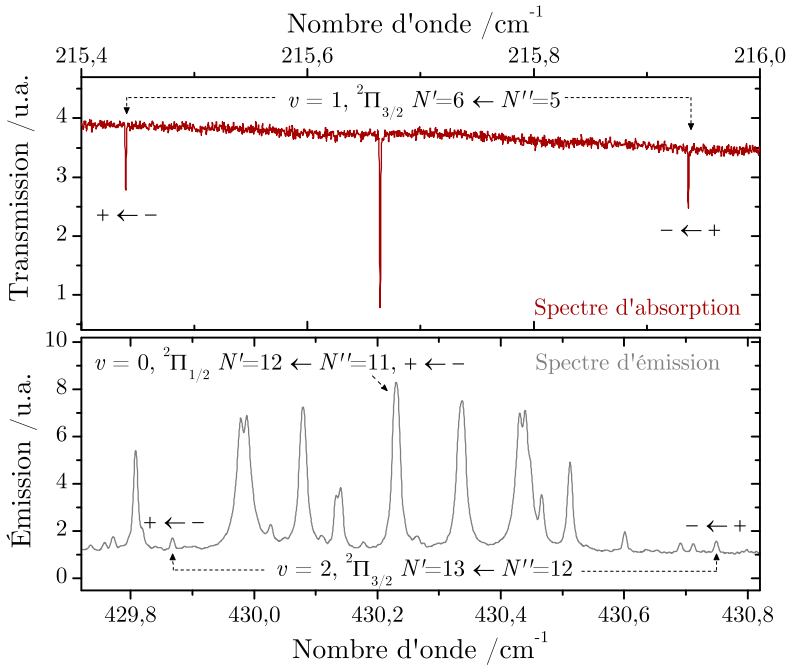


FIGURE *3.11* – *Portions des spectres d'émission et d'absorption du radical OH dans l'IRL montrant des transitions dans $v = 0$, 1 et 2. Les transitions restantes sont dues au précurseur H_2O.*

ont ensuite été de nouveau étudiées à très haute résolution avec la technique cw-THz permettant à la fois une meilleure précision sur la fréquence des transitions (jusque 40 kHz / $1{,}3\times10^{-6}$ cm^{-1}) et une meilleure résolution de la structure hyperfine. L'avantage de la résolution sur l'observation de la structure hyperfine est illustré par la figure 3.12. 12 transitions de rotation pure du radical OH dans son état vibrationnel fondamental ont été enregistrées avec la technique cw-THz dans la gamme spectrale 1,83 – 2,51 THz ($\sim$ 61 – 84 cm^{-1}). Ces transitions présentent une structure hyperfine partiellement ou totalement résolue.

Les paramètres effectifs du radical OH ont été ajustés à l'aide des programmes SPFIT-SPCAT (PICKETT 1991) à partir des transitions de rotation pure enregistrées au cours de ce travail et des données disponibles dans la littérature. L'ensemble des transitions de dédoublement Λ, de rotation pure et de ro-vibration impliquant les états vibrationnels $v = 0$, 1 et 2 ont été incluses dans cet ajustement (voir table 3.8 pour la liste de ces données). En ce qui concerne la ro-vibration, nous avons inclus uniquement les bandes (1-0), (2-1) et (2-0). Les plus grandes valeurs de N incluses dans l'ajustement valent $N = 49$, 43 et 40. Dans le cas des transitions de ro-vibration mesurées par MAILLARD et al. (1976), LEMOINE et al. (1985)

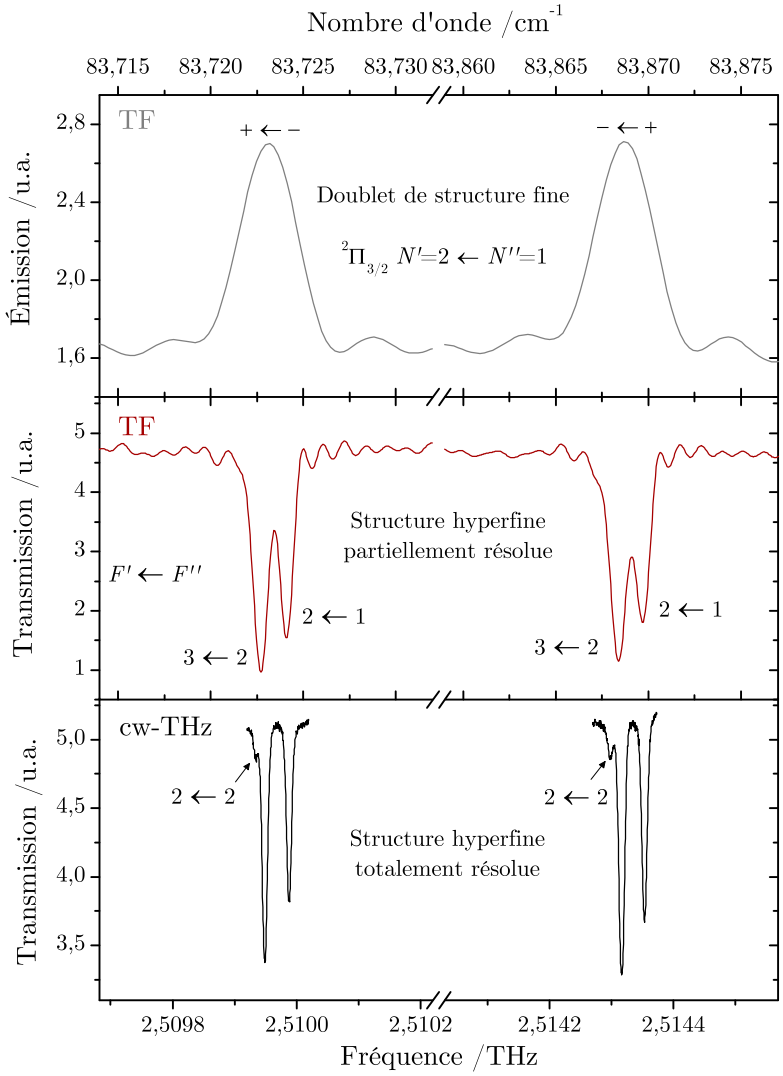


FIGURE ***3.12*** – *Observation d'un doublet de structure fine du radical OH par spectroscopies d'émission TF (Spectre Ém. I), d'absorption TF (Spectre Abs. II) et par technique cw-THz : évolution de la résolution de la structure hyperfine.*

Transition	v	Référence
Dédoublement Λ	0	Poynter et Beaudet (1968) ; Radford (1968) ; Ball et al. (1970) ; Ter Meulen et Dymanus (1972) ; Meerts et Dymanus (1975) ; Ter Meulen et al. (1976) ; Destombes et al. (1975) ; Destombes et Marlieres (1975) ; Coxon et al. (1979) ; Meerts et al. (1979) ; Kolbe et al. (1981) ; Hudson et al. (2006) ; Lev et al. (2006)
	1	Destombes et al. (1979) ; Meerts et al. (1979) ; Coxon et al. (1979) ; Thissen et al. (2000)
	2	Meerts et al. (1979) ; Coxon et al. (1979)
Rotation pure	0	Lemoine et al. (1985) ; Farhoomand et al. (1985) ; Brown et al. (1986) ; Blake et al. (1986) ; Varberg et Evenson (1993) ; Mélen et al. (1995)
	1	Lemoine et al. (1985) ; Varberg et Evenson (1993) ; Mélen et al. (1995)
	2	Varberg et Evenson (1993) ; Mélen et al. (1995)
Ro-vibration	1-0	Amano (1984) ; Maillard et al. (1976) ; Abrams et al. (1994) ; Mélen et al. (1995)
	2-1	Maillard et al. (1976) ; Abrams et al. (1994) ; Mélen et al. (1995)
	2-0	Maillard et al. (1976) ; Abrams et al. (1994)

Table *3.8* – *Transitions du radical OH incluses dans notre ajustement.*

et Abrams et al. (1994), il est apparu que la précision avancée était trop optimiste pour plusieurs transitions (comme remarqué précédemment par Mélen et al. 1995). Le RMS de chaque ensemble de données a été déterminé individuellement avec une itération de la procédure d'ajustement sur ce jeu de données en conservant les paramètres fixés aux valeurs presque finales. Nous avons obtenus des valeurs RMS de 0,0026 cm^{-1} pour les données de Amano (1984), 0,0027 cm^{-1} pour Lemoine et al. (1985), 0,023 cm^{-1} pour Abrams et al. (1994) et 0,0039 cm^{-1} pour Mélen et al. (1995). Les bandes de ro-vibration de Maillard et al. (1976) ont été ajustées individuellement et les RMS valent 0,0077 cm^{-1}, 0,0121 cm^{-1} et 0,0161 cm^{-1} pour les bandes (1-0), (2-0) et (2-1), respectivement.

Nous avons donc définit un critère 3σ : seules les transitions dont le nombre d'onde observé moins le nombre d'onde calculé (*obs.-calc.*) était inférieure à trois fois la précision avancée par les auteurs ont été incluses dans l'ajustement. Quand ce critère n'était pas respecté, l'incertitude sur la fréquence des transitions annoncée par l'auteur a été modifiée par la valeur du RMS présentée ci-dessus à deux exception près. Tout d'abord, une unique transition dans le travail de Lemoine

et al. (1985) présente une incertitude annoncé plus faible que le reste de la base de donnée. Cette transition ne respectant pas le critère 3σ nous avons choisi de modifier son incertitude pour la valeur de 1×10^{-3} cm^{-1} (incertitude annoncée sur les autres transitions) plutôt que pour la valeur du RMS. La seconde exception concerne la base de donnée de Maillard et al. (1976). Étant donné le très grand nombre de transitions ne respectant pas le critère 3σ, nous avons choisi d'appliquer une unique précision par bande de ro-vibration, celle du RMS de chacune des bandes soit 0,0077 cm^{-1} pour la bande (1-0), 0,0121 cm^{-1} pour la bande (1-0) et 0,0161 cm^{-1} pour la bande (2-1) (comme cela avait été précédemment effectué par Mélen et al. 1995 et Coxon 1980). Il convient de remarquer qu'une unique transition répertoriée par Mélen et al. (1995) ne respecte pas le critère 3σ. Après cette procédure, 24 transitions ne respectant toujours pas le critère 3σ ont été exclues de l'ajustement.

Données	RMS	σ^a
Ce travail		
cw-THz	0,3164841 MHz	1,71
TF-IRL Abs.^{b}	0,00007 cm^{-1}	0,98
TF-IRL Ém.^{b}	0,00032 cm^{-1}	1,00
Autres données^c		
MW-THz^d	0,320104 MHz	1,05
Maillard et al. (1976)	0,0074 cm^{-1}	0,59
Amano (1984)	0,0011 cm^{-1}	1,11
Lemoine et al. (1985)	0,0019 cm^{-1}	1,18
Abrams et al. (1994)	0,0019 cm^{-1}	1,46
Mélen et al. (1995)	0,0023 cm^{-1}	0,82

[a] Déviation standard réduite
[d] Transitions enregistrées en absorption (Abs.) et en émission (Ém.)
[c] Valeurs obtenues *après* la procédure 3σ. Les valeurs de RMS obtenues avec les poids proposés par les auteurs sont indiquées dans le texte.
[d] Voir table 3.8

Table *3.9* – *Radical OH – RMS et déviation standard réduite des différentes données incluses dans l'ajustement.*

La table 3.10 présente les paramètres moléculaires pour le radical OH obtenus avec cet ajustement, et une comparaison avec les valeurs calculées par Mélen et al. (1995) et Bernath et Colin (2009). En comparaison des paramètres de la littérature, la plupart des paramètres sont mieux déterminés et le paramètre q_N pour $v = 0$ est déterminé. Pour $v = 1$ et 2, le paramètre hyperfin C'_I est fixé à

/ MHz	$v = 0$			$v = 1$			$v = 2$		
	Ce travail	Réf. [1]	Réf. [2]	Ce travail	Réf. [1]	Réf. [2]	Ce travail	Réf. [1]	Réf. [2]
Vibration									
T				107 036 481,84 (71)	107 036 468,3 (39)	107 036 513 (10)	209 108 053,01 (70)	209 108 044,0 (36)	209 108 069 (11)
Rotation									
B	555 661,535 8 (31)	555 661,35 (11)	555 661,537 2 (81)	534 347,585 (12)	534 347,80 (10)	534 347,575 (18)	513 318,506 (15)	513 318,88 (11)	513 318,487 (23)
D	57,229 42 (13)	57,227 86 (81)	57,229 60 (42)	56,074 32 (19)	56,074 92 (81)	56,074 77 (54)	55,033 78 (35)	55,036 02 (93)	55,033 44 (84)
$H \times 10^3$	4,281 94 (60)	4,276 3 (20)	4,284 5 (14)	4,130 01 (69)	4,129 6 (20)	4,134 6 (15)	3,946 4 (15)	3,952 3 (26)	3,948 3 (29)
$L \times 10^6$	-0,450 3 (10)	-0,440 4 (24)	-0,454 7 (20)	-0,474 09 (95)	-0,470 4 (23)	-0,484 4 (18)	-0,501 2 (24)	-0,507 3 (30)	-0,507 5 (39)
$M \times 10^9$	0,034 71 (85)	0,026 3 (14)	0,037 7 (14)	0,042 50 (55)	0,037 4 (11)	0,523 4 (93)	0,049 2 (14)	0,050 8 (17)	0,564 (24)
$N \times 10^{15}$	-1,36 (32)	-1,86 (42)	-2,28 (51)	-5,28 (11)	-2,64 (21)	-9,56 (18)	-10,79 (36)	-9,77 (33)	-14,54 (54)
$O \times 10^{18}$	-0,722 (46)	-1,187 (48)	-0,618 (69)	[-0,722][a]	[-1,199]	-	[-0,722][a]	[-1,199]	-
Spin-Orbite									
A	-4 168 640,66 (11)	-4 168 641,14 (–)	-4 168 640,63 (16)	-4 176 723,54 (48)	-4 176 719,3 (39)	-4 176 723,75 (60)	-4 184 723,52 (87)	-4 184 709,0 (27)	-4 184 711 (12)
Spin-Rotation									
γ	-3 573,446 (41)	-3 572,7 (13)	-3 573,421 2 (75)	-3 410,81 (15)	-3 409,7 (12)	-3 410,62 (21)	-3 245,05 (19)	-3 246,1 (12)	-3 243,4 (12)
γ_D	0,697 8 (16)	0,694 0 (57)	0,697 3 (33)	0,696 4 (24)	0,687 7 (45)	0,690 7 (54)	0,688 0 (28)	0,688 6 (48)	0,673 0 (63)
$\gamma_H \times 10^3$	-0,080 4 (25)	-0,084 2 (51)	-0,079 5 (39)	-0,079 4 (42)	-0,074 1 (22)	-0,074 4 (69)	-0,063 1 (20)	-0,062 1 (25)	-0,003 69 (33)
$\gamma_L \times 10^6$	0,008 48 (97)	0,010 5 (13)	0,007 9 (13)	0,011 8 (18)	[0,010]	0,010 6 (26)	[0,0085][a]	[0,010]	-
Dédoublement Λ									
p	7 053,102 26 (80)	7 053,67 (45)	7 053,101 02 (57)	6 735,638 2 (22)	6 736,73 (69)	6 735,638 0 (45)	6 413,321 0 (46)	6 414,03 (90)	6 413,318 6 (60)
p_D	-1,550 432 (42)	-1,577 2 (75)	-1,550 272 (57)	-1,542 82 (20)	-1,564 (10)	-1,542 3 (10)	-1,545 3 (10)	-1,560 (11)	-1,544 9 (11)
$p_H \times 10^3$	0,153 0 (10)	0,231 (11)	0,148 6 (12)	0,139 2 (38)	0,215 (19)	0,014 48 (54)	0,147 (10)	0,193 (18)	0,014 4 (12)
$p_L \times 10^6$	-0,026 42 (66)	-0,083 9 (57)	-0,024 97 (78)	-0,029 4 (20)	-0,086 (13)	-0,032 3 (29)	-0,052 8 (58)	-0,095 9 (72)	-0,051 3 (66)
q	-1 159,994 350 (72)	-1 159,855 (36)	-1 159,994 288 (90)	-1 107,415 46 (62)	-1 107,358 (51)	-1 107,416 49 (81)	-1 054,497 14 (90)	-1 054,634 (54)	-1 054,496 2 (18)
q_D	0,441 967 8 (36)	0,440 93 (39)	0,441 956 1 (60)	0,433 824 (22)	0,433 56 (54)	0,433 890 (51)	0,426 578 (60)	0,427 59 (42)	0,426 536 (60)
$q_H \times 10^3$	-0,082 014 (70)	-0,079 00 (57)	-0,081 604 (90)	-0,078 68 (20)	-0,078 1 (10)	-0,079 10 (27)	-0,077 02 (52)	-0,077 98 (48)	-0,075 54 (21)
$q_L \times 10^9$	14,59 (14)	11,26 (30)	13,158 (93)	12,36 (24)	12,05 (78)	12,77 (30)	13,02 (66)	13,30 (16)	11,15 (11)
$q_M \times 10^{12}$	-2,23 (10)	-6,06 (51)	-1,051 (26)	-0,716 (74)	-0,62 (18)	-0,824 (90)	-0,61 (21)	[-0,600]	-
$q_N \times 10^{15}$	0,276 (24)	-	-	-	-	-	-	-	-
Hyperfin									
a	86,109 9 (23)	-	86,109 9 (19)	82,066 0 (54)	-	82,073 9 (62)	78,130 5 (68)	-	78,131 3 (69)
b_F	-73,249 8 (44)	-	-73,151 3 (41)	-77,203 (11)	-	-77,098 (12)	-82,034 (14)	-	-81,938 (14)
c	130,635 2 (96)	-	130,690 (93)	125,345 (24)	-	125,324 (28)	120,174 (31)	-	120,174 (32)
d	56,689 6 (13)	-	56,653 9 (18)	53,815 4 (84)	-	53,799 (12)	51,044 (15)	-	51,020 (12)
D_D	-0,023 01 (13)	-	-0,022 72 (10)	-0,024 5 (12)	-	-0,025 0 (36)	-0,027 0 (36)	-	-0,024 6 (37)
C_I	-0,099 21 (52)	-	-0,099 33 (56)	-0,094 6 (14)	-	-0,098 3 (20)	-0,096 0 (21)	-	-0,096 3 (22)
C_I'	0,006 38 (18)	-	0,006 56 (12)	[0,006 49][b]	-	[0,006 49][b]	[0,006 49][b]	-	[0,006 49][b]

[1] Bernath et Colin 2009
[2] Mélen et al. 1995
[a] Fixé à la valeur de $v = 0$
[b] Fixé à la valeur de Coxon 1980

Table *3.10* – *Constantes moléculaires, exprimées en MHz, du radical OH dans les niveaux vibrationnels $v = 0$, 1 et 2 de l'état électronique fondamental* $X^2\Pi$. *Comparaison avec les valeurs précédemment reportées dans la littérature. Les incertitudes estimées (1σ) sur chaque paramètre (entre parenthèses) sont exprimées dans l'unité de la dernière décimale.*

la valeur de COXON (1980), en accord avec le travail de MÉLEN et al. (1995). Le paramètre O dans $v = 1$ et 2 est fixé à la valeur de $v = 0$. Nos nouvelles mesures n'ont pas permis d'améliorer la détermination des paramètres hyperfins puisque très peu de nouvelles transitions complètent la liste nombreuse et précise des transitions de dédoublement Λ. Dans l'ajustement, les transitions de dédoublement Λ ainsi que les transitions de rotation pure obtenues par des techniques laser (dont les transitions cw-THz de ce travail) sont exprimées en MHz alors que les transitions de ro-vibration et de rotation pure enregistrées avec des techniques TF sont exprimées en cm^{-1}. Les déviations standard réduites de chacun des groupes de transitions prennent des valeurs proche de l'unité (voir table 3.9).

3.3.6 Radical SH : résultats et analyse

Les transitions de rotation pure du radical SH enregistrées au cours de cette étude par technique cw-THz dans la gamme de fréquences 1,3 – 2,6 THz ($\sim$ 43 – 87 cm^{-1}) et par technique TF avec utilisation du rayonnement synchrotron (80 – 300 cm^{-1} / 2,4 – 9 THz) complètent la précédente liste de transitions reportées pour ce radical, et l'étendent jusque $N = 17$. Le spectre cw-THz présente 11 transitions dans l'état vibrationnel fondamental avec une structure hyperfine partiellement résolue. À notre connaissance, il s'agit de la première observation de la structure hyperfine de SH pour des fréquences supérieures à 1 THz. Cette structure hyperfine n'a pas été résolue sur le spectre TF sur lequel nous avons observé 45 transitions de rotation pure de SH dans $v = 0$ ($N_{max} = 16$) et 23 transitions dans $v = 1$ ($N_{max} = 12$). La table 3.17 (à la fin de cette partie) présente la liste des transitions de SH enregistrées par spectroscopie TF. Il s'agit de la première observation des transitions de rotation pure du radical SH dans son premier état vibrationnel excité.

TRANSITION	v	RÉFÉRENCE
Dédoublement Λ	0	MEERTS et DYMANUS (1974, 1975)
Rotation pure	0	KLISCH et al. (1996)
Ro-vibration	1-0	BERNATH et al. (1983) ; WINKEL et DAVIS (1984) ; RAM et al. (1995)

TABLE *3.11* – *Transitions du radical SH incluses dans notre ajustement.*

En conséquence, un nouvel ajustement de l'état électronique fondamental du radical SH a été effectué à l'aide des programmes SPFIT-SPCAT (PICKETT 1991) en suivant la la procédure 3σ établie pour le radical OH. En plus de nos données

de rotation pure, notre ajustement contient les transitions de dédoublement Λ et de rotation pure dans $v = 0$, ainsi que les transitions de ro-vibration de la bande (1-0) disponibles dans la littérature avec des valeurs de $N_{max} = 33$ pour $v = 0$ et 34 pour $v = 1$. La table 3.11 liste les données utilisées. Les transitions de rotation pure reportées par MORINO et KAWAGUCHI (1995) ont toutes été remesurées à plus haute résolution au cours de ce travail permettant ainsi une précision sur la mesure du nombre d'onde environ 10 fois supérieure. Ces transitions n'ont en conséquence pas été incluses dans l'ajustement.

	$v = 0$		$v = 1$	
/MHz	CE TRAVAIL	CDMS/JPL	CE TRAVAIL	CDMS/JPL
Vibration				
T			77 917 472,69 (91)	77 917 468,7 (95)
Rotation				
B	283 616,999 (11)	283 617,034 (91)	275 268,539 (65)	275 268,53 (35)
D	14,514 35 (38)	14,512 5 (25)	14,374 89 (72)	14,373 1 (48)
$H \times 10^3$	0,465 5 (29)	0,462 (20)	0,445 5 (34)	0,446 (25)
$L \times 10^6$	-0,031 4 (61)	-0,052 (55)	-0,032 1 (55)	-0,051 (49)
Spin-Orbite				
A	-11 297 150,10 (92)	[-11 297 139]	-11 310 716,02 (92)	-11 310 698 (15)
Spin-Rotation				
γ	-4 575,09 (42)	-4 571,5 (46)	-4 291,14 (67)	-4 289,5 (56)
γ_D	0,454 6 (31)	0,448 (20)	0,486 6 (29)	0,483 (19)
Dédoublement Λ				
p	9 006,882 (26)	9 006,973 (37)	8 667,5 (12)	8 665,8 (27)
p_D	-1,176 2 (50)	-1,188 (11)	-1,183 0 (78)	-1,182 (19)
$p_H \times 10^3$	0,074 (26)	0,092 (70)	0,066 (24)	0,074 (64)
q	-284,496 9 (13)	-284,495 4 (42)	-273,23 (11)	-273,10 (23)
$q_D \times 10^3$	54,930 (74)	54,80 (16)	54,34 (32)	53,86 (80)
$q_H \times 10^6$	-4,18 (58)	-4,0 (13)	-3,80 (58)	-3,4 (13)
Hyperfin				
a	33,088 (35)	32,982 (40)		
b_F	-52,943 (24)	-52,871 (28)		
c	31,382 (69)	31,503 (80)		
d	28,286 (64)	28,086 (74)		
$D_D \times 10^3$	38,2 (34)	31,0 (40)		

TABLE *3.12* – *Paramètres moléculaires (en MHz) du radical SH dans ses deux premiers états vibrationnels. Comparaison avec les précédentes valeurs de CDMS et du JPL.*

Au final, 281 transitions ont permis d'ajuster 32 constantes. Les paramètres moléculaires obtenus pour les deux premiers états vibrationnels sont présentés en table 3.12. Ils sont comparés avec les paramètres obtenus par le CDMS et le JPL. La constante de couplage spin-orbite A dans $v = 0$ a pu être déterminée et les paramètres rotationnels sont mieux déterminés. À la différence de OH, les paramètres hyperfins de SH sont légèrement mieux déterminés. De plus, les nouvelles transitions de rotation pure mesurées dans $v = 1$ permettent d'obtenir un nouveau jeu de paramètres moléculaires pour cet état vibrationnel. Cependant, la résolution

utilisée au cours de ce travail n'a pas permis l'observation de la structure hyperfine dans $v = 1$, en conséquence seuls les paramètres rotationnels et de dédoublement Λ décrivant la structure fine ont pu être déterminés.

Comme pour OH, nous avons déterminé la déviation standard de chacun des Dans chaque cas, le RMS obtenu est proche de l'incertitude expérimentale (σ proche de 1).

Données	RMS	σ^a
Ce travail		
cw-THz	0,588159 MHz	0,93
TF-IRL Abs.	0,00011 cm^{-1}	0,67
Autres données[b]		
Meerts et Dymanus 1974, 1975	0,003260 MHz	1,48
Klisch et al. 1996	0,146150 MHz	1,77
Bernath et al. 1983	0,0015 cm^{-1}	0,74
Ram et al. 1995	0,0011 cm^{-1}	1,05
Winkel et Davis 1984	0,0007 cm^{-1}	0,71

[a] Déviation standard réduite
[b] Valeurs obtenues après la procédure 3σ

Table 3.13 – *Radical SH – RMS et déviation standard réduite des différentes données incluses dans l'ajustement.*

3.3.7 Distance inter-nucléaire à l'équilibre

Dans le but de déterminer la distance inter-nucléaire à l'équilibre, nous avons réalisé une procédure d'ajustement des moindres carrés des constantes rotationnelles effectives B_v pour les radicaux OH et SH. Les valeurs de B_v déterminées au cours de notre travail ont été complétées par les valeurs de la littérature jusque $v = 13$ pour OH (Bernath et Colin 2009) et $v = 4$ pour SH (Ram et al. 1995). Les constantes B_v peuvent être représentées par une expansion de type Dunham :

$$B_v = \sum_{i=0}^{n} B^{(i)}(v + 1/2)^i$$

Nous avons pu déterminer les paramètres de cette expansion jusqu'à l'ordre 5 pour OH et 3 pour SH. Chaque valeur de B_v a été pondérée par $w_i = (1/\delta_i)^2$ où δ_i est la déviation standard du paramètre considéré. Nous avons obtenu $B_e = 566\,455{,}0\ (26)$ MHz

pour OH et 287 806,17 (15) MHz pour SH. La figure 3.13 présente l'ajustement polynomial effectué pour le radical SH.

Dans le cas du radical OH, la contribution électronique du second ordre doit être prise en compte dans le calcul de r_e en introduisant la correction q^* telle que $B_e{}^* = B_e$ - q^*. Amano (1984) a déterminé la valeur de la constante q^* en formalisme $\mathbf{R}^2$: q^* = -644 (11) MHz. Nous avons donc convertit chaque valeur de $B_{\mathit{eff}}(v)$ du radical OH en formalisme $\mathbf{R}^2$ au moyen de la formule :

$$B_{\mathit{eff}}(v)^{\mathbf{R}^2} = B_{\mathit{eff}}(v)^{\mathbf{N}^2} - 2\Lambda^2 D_{\mathit{eff}}(v)^{\mathbf{N}^2} + 3\Lambda^4 H_{\mathit{eff}}(v)^{\mathbf{N}^2} - 4\Lambda^6 L_{\mathit{eff}}(v)^{\mathbf{N}^2} + \cdots \quad \text{(III.3.8)}$$

où $B_{eff}(v)^{\mathbf{N}^2}$, $D_{eff}(v)^{\mathbf{N}^2}$... sont les constantes rotationnelles effectives déterminées au cours de notre ajustement de paramètres, et $\Lambda = 1$ pour un état Π. La figure 3.14 présente l'ajustement polynomial effectué sur les valeurs de B_{eff}. Nous avons ainsi pu déterminer B_e = 566 399,4 (26) MHz en formalisme $\mathbf{R}^2$ soit $B_e{}^*$ = 567 043 (11) MHz.

La valeur de la distance inter-nucléaire à l'équilibre a pu être déterminé pour les deux radicaux à partir des valeur de B_e selon la formule :

$$r_e = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 \mu B_e}} \quad \text{(III.3.9)}$$

où r_e est exprimé en m, h est la constante de Planck exprimée en $\mathrm{m^2.kg.s^{-1}}$, μ est la masse réduite de la molécule en kg, et B_e la constante à l'équilibre en Hz.

Nous avons obtenu r_e = 0,969 616 (9) Å pour OH. Cette valeur est proche de celles déterminées précédemment par Morino et al. (2007) et Amano (1984) (r_e = 0,969 652 (23) Å et 0,969 628 (9) Å, respectivement). Puisque la déviation sur la détermination de $B_e{}^*$ est majoritairement affectée par l'incertitude sur q^*, nous n'avons pas pu améliorer la détermination de r_e.

Dans le cas de SH, nous avons négligé la contribution de q^* dans le calcul de B_e et obtenu une valeur de r_e = 1,340 6194 (3) Å. Par comparaison avec le travail de Ram et al. (1995) où r_e = 1,340 614 (4) Å, la détermination de la constante B_e a été améliorée d'un facteur 10 ce qui permet une meilleure détermination de r_e.

3.3.8 Bilan

Nous avons enregistré les transitions de rotation pure des radicaux OH et SH par technique cw-THz et par TF dans l'IRL (avec utilisation du rayonnement synchrotron). Ces nouvelles mesures complètent et étendent les listes de transitions

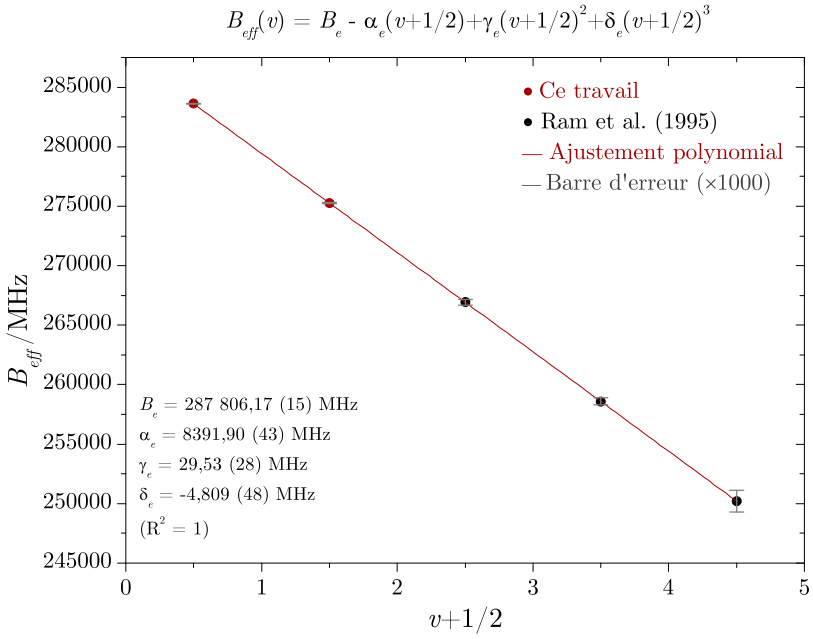


FIGURE ***3.13*** – *Détermination de la constante rotationnelle à l'équilibre pour le radical SH (formalisme* $\boldsymbol{N^2}$*).*

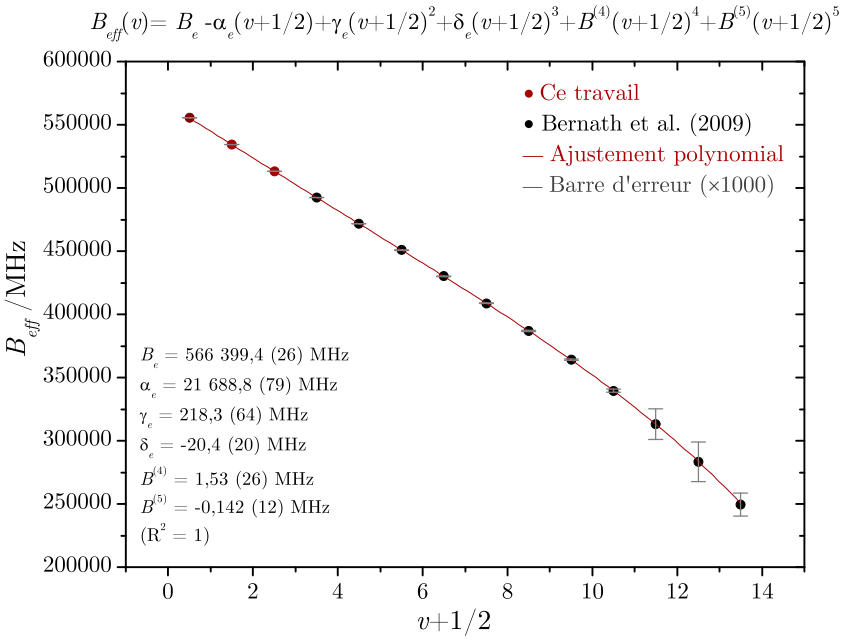


FIGURE ***3.14*** – *Détermination de la constante rotationnelle à l'équilibre pour le radical OH en formalisme* $\boldsymbol{R^2}$*.*

reportées précédemment sur ces deux radicaux. La structure hyperfine de chacun des radicaux a été résolue pour la première fois au-dessus de 2 et 1 THz respectivement (33 cm^{-1} / 66 cm^{-1}). Enfin, nous avons enregistré pour la première fois les transitions de rotation pure du radical SH dans son premier état vibrationnel excité.

Pour chacun des deux radicaux, nous avons effectué un ajustement simultané contenant les mesures enregistrées dans cette étude et l'ensemble des données de la littérature impliquant les niveaux vibrationnel observés au cours de ce travail. Ceci nous a permis d'améliorer la détermination des paramètres moléculaires des trois premiers états vibrationnels de OH et des deux premiers dans le cas de SH. Ce travail a montré la complémentarité entre la spectroscopie TF dans l'IRL couvrant une large gamme spectrale, mais à une résolution limitée, et des mesures THz à très haute résolution dans de petites portions de gamme spectrale. Une publication regroupant ces résultats a été acceptée dans *Chemical Physics Letters*[3].

Listes des transitions enregistrées par TF dans l'IRL

Radical OH

Table *3.14* – *Transitions rotationnelles du radical OH dans $v = 0$ présentant une structure hyperfine partiellement ou totalement résolue.*

Table *3.15* – *Transitions rotationnelles du radical OH dans $v = 0$ ne présentant de structure hyperfine résolue.*

Table *3.16* – *Transitions rotationnelles du radical OH dans $v = 1$ et 2 enregistrées au cours de ce travail.*

Radical SH

Table *3.17* – *Transitions rotationnelles du radical SH dans $v = 0$ et 1 enregistrées au cours de ce travail.*

3. M. A. Martin-Drumel, S. Eliet, O. Pirali, M. Guinet, F. Hindle, G. Mouret & A. Cuisset, "New investigation on THz spectra of OH and SH radicals ($X^2\Pi_i$)", accepté dans *Chemical Physics Letters*

Table 3.14 – *Transitions rotationnelles du radical OH dans $v = 0$ présentant une structure hyperfine partiellement ou totalement résolue.*

N'	J'	p'	N''	J''	p''	F'	F''	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	*inc.*[a]	*o-c*[b]
1	0,5	+	1	1,5	−	1	2	126,291789	70	25
						0	1	126,293201	70	160
1	0,5	−	1	1,5	+	0	1	126,393338	100	-97
						1	2	126,394677	100	65
						1	1	126,396266	200	-185
2	1,5	−	1	1,5	+	2	2	187,436706	20	-10
						1	1	187,438222	70	62
3	2,5	−	2	2,5	+	2	2	205,320002	20	18
						3	3	205,321915	20	12
4	3,5	+	3	3,5	−	3	3	227,529702	100	38
						4	4	227,532409	80	28
5	4,5	+	4	4,5	−	4	4	252,282907	50	-1
						5	5	252,284272	50	13
5	4,5	−	4	4,5	+	4	4	253,071884	20	3
						5	5	253,075121	20	-1
6	5,5	−	5	5,5	+	5	5	279,985927	300	-239
						6	6	279,987827	200	-63
6	5,5	+	5	5,5	−	5	5	280,933567	70	-33
						6	6	280,937253	70	54
7	6,5	+	6	6,5	−	6	6	309,268453	150	142
						7	7	309,270438	150	138
7	6,5	−	6	6,5	+	6	6	310,374507	200	94
						7	7	310,378407	200	143
4	3,5	+	2	2,5	−	3	2	345,537007	100	45
						4	3	345,538575	300	-243
11	11,5	+	10	10,5	−	12	11	399,438875	200	245
						11	10	399,440277	400	417
5	4,5	+	3	3,5	−	4	3	406,266811	200	180
						5	4	406,268146	300	325
12	12,5	−	11	11,5	+	13	12	433,390399	400	-253
						12	11	433,391254	400	562
13	12,5	−	12	11,5	+	13	12	463,981597	300	-293
						12	11	463,982525	700	621

[a] Incertitude estimée sur le nombre d'onde des transitions $\times 10^6$ cm^{-1}
[b] Différence entre les nombres d'onde observés expérimentalement et calculés $\times 10^6$ cm^{-1}

TABLE *3.15* – *Transitions rotationnelles du radical OH dans $v = 0$ ne présentant de structure hyperfine résolue.*

N'	J'	p'	N''	J''	p''	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	*inc.*[a]	*o-c*[b]	N'	J'	p'	N''	J''	p''	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	*inc.*[a]	*o-c*[b]
3	2,5	+	2	1,5	−	101,279164	20	-5	16	15,5	+	15	14,5	−	561,555015	300	-75
3	2,5	−	2	1,5	+	101,291597	20	27	16	15,5	−	15	14,5	+	562,464577	300	-40
2	1,5	−	2	2,5	+	103,769552	70	56	16	16,5	+	15	15,5	−	562,764665	100	100
3	3,5	−	2	2,5	+	118,208009	100	-95	16	16,5	−	15	15,5	+	563,872031	100	-6
3	3,5	+	2	2,5	−	118,455056	20	-55	17	16,5	−	16	15,5	+	592,754563	400	-323
4	3,5	+	3	2,5	−	140,418186	20	4	17	16,5	+	16	15,5	−	593,702321	400	-81
4	3,5	−	3	2,5	+	140,507037	20	-23	17	17,5	−	16	16,5	+	593,808785	400	-78
4	4,5	+	3	3,5	−	153,188922	100	-100	17	17,5	+	16	16,5	−	594,950107	400	650
4	4,5	−	3	3,5	+	153,535327	30	-71	18	17,5	+	17	16,5	−	623,242117	400	-64
5	4,5	−	4	3,5	+	178,731472	40	-29	18	18,5	+	17	17,5	−	624,165038	400	-49
5	4,5	+	4	3,5	−	178,919579	40	-26	18	17,5	−	17	16,5	+	624,222890	400	-142
2	1,5	+	1	1,5	−	187,753037	100	137	18	18,5	−	17	17,5	+	625,334199	400	247
5	5,5	−	4	4,5	+	188,475218	20	4	19	18,5	−	18	17,5	+	652,987366	400	8
5	5,5	+	4	4,5	−	188,914407	20	-5	19	19,5	−	18	18,5	+	653,798468	400	-526
3	2,5	+	2	2,5	−	204,847434	20	6	19	18,5	+	18	17,5	−	653,996742	400	-66
6	5,5	+	5	4,5	−	216,337092	80	-20	19	19,5	+	18	18,5	−	654,991169	400	-20
6	5,5	−	5	4,5	+	216,617875	80	19	20	19,5	+	19	18,5	−	681,961417	100	-108
6	6,5	+	5	5,5	−	223,886084	20	6	20	20,5	+	19	19,5	−	682,678096	200	-2
6	6,5	−	5	5,5	+	224,411062	70	66	20	19,5	−	19	18,5	+	682,994768	200	9
4	3,5	−	3	3,5	+	226,899538	150	161	20	20,5	−	19	19,5	+	683,888617	200	9
7	6,5	−	6	5,5	+	253,327048	30	31	21	20,5	−	20	19,5	+	710,136540	200	-140
7	6,5	+	6	5,5	−	253,693374	20	11	21	21,5	−	20	20,5	+	710,771580	200	1
7	7,5	−	6	6,5	+	259,273651	70	68	21	20,5	+	20	19,5	−	711,188819	200	-7
7	7,5	+	6	6,5	−	259,878181	70	58	21	21,5	+	20	20,5	−	711,995237	200	-90
3	2,5	+	1	1,5	−	288,772071	400	-121	22	21,5	+	21	20,5	−	737,485662	200	-174
3	2,5	−	1	1,5	+	288,989118	200	232	22	21,5	−	21	20,5	+	738,551829	200	-144
8	7,5	+	7	6,5	−	289,760553	40	-6	22	22,5	−	21	21,5	+	739,281927	200	-151
8	7,5	−	7	6,5	+	290,206181	40	-30	23	22,5	−	22	21,5	+	763,982743	200	-358
8	8,5	+	7	7,5	−	294,520724	40	-55	23	23,5	−	22	22,5	+	764,486613	400	306
8	8,5	−	7	7,5	+	295,199378	40	1	23	22,5	+	22	21,5	−	765,057950	200	-325
9	8,5	−	8	7,5	+	325,667216	70	1	23	23,5	+	22	22,5	−	765,720909	600	-234
9	8,5	+	8	7,5	−	326,186718	20	27	24	23,5	+	23	22,5	−	789,603254	300	-475
9	9,5	−	8	8,5	+	329,534422	50	46	24	24,5	+	23	23,5	−	790,053404	200	-270
9	9,5	+	8	8,5	−	330,282111	50	10	24	23,5	−	23	22,5	+	790,682605	200	-365
8	7,5	−	7	7,5	+	339,597229	400	-165	24	24,5	−	23	23,5	+	791,285723	600	-594
4	3,5	−	2	2,5	+	345,555872	200	147	25	24,5	−	24	23,5	+	814,323610	400	-542
10	9,5	+	9	8,5	−	361,054577	100	97	25	25,5	−	24	24,5	+	814,727101	400	-460
10	9,5	−	9	8,5	+	361,642805	40	-84	25	24,5	+	24	23,5	−	815,401972	400	-516
10	10,5	+	9	9,5	−	364,237951	200	158	25	25,5	+	24	24,5	−	815,952358	400	-492
10	10,5	−	9	9,5	+	365,050140	40	-29	26	25,5	+	25	24,5	−	838,121208	600	-785
9	8,5	+	8	8,5	−	370,583997	600	454	26	26,5	+	25	25,5	−	838,484209	400	-411
11	10,5	−	10	9,5	+	395,915079	60	75	26	25,5	−	25	24,5	+	839,193825	400	-640
11	10,5	+	10	9,5	−	396,567927	100	120	26	26,5	−	25	25,5	+	839,696848	400	-562
11	11,5	−	10	10,5	+	398,566135	100	108	27	26,5	−	26	25,5	+	860,975946	400	-112
10	9,5	−	9	9,5	+	401,945154	400	-305	27	27,5	−	26	26,5	+	861,302316	400	-538
12	11,5	+	11	10,5	−	430,231522	300	-296	27	26,5	+	26	25,5	−	862,037547	400	-189
12	11,5	−	11	10,5	+	430,944488	200	-164	27	27,5	+	26	26,5	−	862,497253	600	-778
12	12,5	+	11	11,5	−	432,462404	200	221	28	27,5	+	27	26,5	−	882,865317	600	-1005
13	12,5	+	12	11,5	−	464,750331	300	-126	28	28,5	+	27	27,5	−	883,160803	600	-765
13	13,5	−	12	12,5	+	465,875176	300	-19	28	27,5	−	27	26,5	+	883,911381	600	-934
13	13,5	+	12	12,5	−	466,855301	300	103	28	28,5	−	27	27,5	+	884,332952	1000	-1107
14	13,5	+	13	12,5	−	497,138402	300	-129	29	28,5	−	28	27,5	+	903,773222	600	-673
14	13,5	−	13	12,5	+	497,958391	300	-101	29	28,5	+	28	27,5	−	904,799041	600	-324
14	14,5	+	13	13,5	−	498,758312	100	-38	29	29,5	+	28	28,5	−	905,185017	600	-1078
14	14,5	−	13	13,5	+	499,785343	100	-77	30	30,5	+	29	29,5	−	923,922451	600	-1354
15	14,5	−	14	13,5	+	529,672721	300	-171	30	29,5	−	29	28,5	+	924,679808	600	-1341
15	14,5	+	14	13,5	−	530,539850	300	-20	30	30,5	−	29	29,5	+	925,034617	600	-1310
15	15,5	−	14	14,5	+	531,068344	300	19	31	30,5	−	30	29,5	+	942,570993	600	184
15	15,5	+	14	14,5	−	532,137867	300	-53									

[a] Incertitude estimée sur le nombre d'onde des transitions $\times 10^6$ cm^{-1}

[b] Différence entre les nombres d'onde observés expérimentalement et calculés $\times 10^6$ cm^{-1}

TABLE 3.16 – *Transitions rotationnelles du radical OH dans $v = 1$ et 2 enregistrées au cours de ce travail.*

$v = 1$															
N'	J'	p'	N''	J''	p''	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	*inc.*[a]	*o-c*[b]	N'	J'	p'	N''	J''	p''	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	*inc.*[a]	*o-c*[b]
3	3,5	−	2	2,5	+	113,904412	40	-44	12	11,5	−	11	10,5	+	414,092535	90	35
3	3,5	+	2	2,5	−	114,135561	40	-84	12	12,5	+	11	11,5	−	415,707677	80	-85
4	3,5	+	3	2,5	−	134,794650	20	-27	12	12,5	−	11	11,5	+	416,590079	80	-61
4	3,5	−	3	2,5	+	134,874880	20	30	13	12,5	−	12	11,5	+	445,816192	150	-98
4	4,5	+	3	3,5	−	147,524877	20	-3	13	12,5	+	12	11,5	−	446,546137	150	-64
4	4,5	−	3	3,5	+	147,850889	20	-7	13	13,5	−	12	12,5	+	447,765734	300	-384
5	4,5	−	4	3,5	+	171,644224	20	11	13	13,5	+	12	12,5	−	448,697072	80	29
5	4,5	+	4	3,5	−	171,819118	20	28	14	13,5	+	13	12,5	−	477,634086	80	20
5	5,5	−	4	4,5	+	181,425059	20	12	14	13,5	−	13	12,5	+	478,412585	150	108
5	5,5	+	4	4,5	−	181,840114	20	30	14	14,5	+	13	13,5	−	479,305524	100	59
6	5,5	+	5	4,5	−	207,819072	20	44	14	14,5	−	13	13,5	+	480,280325	150	-210
6	5,5	−	5	4,5	+	208,082804	20	35	15	14,5	+	14	13,5	−	509,663087	100	102
6	6,5	+	5	5,5	−	215,439223	60	80	15	15,5	−	14	14,5	+	510,283097	90	79
6	6,5	−	5	5,5	+	215,936627	60	38	15	15,5	+	14	14,5	−	511,297830	90	89
7	6,5	−	6	5,5	+	243,398528	100	93	16	15,5	+	15	14,5	−	539,405908	110	-21
7	6,5	+	6	5,5	−	243,744284	100	-122	16	15,5	−	15	14,5	+	540,267977	200	-283
7	7,5	−	6	6,5	+	249,427770	150	-40	16	16,5	+	15	15,5	−	540,658698	90	14
7	7,5	+	6	6,5	−	250,001608	150	34	16	16,5	−	15	15,5	+	541,708507	90	43
8	7,5	+	7	6,5	−	278,435002	180	-29	17	16,5	−	16	15,5	+	569,300979	180	147
8	7,5	−	7	6,5	+	278,857354	300	226	17	16,5	+	16	15,5	−	570,198420	180	3
8	8,5	+	7	7,5	−	283,278947	180	-37	17	17,5	+	16	16,5	−	571,474928	130	140
8	8,5	−	7	7,5	+	283,923761	180	88	18	17,5	+	17	16,5	−	598,495573	350	179
9	8,5	−	8	7,5	+	312,955086	60	-87	18	17,5	−	17	16,5	+	599,423603	350	-39
9	8,5	+	8	7,5	−	313,447973	60	-27	18	18,5	−	17	17,5	+	600,560779	170	-24
9	9,5	−	8	8,5	+	316,902103	60	-99	19	18,5	−	18	17,5	+	626,959921	300	-365
9	9,5	+	8	8,5	−	317,612863	60	-100	19	19,5	−	18	18,5	+	627,805905	300	-129
10	9,5	+	9	8,5	−	346,965038	100	-135	19	18,5	+	18	17,5	−	627,914034	300	-493
10	9,5	−	9	8,5	+	347,523751	100	-132	19	19,5	+	18	18,5	−	628,932104	300	-313
10	10,5	−	9	9,5	+	350,994861	60	-87	20	19,5	+	19	18,5	−	654,666582	300	-233
11	10,5	−	10	9,5	+	380,457207	200	-268	20	20,5	+	19	19,5	−	655,414711	300	-405
11	10,5	+	10	9,5	−	381,077187	300	-374	20	20,5	−	19	19,5	+	656,556916	300	-306
11	11,5	−	10	10,5	+	383,176178	300	-313	21	20,5	+	20	19,5	−	682,578659	400	-347
11	11,5	+	10	10,5	−	384,005908	130	-80	21	21,5	+	20	20,5	−	683,404192	300	-201
12	11,5	+	11	10,5	−	413,415233	90	-134									

[a] Incertitude estimée sur le nombre d'onde des transitions $\times 10^6$ cm^{-1}
[b] Différence entre les nombres d'onde observés expérimentalement et calculés $\times 10^6$ cm^{-1}

$v = 2$															
N'	J'	p'	N''	J''	p''	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	*inc.*[a]	*o-c*[b]	N'	J'	p'	N''	J''	p''	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	*inc.*[a]	*o-c*[b]
5	5,5	−	4	4,5	+	174,46612	30	34	14	13,5	−	13	12,5	+	459,08561	30	-45
5	5,5	+	4	4,5	−	174,85627	30	30	14	13,5	+	13	12,5	−	458,34936	30	-25
7	6,5	+	6	5,5	−	233,92427	30	-9	14	14,5	+	13	13,5	−	460,07448	30	20
7	7,5	−	6	6,5	+	239,70984	30	23	14	14,5	−	13	13,5	+	460,99637	30	-30
9	8,5	+	8	7,5	−	300,86905	60	63	15	14,5	−	14	13,5	+	488,23632	30	41
10	9,5	−	9	8,5	+	333,57892	60	67	15	14,5	+	14	13,5	−	489,01337	30	-23
10	9,5	+	9	8,5	−	333,04945	30	-1	15	15,5	−	14	14,5	+	489,72749	30	22
10	10,5	−	9	9,5	+	337,11447	30	6	16	16,5	−	15	15,5	+	519,77964	30	-2
11	10,5	−	10	9,5	+	365,18668	30	-27	17	16,5	−	16	15,5	+	546,08460	30	-41
11	10,5	+	10	9,5	−	365,77373	30	-32	17	16,5	+	16	15,5	−	546,93213	30	9
11	11,5	+	10	10,5	−	368,76190	30	30	17	17,5	+	16	16,5	−	548,23883	30	4
12	11,5	−	11	10,5	+	397,43982	30	44	18	17,5	−	17	16,5	+	574,86353	30	-9
12	12,5	−	11	11,5	+	399,99033	30	13	18	18,5	−	17	17,5	+	576,02663	100	-133
13	12,5	−	12	11,5	+	427,86080	30	-29	18	17,5	+	17	16,5	−	573,98904	30	36
13	12,5	+	12	11,5	−	428,55134	60	-64	18	18,5	+	17	17,5	−	574,98606	30	-35
13	13,5	−	12	12,5	+	429,86911	30	-11	19	18,5	−	18	17,5	+	601,17231	30	-34
13	13,5	+	12	12,5	−	430,75074	30	29	19	19,5	+	18	18,5	−	603,11244	30	-66

[a] Incertitude estimée sur le nombre d'onde des transitions $\times 10^5$ cm^{-1}
[b] Différence entre les nombres d'onde observés expérimentalement et calculés $\times 10^5$ cm^{-1}

TABLE *3.17* – *Transitions rotationnelles du radical SH dans $v = 0$ et 1 enregistrées au cours de ce travail.*

$v = 0$															
N'	J'	p'	N''	J''	p''	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	*inc.*[a]	*o-c*[b]	N'	J'	p'	N''	J''	p''	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	*inc.*[a]	*o-c*[b]
4	4,5	−	3	3,5	+	82,98107	3	-3	10	10,5	−	9	9,5	+	192,39261	3	0
5	4,5	−	4	3,5	+	87,08076	6	6	11	10,5	+	10	9,5	−	200,47847	6	-1
5	5,5	−	4	4,5	+	101,30361	3	-3	11	10,5	−	10	9,5	+	200,59066	6	-3
5	5,5	+	4	4,5	−	101,35556	3	-1	11	11,5	−	10	10,5	+	210,17849	14	5
6	5,5	−	5	4,5	+	106,02715	3	1	11	11,5	+	10	10,5	−	210,36059	14	0
6	5,5	+	5	4,5	−	106,25377	3	2	12	11,5	−	11	10,5	+	218,98055	6	13
6	6,5	+	5	5,5	−	119,61685	3	0	12	11,5	+	11	10,5	−	219,06705	6	-13
6	6,5	−	5	5,5	+	119,68744	3	-1	12	12,5	+	11	11,5	−	228,01771	6	2
7	6,5	+	6	5,5	−	125,13531	3	0	12	12,5	−	11	11,5	+	228,22304	6	-4
7	6,5	−	6	5,5	+	125,34212	3	2	13	12,5	+	12	11,5	−	237,32596	10	-15
7	7,5	−	6	6,5	+	137,87619	3	-2	13	12,5	−	12	11,5	+	237,38747	10	7
7	7,5	+	6	6,5	−	137,96724	3	-2	13	13,5	−	12	12,5	+	245,74045	10	2
8	7,5	−	7	6,5	+	144,14737	3	-3	13	13,5	+	12	12,5	−	245,96866	10	1
8	7,5	+	7	6,5	−	144,33242	3	0	14	13,5	−	13	12,5	+	255,50500	10	-1
8	8,5	+	7	7,5	−	156,07221	3	1	14	13,5	+	13	12,5	−	255,54116	10	10
8	8,5	−	7	7,5	+	156,18504	3	-1	14	14,5	+	13	13,5	−	263,33537	10	-2
9	8,5	+	8	7,5	−	163,05023	6	-2	14	14,5	−	13	13,5	+	263,58583	10	0
9	8,5	−	8	7,5	+	163,21202	6	6	15	14,5	+	14	13,5	−	273,50674	40	-22
9	9,5	−	8	8,5	+	174,19486	3	-1	15	14,5	−	14	13,5	+	273,51793	40	-27
9	9,5	+	8	8,5	−	174,33041	3	0	15	15,5	−	14	14,5	+	280,79131	10	8
10	9,5	−	9	8,5	+	181,83125	6	-3	15	15,5	+	14	14,5	−	281,06304	10	-6
10	9,5	+	9	8,5	−	181,96864	6	6	16	16,5	+	15	15,5	−	298,09656	10	-8
10	10,5	+	9	9,5	−	192,23387	3	2	16	16,5	−	15	15,5	+	298,38908	10	7

$v = 1$																	
N'	J'	p'	N''	J''	p''	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	*inc.*[a]	*o-c*[b]	N'	J'	p'	N''	J''	p''	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	*inc.*[a]	*o-c*[b]
4	4,5	+	3	3,5	−	80,55715	33	4	8	7,5	+	7	6,5	−	139,98467	40	0
4	4,5	−	3	3,5	+	80,59005	41	0	8	8,5	+	7	7,5	−	151,54659	28	-1
5	5,5	−	4	4,5	+	98,38259	20	16	8	8,5	−	7	7,5	+	151,65177	41	-1
5	5,5	+	4	4,5	−	98,43041	28	-25	9	8,5	+	8	7,5	−	158,13568	40	-13
6	5,5	−	5	4,5	+	102,83338	34	-13	9	9,5	−	8	8,5	+	169,13269	40	22
6	5,5	+	5	4,5	−	103,05323	20	1	9	9,5	+	8	8,5	−	169,25912	40	16
6	6,5	+	5	5,5	−	116,16191	29	0	10	9,5	+	9	8,5	−	176,48404	40	-26
6	6,5	−	5	5,5	+	116,22758	20	4	10	10,5	+	9	9,5	−	186,63356	40	-27
7	6,5	+	6	5,5	−	121,36557	10	4	10	10,5	−	9	9,5	+	186,78245	40	27
7	7,5	−	6	6,5	+	133,88645	18	-1	11	11,5	−	10	10,5	+	204,04025	40	12
7	7,5	+	6	6,5	−	133,97122	18	1	11	11,5	+	10	10,5	−	204,21088	40	34
8	7,5	−	7	6,5	+	139,80395	40	-2	12	12,5	−	11	11,5	+	221,53321	40	21

[a] Incertitude estimée sur le nombre d'onde des transitions $\times 10^5$ cm^{-1}
[b] Différence entre les nombres d'onde observés expérimentalement et calculés $\times 10^5$ cm^{-1}

3.4 Les radicaux $^{14}NH_2$, $^{15}NH_2$, ND_2 et NHD

3.4.1 Introduction

Le radical amidogène, NH_2, est un intermédiaire de réaction important en astrochimie en raison de son implication dans l'hydrogénation de l'atome d'azote et la destruction de la molécule NH_3. Le spectre d'émission cométaire dans le visible de NH_2 a été observé pour la première fois il y a plus de 70 ans (Swings et al. 1943). Cependant, la plupart des transitions de rotation pure de ce radical se trouvant à relativement hautes fréquences (les premières transitions intenses sont à près de 1 THz), leur observation a longtemps été limitée. Van Dishoeck et al. (1993) ont reporté la première détection de NH_2 dans le milieu intestellaire d'après l'observation de la transition $1_{10} - 1_{01}$ autour de 460 GHz. Plus récemment, l'observation de la transition $1_{10} - 0_{00}$ à 952 GHz a été possible à l'aide de l'instrument HIFI à bord du satellite HERSCHEL (Persson et al. 2010).

D'autre part, le radical NH_2 présente un très grand intérêt spectroscopique car son spectre rotationnel est très complexe. En conséquence, depuis la première observation de ce radical en phase gazeuse par Herzberg et Ramsay (1952), un très grand nombre d'études spectroscopiques à haute résolution ont été effectuées en laboratoire. Les transitions électroniques (Schleipen et al. 1992), ro-vibrationnelles (A. R. W. McKellar et al. 1990), et de rotation pure (Gendriesch et al. 2001) ont été étudiées par de nombreux auteurs. Le spectre de rotation pure et de spin-rotation dans l'état vibrationnel fondamental a été enregistré par spectroscopies millimétrique et sub-millimétrique (Charo et al. 1981), par technique micro-onde à double résonance optique (MODR pour *microwave optical double resonance*, Hills et J. Cook 1982), par technique LMR (Davies et al. 1976) ou encore par spectroscopie laser à bande latérale (*Laser sideband*, Gendriesch et al. 2001). Une seule étude reporte le spectre TF dans l'IRL du radical NH_2 (Morino et Kawaguchi 1997). Dans cette dernière étude, 245 transitions de rotation pure dans l'état vibrationnel fondamental ont été enregistrées à une résolution de 0,0075 cm^{-1} permettant une précision sur le nombre d'onde des transitions d'environ 0,0007 cm^{-1}. À ce jour, aucune transition de rotation pure dans les niveaux vibrationnels excités de l'état fondamental de ce radical n'a été observée dans la littérature, bien que les niveaux d'énergie aient été déterminés à partir de l'analyse des nombreuses bandes de la transition électronique $\tilde{A}^2A_1 - \tilde{X}^2B_1$ (Vervloet et Merienne-Lafore

1978).

L'étude de l'abondance relatives des isotopologues est un outil pour la compréhension et la modélisation physique et chimique du milieu interstellaire et du système solaire (Bouchez et al. 2012 ; Marty et al. 2011). À ce jour, aucun isotopologue du radical NH_2 n'a été détecté dans l'espace alors que plusieurs études reportent l'observation d'isotopologues de NH_3, par exemple NH_2D (Crapsi et al. 2007), $^{15}NH_3$ (Lis et al. 2010) et $^{15}NH_2D$ (Gerin et al. 2009). La comparaison des rapports isotopiques D/H et $^{15}N/^{14}N$ entre NH_3 et NH_2 (de même pour NH) serait un outil utile à la compréhension des mécanismes menant à la formation et destruction de ces espèces. Cependant, par contraste avec $^{14}NH_2$, peu d'études en laboratoire ont été consacrées aux isotopologues deutérés de NH_2 (voir une bibliographie détaillée dans Morino et Kawaguchi 1997). Les spectres électroniques, de ro-vibration et de rotation pure de NHD et ND_2 ont été étudiés. En particulier, le spectre TF dans l'IRL de ces deux radicaux a été enregistré par Morino et Kawaguchi (1997). À notre connaissance aucune publication ne porte sur l'isotopologue $^{15}NH_2$.

Objectifs de ce travail

Nous avons étudié le radical $^{14}NH_2$ avec les différents dispositifs expérimentaux de décharge développés au cours de ce travail dans le but de compléter la liste de transitions de rotation pure connues pour ce radical, ainsi que d'améliorer la précision sur les nombres d'onde des transitions précédemment reportées dans la littérature grâce à l'utilisation du rayonnement synchrotron à haute résolution.

Suite aux premiers résultats obtenus sur le radical NH_2, nous avons participé à une collaboration entre plusieurs laboratoires de spectroscopie et d'astrophysique pour étudier isotopologues $^{15}NH_2$, ND_2 et NHD de NH_2. Cette collaboration réunit L. Margulès et S. Bailleux (PhLAM), E. Roueff (LUTH [4]), M. Gerin (LERMA [5]), A. Faure et P. Hily-Blant (IPAG [6]), et enfin O. Pirali et moi-même (ISMO/SOLEIL). L'objectif est d'étudier en laboratoire ces trois radicaux dans le but de permettre leur identification dans le milieu interstellaire. Nous avons pour cela utilisé la complémentarité entre les expériences TF menées à SOLEIL et les mesures à très haute résolution obtenues avec le spectromètre THz du

4. Laboratoire de l'Univers et de ses Théories, Observatoire de Paris-Meudon
5. Laboratoire d'Étude du Rayonnement et de la Matière en Astrophysique, Paris
6. Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble

PhLAM.

3.4.2 Spectroscopie du radical $^{14}NH_2$

Le radical NH_2, de symétrie C_{2v}, possède un état électronique fondamental de symétrie $^2B_1$ et trois modes normaux de vibration (figure 3.15) : deux modes d'élongation, symétrique (ν_1) et antisymétrique (ν_3), et un mode déformation angulaire (ν_2).

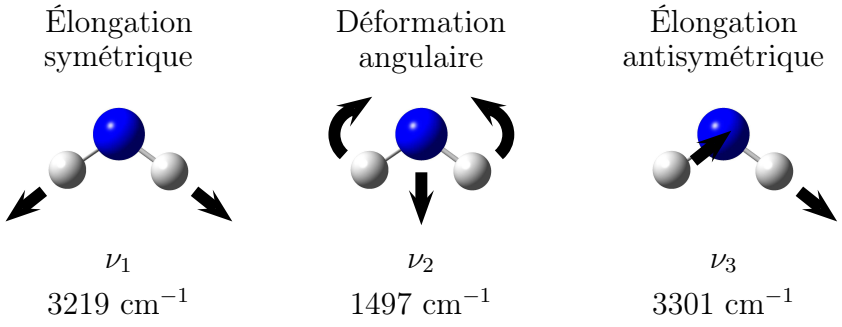


FIGURE *3.15* – *Modes normaux de vibration de la molécule NH_2 et nombres d'onde associés.*

NH_2 est une toupie asymétrique de type prolate ($\kappa = -0,384$). Comme la molécule H_2O, NH_2 est un hydrure léger et souple dont les constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge ont des valeurs élevées. Le spectre rotationnel de ce radical est donc épars et les effets de distorsion centrifuge sont importants.

Le diagramme d'énergie des niveaux rotationnels de NH_2 est cependant plus complexe que celui de H_2O car ce radical possède un électron non apparié (multiplicité de spin égale à 2). Chaque niveau rotationnel, identifié par les nombres quantiques des rotateurs asymétriques $N_{K_aK_c}$, est dédoublé par interaction spin-rotation en une structure fine de deux sous-niveaux de nombre quantique J avec $\boldsymbol{N} + \boldsymbol{S} = \boldsymbol{J}$ où $\boldsymbol{J}$ est le moment angulaire total, $\boldsymbol{N}$ le moment angulaire sans le spin et $\boldsymbol{S}$ est le spin total électronique. Le sous-niveau résultant $J = N - 1/2$ se trouve quelques GHz au-dessus du sous-niveau $J = N + 1/2$. La présence des deux noyaux d'hydrogène équivalents ($I_{H_1} = I_{H_2} = 1/2$) entraîne une séparation des niveaux d'énergie en *ortho* ($K_a + K_c$ pair) et *para* ($K_a + K_c$ impair) avec un poids statistique nucléaire de 3 pour les niveaux *ortho* par rapport aux niveaux *para*. Les niveaux de structure fine sont détriplés par l'interaction impliquant le spin nucléaire de l'atome d'azote. Ces niveaux de structure hyperfine sont identifiés par

le nombre quantique F_1 avec $\boldsymbol{J} + \boldsymbol{I}_{\mathrm{N}} = \boldsymbol{F}_1$ où $I_N = 1$ pour l'atome ^{14}N. Enfin, une seconde structure hyperfine, due à l'interaction impliquant le spin nucléaire résultant des atomes d'hydrogène ($\boldsymbol{I}_{\mathrm{H}_1} + \boldsymbol{I}_{\mathrm{H}_2} = \boldsymbol{I}_{\mathrm{H}}$), détriple les niveaux d'énergie *ortho* où $I_H = 1$ ($I_H = 0$ pour les niveaux *para*). Ces niveaux sont décrits par le nombre quantique F tel que $\boldsymbol{F}_1 + \boldsymbol{I}_{\mathrm{H}} = \boldsymbol{F}$. La figure 3.16 représente schématiquement l'ensemble de ces effets.

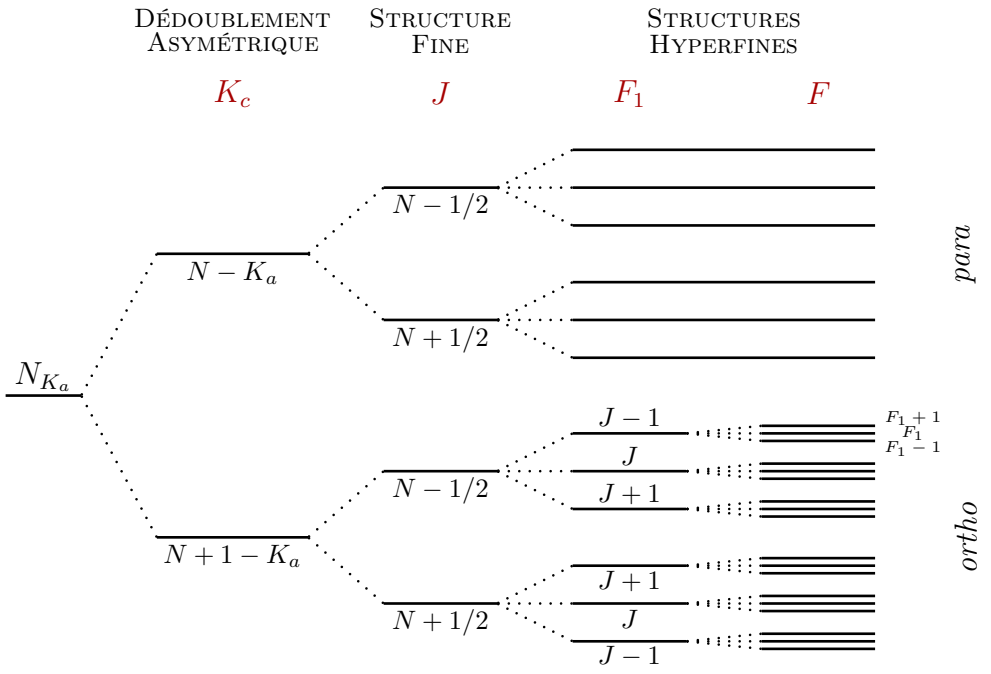


Figure ***3.16*** – *Représentation schématique de la division d'un niveau rotationnel du radical NH_2, et nombres quantiques associés (ici pour N impair, les sous-niveaux ortho et para étant inversés dans le cas contraire). Les différentes scissions ne sont pas représentées à l'échelle.*

Conséquence de cette densité de niveaux d'énergie, les transitions rotationnelles du radical NH_2, gouvernées par les règles de sélection de type b, présentent de nombreuses composantes. Pour les relativement grandes valeur de N, les transitions les plus intenses possèdent $\Delta N = \Delta J = \Delta F_1 = \Delta F$. En conséquence, les transitions de structure fine présentent 3 composantes hyperfines intenses pour les niveaux *para*, et 9 composantes hyperfines intenses pour les niveaux *ortho*. Cependant, pour les faibles valeurs de N, les composantes ΔF_1 (ou ΔF) $\neq \Delta N$ sont également intenses et jusqu'à une cinquantaine de transitions sont observables.

L'hamiltonien effectif utilisé pour décrire les niveaux d'énergie du radical NH_2

s'écrit :

$$\mathscr{H}_{eff} = \mathscr{H}_{rotationnel} + \mathscr{H}_{structure\ fine} + \mathscr{H}_{structure\ hyperfine} \tag{III.3.10}$$

où $\mathscr{H}_{rotationnel}$ ($\mathscr{H}_{ROT}$) est un hamiltonien réduit de type A de Watson dans la représentation I^r, $\mathscr{H}_{structure\ fine}$ ($\mathscr{H}_{SR}$) décrit l'interaction entre le spin de l'électron non apparié et la rotation, et $\mathscr{H}_{structure\ hyperfine}$ ($\mathscr{H}_H$) décrit les différentes interactions hyperfines.

NH_2 étant une molécule souple, comme H_2O, de nombreuses constantes sont nécessaires pour reproduire la distorsion centrifuge de la molécule (Müller et al. 1999). En tenant compte des premiers termes de distorsion centrifuge, ces différents hamiltoniens s'écrivent (Kawaguchi et al. 1980 ; Gendriesch et al. 2001) :

$$\begin{aligned}
\mathscr{H}_{ROT} &= AN_a^2 + BN_b^2 + CN_c^2 \\
&\quad -\Delta_N \boldsymbol{N}^4 - \Delta_{NK}\boldsymbol{N}^2 N_a^2 - \Delta_K N_a^4 \\
&\quad -2\delta_N \boldsymbol{N}^2(N_b^2 - N_c^2) - \delta_K \left[N_a^2, (N_b^2 - N_c^2)\right]_+ \\
&\quad +H_N \boldsymbol{N}^6 + H_{NK}\boldsymbol{N}^4 N_a^2 + H_{KN}\boldsymbol{N}^2 N_a^4 + H_K N_a^6 \\
&\quad +2h_N \boldsymbol{N}^4(N_b^2 - N_c^2) + h_{NK}\boldsymbol{N}^2 \left[N_a^2, (N_b^2 - N_c^2)\right]_+ \\
&\quad +h_K \left[N_a^4, (N_b^2 - N_c^2)\right]_+ \\
&\quad +L_N \boldsymbol{N}^8 + \cdots
\end{aligned} \tag{III.3.11}$$

$$\begin{aligned}
\mathscr{H}_{SR} &= \epsilon_{aa} N_a S_a + \epsilon_{bb} N_b S_b + \epsilon_{cc} N_c S_c \\
&\quad +\Delta_N^S \boldsymbol{N}^2(\boldsymbol{N}\cdot\boldsymbol{S}) + (1/2)\Delta_{NK}^S \left[\boldsymbol{N}^2, N_a S_a\right]_+ \\
&\quad +\Delta_{KN}^S N_a^2(\boldsymbol{N}\cdot\boldsymbol{S}) + \Delta_K^S N_a^3 S_a \\
&\quad +2\delta_N^S(N_b^2 - N_c^2)(\boldsymbol{N}\cdot\boldsymbol{S}) + \delta_K^S \left[N_a S_a, (N_b^2 - N_c^2)\right]_+ \\
&\quad +\cdots
\end{aligned} \tag{III.3.12}$$

$$\mathscr{H}_H = \mathscr{H}_{SSN}(N) + \mathscr{H}_Q(N) + \mathscr{H}_{SNR}(N) + \mathscr{H}_{SSN}(H) + \mathscr{H}_{SNR}(H) \tag{III.3.13}$$

où $\mathscr{H}_{SSN}$ décrit le couplage isotropique (a_F) et anisotropique (T_{ij}) entre le spin de l'électron non apparié et le spin nucléaire du noyau N ou H (interaction hyperfine la plus importante), $\mathscr{H}_Q$ décrit le couplage quadrupolaire nucléaire du noyau ^{14}N (χ_{ii}) et $\mathscr{H}_{SNR}$ décrit le couplage entre le spin nucléaire et la rotation (C_{ii}).

L'interaction entre les spins nucléaires est beaucoup plus faible et généralement négligeable (GENDRIESCH et al. 2001).

3.4.3 Spectres expérimentaux

Spectroscopie dans l'IRL de $^{14}NH_2$

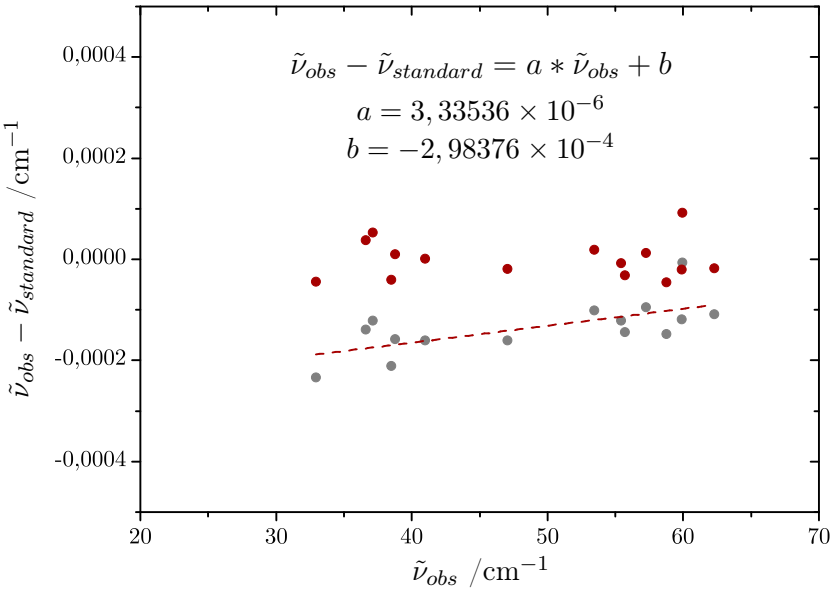


FIGURE *3.17* – *Dispersion avant (en gris) et après (en rouge) calibration des transitions de H_2O sur le spectre III ; régression linéaire associée à la calibration.*

Nous avons enregistré plusieurs spectres expérimentaux du radical NH_2 à l'aide des différents dispositifs de décharge développés au cours de ce travail. Six spectres d'absorption (i à VI) et un spectre d'émission (VII) ont ainsi été obtenus dans l'IRL. L'ensemble des conditions expérimentales utilisées sont présentées en table 3.18. Pour les spectres d'absorption, le radical $^{14}NH_2$ a été produit par décharge dans un flux de $^{14}NH_3$ dilué dans de l'hélium. Dans le cas du spectre d'émission, la décharge s'effectuait dans un flux de $^{14}NH_3$ pur. Les spectres ont été calibrés à l'aide des transitions d'eau résiduelle et les différentes déviations standard après calibration (voir la figure 3.17 pour le spectre III), déterminées par portions de gamme spectrale, sont présentées dans la table 3.18. Sur les spectres d'absorption, la précision sur la mesure du nombre d'onde des transitions peut atteindre $3,3 \times 10^{-5}$ cm^{-1}.

Spectre	I	II	III	IV	V	VI	VII
Spectroscopie	Absorption	Absorption	Absorption	Absorption	Absorption	Absorption	Émission
Source[a]	RS	RS	RS	RS	RS	RS	–
Décharge	Post-DC[b]	Post-RF[b]	Colonne positive	Colonne positive	Colonne positive	Colonne positive	RF
Résolution /cm^{-1}	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,004
Gamme[c] /cm^{-1}	50 – 400	50 – 700	15 – 65	50 – 400	50 – 700	50 – 700	50 – 700
Bolomètre	4,2 K	4,2 K	1,6 K	4,2 K	4,2 K	4,2 K	4,2 K
Flux($^{14}NH_3$) /mbar	0,1	0,73	0,6	1,3	0,2	0,65	~ 10
Flux(He) /mbar	1,1	2,27	5,4	20,7	2	2,1	–
Décharge	3kV/60mA	1000 W	4kV/110mA	2kV/50mA	1kV/1,3A	1kV/1,3A	900 W
N[d]	100	234	120	136	172	152	306
t^e /h	~ 5	~ 12	~ 6	~ 7	~ 8	~ 7	~ 20
Transitions	(000)	(000), (010)	(000)	(000)	(000), (010)	(000), (010)	(000), (010)
D (0 – 200)[f] /cm^{-1}	$3,3 \times 10^{-5}$	$4,9 \times 10^{-5}$	$3,9 \times 10^{-5}$	$3,3 \times 10^{-5}$	$3,5 \times 10^{-5}$	$9,4 \times 10^{-5}$	$6,0 \times 10^{-4}$
D (200 – 400) /cm^{-1}	$7,4 \times 10^{-5}$	$8,3 \times 10^{-5}$	–	$3,3 \times 10^{-5}$	$6,5 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-4}$	$6,0 \times 10^{-4}$
D (400 – 700) /cm^{-1}	–	$1,5 \times 10^{-4}$	–	–	$1,0 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$	$6,0 \times 10^{-4}$

[a] RS : Rayonnement Synchrotron. En spectroscopie d'émission, le rayonnement émis par le plasma est utilisé comme source de lumière pour l'interféromètre
[b] Dispositif de post-décharge utilisé en configuration "classique"
[c] Gamme spectrale
[d] Nombre de balayages du miroir mobile
[e] Temps d'acquisition
[f] Déviation standard après calibration par portions de gamme spectrale

Table *3.18* – *Conditions expérimentales utilisées pour enregistrer les différents spectres du radical $^{14}NH_2$.*

Ces différents spectres expérimentaux sont très complémentaires et ont permis d'observer des transitions de rotation pure du radical NH_2 impliquant de nombreux niveaux d'énergie. Sur le spectre III, nous avons observé les transitions de rotation pure impliquant les plus faibles nombres quantiques ($1_{11} - 0_{00}$ à 31,77 cm^{-1} ou encore le doublet de spin-rotation $2_{02} - 1_{11}$ autour de 30 cm^{-1}). Sur les spectres IV, V et VI, de nombreuses transitions de NH_2 impliquant des niveaux rotationnels de faible énergie sont saturées (voir figures 3.18 et 3.19). Par comparaison avec la précédente étude dans la même gamme spectre par MORINO et KAWAGUCHI (1997), l'utilisation du rayonnement synchrotron en spectroscopie d'absorption a permis d'utiliser une plus haute résolution et d'observer de nouvelles transitions de dédoublement asymétrique (figure 3.18) et de structure fine (figure 3.19) dans l'état vibrationnel fondamental. De plus, la structure hyperfine due à l'atome d'azote a pu être résolue pour la première fois par spectroscopie TF pour plusieurs transitions (voir figure 3.20). Enfin, nous avons pu identifier des transitions du radical NH_2 dans (010) sur les spectres II, V, VI et VII. À notre connaissance, il s'agit de la première observation de transitions de rotation pure de ce radical dans un état vibrationnel excité (figure 3.21).

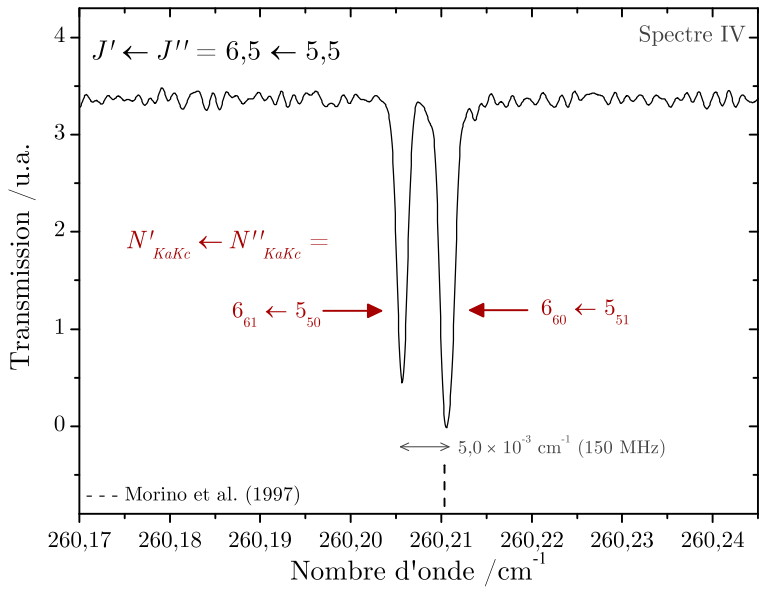


FIGURE ***3.18*** – *Observation d'un doublet asymétrique de $^{14}NH_2$ dans l'état (000) sur le spectre IV (transitions auparavant non résolues, nombre d'onde indiqué par des tirets).*

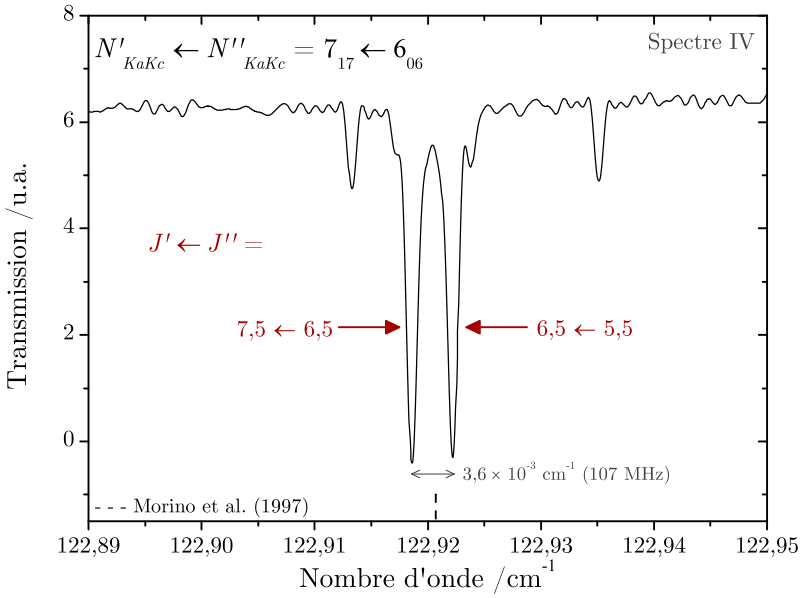


FIGURE *3.19* – *Observation d'un doublet de structure fine de $^{14}NH_2$ dans l'état (000) sur le spectre IV (transitions auparavant non résolues, nombre d'onde indiqué par des tirets).*

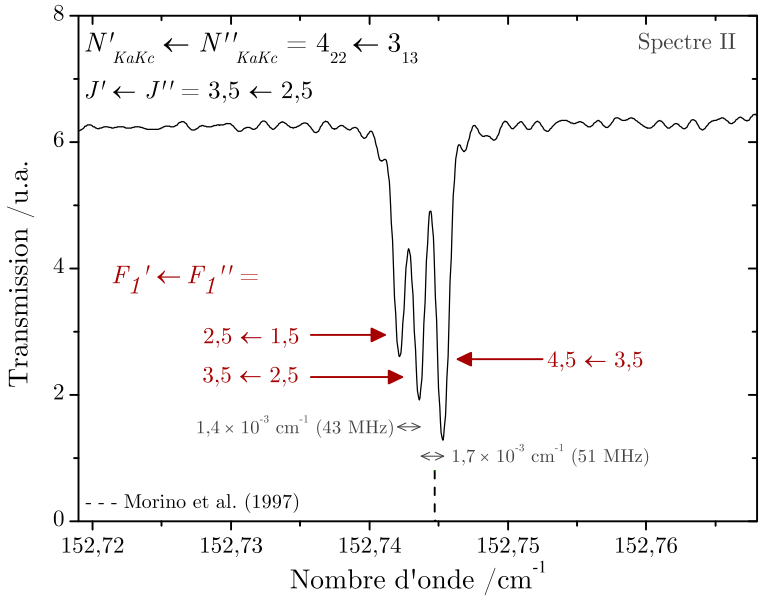


FIGURE *3.20* – *Observation de la structure hyperfine due au spin nucléaire de l'atome d'azote dans l'état vibrationnel fondamental de $^{14}NH_2$ (nombre d'onde précédemment reporté dans la littérature indiqué par des tirets).*

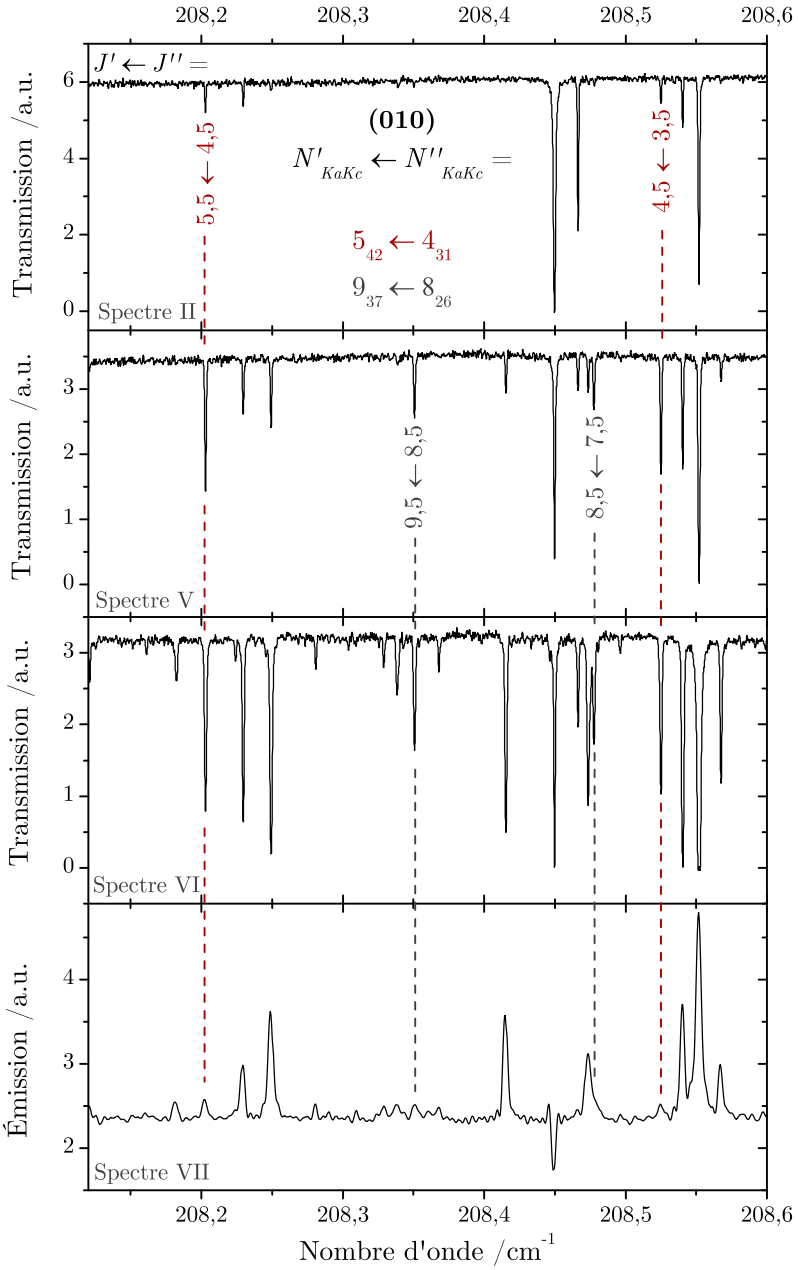


FIGURE ***3.21*** – *Transitions de rotation pure de* $^{14}NH_2$ *dans l'état (010) observées sur les différents spectres expérimentaux. Les transitions restantes appartiennent à* NH_3*.*

Spectroscopie dans l'IRL de $^{15}NH_2$, ^{14}NHD et $^{14}ND_2$

Spectre	$^{15}NH_2$	$^{14}ND_2$	^{14}NHD
Spectroscopie	Absorption	Absorption	Absorption
Source[a]	RS	RS	RS
Décharge	Colonne positive	Post-RF[b]	Post-RF[b]
Résolution /cm^{-1}	0,001	0,001	0,001
Gamme[c] /cm^{-1}	0 – 250	0 – 250	0 – 250
Bolomètre	4,2 K	4,2 K	4,2 K
Précurseur	$^{15}NH_3$	$^{14}ND_3$	$^{14}ND_3$
Flux(Précurseur) /mbar	$< 0,05$	0,03	0,03
Flux(He) /mbar	1,1	–	–
Flux(H_2) /mbar	–	–	0,015
Décharge	5kV/100mA	1000 W	1000 W
N[d]	120	100	104
t^e /h	~ 6	~ 5	~ 5
D^f /cm^{-1}	$2,8 \times 10^{-5}$	4×10^{-5}	4×10^{-5}

[a] RS : Rayonnement Synchrotron.
[b] Dispositif de post-décharge utilisé en configuration "étendue"
[c] Gamme spectrale
[d] Nombre de balayages du miroir mobile
[e] Temps d'acquisition
[f] Déviation standard après calibration

Table *3.19* – *Conditions expérimentales utilisées pour enregistrer les spectres des isotopologues du radical $^{14}NH_2$: $^{15}NH_2$, $^{14}ND_2$ et ^{14}NHD.*

Suite au travail sur $^{14}NH_2$, nous avons enregistré les spectres d'absorption dans l'IRL de trois isotopologues de ce radical : $^{15}NH_2$, $^{14}ND_2$ et ^{14}NHD. Le radical $^{15}NH_2$ a été produit dans un flux de $^{15}NH_3$ dans la cellule de décharge à colonne positive. Les radicaux $^{14}ND_2$ et ^{14}NHD ont été produits à partir de $^{14}ND_3$ (et de H_2 dans le cas de ^{14}NHD) avec la technique de post-décharge RF utilisée en configuration "étendue". La table 3.19 présente les différentes conditions expérimentales utilisées. Nous avons pu observer les spectres de rotation pure dans (000) de ces trois radicaux. La figure 3.22 montre l'observation de la même transition de rotation pure que pour $^{14}NH_2$ (figure 3.20) présentant un doublet de structure hyperfine due à l'atome ^{15}N. Comme $I_{^{15}N} = 1/2$, les niveaux de structure fine du radical sont dédoublés, et non plus détriplés comme dans le cas de $^{14}NH_2$.

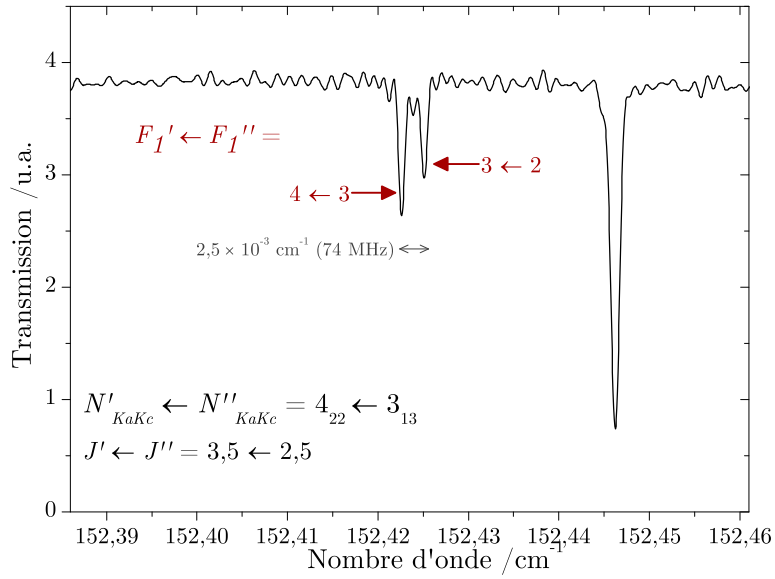


FIGURE *3.22* – *Observation de la structure hyperfine due au spin nucléaire de l'atome d'azote dans l'état vibrationnel fondamental de* $^{15}NH_2$.

3.4.4 Analyse de $^{14}NH_2$

Analyse de l'état (000)

Nous avons analysé les différents spectres d'absorption du radical NH_2 avec le logiciel LOOMIS-WOOD (LODYGA et al. 2007) (voir table 3.20). Le spectre d'émission, enregistré à moins bonne résolution, n'a pas été analysé. Pour les transitions attribuées plusieurs fois, nous n'avons conservé que la transition dont l'incertitude sur le nombre d'onde était la plus faible. Au final, 1222 transitions de rotation pure ont été attribuées ($N_{max} = 27$ et $K_{a\,max} = 11$; 953 fréquences différentes). Parmi ces transitions, 43 présentent une structure hyperfine due à l'atome d'azote partiellement ou totalement résolue.

Les paramètres effectifs de NH_2 dans l'état vibrationnel (000) ont été ajustés à l'aide des programmes SPFIT/SPCAT (PICKETT 1991) pour 798 transitions de la littérature et les transitions mesurées au cours de ce travail. Notre ajustement contient les données de la littérature précédemment répertoriées par GENDRIESCH et al. (2001), disponibles sur le site de CDMS (MÜLLER et al. 2001), obtenues par technique MODR, spectroscopie millimétrique, *laser sideband*, TF dans l'IRL et enfin des combinaisons de différence des transitions de la bande électronique

Spectre	N_{max}	$K_{a\,max}$	N[a]	n[b]
I	13	7	122	10
II	19	10	424	27
III	7	3	38	16
IV	15	7	314	43
V	23	11	606	41
VI	27	11	587	17
Total[c]	27	11	1222	43

[a] Nombre de transitions attribuées
[b] Nombre de transitions présentant une structure hyperfine (due à l'atome ^{14}N) partiellement ou totalement résolue
[c] Après sélection des transitions (voir texte)

Table 3.20 – *Attribution des transitions de rotation de $^{14}NH_2$ dans l'état (000) sur les différents spectres expérimentaux.*

Données	$\nu_1\nu_2\nu_3$	Références
MODR	000	J. Cook et al. (1977) ; Hills et al. (1978) ; Hills et J. Cook (1982)
Millétriques		Tonooka et al. (1997) ; Müller et al. (1999) ; Gendriesch et al. (2001)
Laser Sideband		Ozeki et Saito (1998) ; Gendriesch et al. (2001)
TF-IRL		Morino et Kawaguchi (1997)
CD[a]		Dixon et al. (1991)

[a] Combinaisons de différence des transitions de la bande électronique $\tilde{A}^2A_1 - \tilde{X}^2B_1$

Table 3.21 – *Transitions de rotation pure du radical NH_2 dans l'état électronique X^2B_1 incluses dans notre ajustement.*

$\tilde{A}^2A_1 - \tilde{X}^2B_1$ (table 3.21). Pour ces transitions de la littérature, les composantes non résolues ont été pondérées à partir d'une prédiction à 300 K.

Au moment de la rédaction de ce manuscrit, le travail d'ajustement des paramètres effectifs du radical NH_2 n'était pas achevé. Il n'a pas été possible d'ajuster les paramètres rotationnels en incluant nos données à leur précision expérimentale. Nous avons donc fixé une incertitude arbitraire de 0,0005 cm^{-1} pour l'ensemble des transitions mesurées au cours de ce travail. Nous avons pu introduire 923 transitions dans la procédure d'ajustement avec $N_{max} = 27$ pour $K_a = 0$ et 1, $N_{max} = 15$ pour $K_a = 2$, $N_{max} = 11$-12 pour $K_a = 3$ à 9 et enfin $N_{max} = 10$ pour $K_a = 10$. La liste des transitions incluses dans l'ajustement est présentée à la fin de cette partie (tables 3.25 et 3.24). Au total 71 paramètres ont été ajustés avec une déviation

standard réduite finale de 0,80. Nous avons divisé les transitions incluses dans le fit en six groupes de données pour lesquelles nous avons déterminé la déviation standard individuellement (avec une itération de l'ajustement en conservant les paramètres figés à leur valeur finale). Ces résultats sont présentés en table 3.22 avec les valeurs maximales de N et K_a ainsi que le nombre de transitions incluses dans l'ajustement.

Données	N_{max}	$K_{a\,max}$	N[b]	n[c]	RMS	σ[d]
MODR	5	4	208	202	0,457 MHz	0,81
Millétriques	9	3	266	235	0,0774 MHz	0,89
Laser Sideband	9	4	156	60	1,51 MHz	0,70
TF-IRL[e]	13	8	269	244	0,00072 cm^{-1}	1,02
CD	18	18	64	32	0,03384 cm^{-1}	0,88
Ce travail	27	10	923	676	0,00033 cm^{-1}	0,67
Total	27	18	1884	1235	0,0615 MHz 0,00623 cm^{-1}	0,80

[a] Voir table 3.21 pour les références
[b] Nombre de transitions incluses dans l'ajustement
[c] Nombre de transitions ayant des fréquences différentes
[d] Déviation standard réduite
[e] Transitions observées par Morino et Kawaguchi (1997)

Table 3.22 – *Valeurs maximales de N et K_a, nombres de transitions incluses dans l'ajustement et déviations standard.*

La table 3.23 présente les paramètres effectifs obtenus par notre ajustement et une comparaison avec les valeurs publiées par Gendriesch et al. (2001). Tous les paramètres rotationnels sont mieux déterminés et nous avons ajusté 5 nouveaux paramètres de distorsion centrifuge (P_{NNNK}, P_N, p_{NKK}, p_N et s_K). Les constantes de structure fine sont légèrement mieux définies que dans le travail de Gendriesch et al. (2001), 3 constantes de distorsion du spin-rotation supplémentaires ont été ajustées (L^S_{KN}, l^S_K et T^S_K). Bien que nous ayons observé des transitions présentant une structure hyperfine due à l'azote partiellement ou totalement résolue, les constantes de structure hyperfine sont approximativement identiques à celles publiées par Gendriesch et al. (2001) compte-tenu de la faible précision de nos transitions par rapport au reste de la littérature.

Paramètre /MHz	Ce travail		Réf. [1]	
Constantes rotationnelles				
Constantes rotationnelles				
A	710 302,0065	(87)	710 302,0210	(124)
B	388 289,402	(15)	388 289,224	(38)
C	245 013,575	(12)	245 013,725	(35)
Constantes de distorsion centrifuge quartiques				
Δ_K	659,7555	(27)	659,7464	(73)
Δ_{NK}	-125,1328	(16)	-125,1143	(66)
Δ_N	31,682 55	(44)	31,678 56	(149)
δ_K	29,6231	(71)	29,5343	(199)
δ_N	12,708 47	(16)	12,707 41	(73)
Constantes de distorsion centrifuge sextiques				
$\Phi_K \times 10^3$	1989,13	(43)	1988,15	(117)
$\Phi_{KN} \times 10^3$	-278,90	(59)	-277,91	(179)
$\Phi_{NK} \times 10^3$	-50,16	(19)	-49,72	(70)
$\Phi_N \times 10^3$	12,963	(13)	12,827	(52)
$\phi_K \times 10^3$	522,6	(10)	513,8	(33)
$\phi_{NK} \times 10^3$	-16,56	(12)	-17,34	(35)
$\phi_N \times 10^3$	6,4683	(71)	6,4388	(220)
Constantes de distorsion centrifuge octiques				
$L_K \times 10^6$	-10 515	(21)	-10 295	(121)
$L_{KKN} \times 10^6$	3677	(26)	3443	(173)
$L_{NK} \times 10^6$	-999,9	(87)	-925,3	(631)
$L_{NNK} \times 10^6$	70,4	(19)	63,2	(58)
$L_N \times 10^6$	-8,74	(13)	-6,90	(40)
$l_K \times 10^6$	-4107	(32)	-3761	(133)
$l_{KN} \times 10^6$	138,2	(76)	89,6	(255)
$l_{NK} \times 10^6$	11,45	(55)	18,54	(319)
$l_N \times 10^6$	-4,429	(70)	-3,808	(180)
Constantes de distorsion centrifuge déciques				
$P_K \times 10^6$	42,78	(28)	41,48	(48)
$P_{KKKN} \times 10^6$	-2,278	(67)	-2,551	(126)
$P_{NNNK} \times 10^6$	-0,0565	(57)	–	
$P_N \times 10^6$	0,004 93	(43)	–	
$p_K \times 10^6$	8,01	(18)	6,72	(38)
$p_{NKK} \times 10^6$	-0,426	(30)	–	
$p_N \times 10^6$	0,002 48	(22)	–	
Constantes de distorsion centrifuge dodéciques et sup.				
$S_K \times 10^9$	-180,4	(26)	-163,7	(41)
$s_K \times 10^9$	-2,00	(78)	–	
$T_K \times 10^{12}$	561	(13)	473	(20)
$U_K \times 10^{15}$	-1014	(32)	-795	(45)
$V_K \times 10^{18}$	786	(30)	575	(41)
Constantes de structure fine				
Constantes de couplage spin-rotation				
ϵ_{aa}	-9267,881	(22)	-9267,855	(27)
ϵ_{bb}	-1354,415	(18)	-1354,397	(24)
ϵ_{cc}	12,419	(17)	12,379	(21)
Constantes quartiques de distorsion du spin-rotation				
Δ_K^S	34,1054	(77)	34,0748	(97)
Δ_{KN+NK}^S	-3,5274	(65)	-3,5177	(71)
Δ_{NK}^S	0,882	(80)	0,794	(100)
Δ_N^S	0,320 83	(86)	0,321 38	(113)
δ_K^S	0,6515	(82)	0,6255	(92)
δ_N^S	0,161 74	(40)	0,162 63	(49)
Constantes sextiques de distorsion du spin-rotation				
$\Phi_K^S \times 10^3$	-197,7	(10)	-191,58	(91)
$\Phi_{NK}^S \times 10^3$	24,55	(77)	22,59	(51)
$\Phi_N^S \times 10^3$	-0,199	(19)	-0,196	(22)
$\phi_K^S \times 10^3$	-26,4	(17)	-21,9	(16)
$\phi_N^S \times 10^3$	-0,1221	(95)	-0,1264	(110)
Constantes octiques de distorsion du spin-rotation				
$L_K^S \times 10^3$	1,226	(40)	0,892	(32)
$L_{KN}^S \times 10^3$	-0,093	(13)	–	
$l_K^S \times 10^3$	0,081	(22)	–	
Constantes déciques et sup. de distorsion du spin-rotation				
$P_K^S \times 10^6$	-5,85	(43)	-2,76	(20)
$S_K^S \times 10^9$	16,9	(19)	3,34	(34)
$T_K^S \times 10^{12}$	-19,1	(27)	–	
Constantes de structure hyperfine				
Couplage isotropique spin-spin				
$a_F(N)$	28,065	(10)	28,065	(10)
$a_F(H)$	-67,169	(12)	-67,166	(12)
Couplage anisotropique spin-spin				
$Taa(N)$	-43,174	(17)	-43,175	(16)
$Tbb(N)$	-44,473	(19)	-44,479	(18)
$Tcc(N)$	87,647	[a]	87,654	[a]
$Taa(H)$	18,357	(22)	18,359	(22)
$Tbb(H)$	-13,218	(25)	-13,231	(25)
$Tcc(H)$	-5,139	[a]	-5,128	[a]
Couplage électrique quadrupolaire nucléaire				
$Xaa(N)$	0,361	(29)	0,357	(28)
$Xbb(N)$	-3,837	(35)	-3,828	(36)
$Xbb(N)$	3,476	[a]	3,471	[a]
Couplage magnétique spin nucléaire-rotation				
$Caa(N)$	0,4610	(73)	0,4628	(73)
$Cbb(N)$	0,0947	(54)	0,0930	(51)
$Ccc(N)$	0,0090	(38)	0,0107	(37)
$Caa(H)$	0,2120	(99)	0,2122	(99)
$Cbb(H)$	-0,0064	(65)	-0,0068	(65)
$Ccc(H)$	-0,0261	(51)	-0,0248	(50)

[1] Gendriesch et al. (2001)
[a] Valeur dérivée

Table 3.23 – *Paramètres effectif du radical NH_2 ajustés avec un hamiltonien de Watson.*

Nous pensons être arrivés à la limite de la représentation des niveaux d'énergie du radical NH_2 par un hamiltonien de Watson. Pour inclure des transitions impliquant des valeurs de N et K_a plus élevées, ainsi que pour tenir compte de la précision expérimentale réelle des transitions, il faudrait considérer la distorsion centrifuge anormale de ce radical léger. Comme pour la molécule H_2O, plusieurs modèles semblent adaptés (séries d'Euler ou hamiltonien de Bending-Rotation) et nous essayerons prochainement de les appliquer à l'étude de NH_2.

Parmi les transitions de rotation pure dans (000) identifiées sur le spectre expérimental, 256 (soit 234 transitions de fréquences différentes) n'ont pas pu être incluses dans la procédure d'ajustement. Ces transitions (listée à la fin de cette partie, table 3.26) sont des propositions d'attribution compte-tenu de la divergence de la prédiction obtenue à partir de notre ajustement pour les grandes valeurs de N et de K_a. De plus, il est probable que des transitions impliquant des nombres quantiques plus élevés restent à analyser sur les spectres.

Analyse de l'état (010)

À l'aide des niveaux d'énergie dans l'état (010) publiés par VERVLOET et MERIENNE-LAFORE (1978), nous avons identifié 50 transitions de rotation pure de NH_2 dans (010) ($N_{max} = 10$ et $K_{a\,max} = 5$) sur le spectre V. Les spectres II, VI et VII seront prochainement analysés pour permettre d'ajuster les paramètres effectifs de NH_2 dans le premier état vibrationnel excité. La liste des transitions attribuées est présentée à la fin de cette partie (table 3.27).

3.4.5 Analyse des spectres des isotopologues

Nous avons identifié 142 transitions de rotation pure du radical $^{15}NH_2$ sur le spectre TF-IRL que nous avons enregistré ($N_{max} = 13$, $K_{a\,max} = 5$). Parmi ces transitions, 12 présentent une structure hyperfine due à l'atome d'azote résolue. L'analyse préliminaire de ces transitions a permis la prédiction des transitions de plus basses fréquences du radical, qui ont ensuite été enregistrées avec le spectromètre à très haute résolution du PhLAM ($N_{max} = 5$, $K_{a\,max} = 3$) où la structure hyperfine due à l'atome d'hydrogène a pu être observée. 77 transitions ont ainsi été mesurées avec une précision sur la fréquence inférieure à 100 kHz. Les paramètres effectifs rotationnels de $^{15}NH_2$ ont été ajustés avec un hamiltonien de Watson à l'aide des programmes SPFIT/SPCAT. Le RMS final est de 74,8 kHz pour les transi-

tions THz et 0,0001 cm^{-1} pour les transitions TF. La liste des transitions attribuées sur le spectre TF est présentée à la fin de cette partie (table 3.28).

Les spectres TF-IRL de NHD et ND_2 sont actuellement en cours d'analyse et seront également prochainement étudiés au PhLAM.

Listes des transitions enregistrées par TF dans l'IRL

Radical $^{14}NH_2$

Table 3.24 – *Transitions rotationnelles de NH_2 dans l'état (000) présentant une structure hyperfine due à l'atome d'azote partiellement ou totalement résolue.*

Table 3.25 – *Transitions rotationnelles de NH_2 dans l'état (000) ne présentant pas de structure hyperfine résolue incluses dans notre ajustement.*

Table 3.26 – *Proposition d'attribution de transitions rotationnelles de NH_2 dans l'état (000).*

Table 3.27 – *Transitions rotationnelles de NH_2 attribuées dans l'état (010).*

Radical $^{15}NH_2$

Table 3.28 – *Transitions rotationnelles du radical $^{15}NH_2$ dans l'état (000) enregistrées au cours de ce travail.*

Table 3.24 – *Transitions rotationnelles de NH_2 dans l'état (000) présentant une structure hyperfine due à l'atome d'azote partiellement ou totalement résolue.*

N'	K'_a	K'_c	N''	K''_a	K''_c	J'	J''	F'_1	F''_1	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	o-c^a	Sp.^{b}
2	0	2	1	1	1	1,5	0,5	2,5	1,5	30,093565	70	III
								0,5	0,5	30,094616	-11	III
1	1	1	0	0	0	1,5	0,5	1,5	1,5	31,773463	31	III
								2,5	1,5	31,774587	23	III
								1,5	0,5	31,776099	-27	III
1	1	1	0	0	0	0,5	0,5	1,5	1,5	32,004968	-32	III
								1,5	0,5	32,006249	-17	III
								0,5	1,5	32,007610	34	III
3	1	2	3	0	3	3,5	3,5	4,5	4,5	32,256774	203	III
								3,5	3,5	32,257806	135	III
								2,5	2,5			III
3	1	2	3	0	3	2,5	2,5	1,5	1,5	32,379660	302	III
								2,5	2,5	32,380737	200	III
								3,5	3,5	32,381983	-30	III
2	2	1	2	1	2	2,5	2,5	3,5	3,5	46,134404	-14	III
								2,5	2,5	46,135571	43	III
								1,5	1,5			III
4	1	3	4	0	4	4,5	4,5	5,5	5,5	47,773948	-83	III
								4,5	4,5	47,775133	-55	III
								3,5	3,5			III
4	1	3	4	0	4	3,5	3,5	2,5	2,5	47,889640	-20	III
								3,5	3,5	47,890845	-23	III
								4,5	4,5	47,892286	13	III
6	2	4	6	1	5	5,5	5,5	4,5	4,5	53,930461	323	III
								5,5	5,5	53,931222	86	III
								6,5	6,5			III
3	2	2	3	1	3	3,5	3,5	4,5	4,5	54,065591	132	III
								3,5	3,5	54,066574	137	III
								2,5	2,5			III
3	2	2	3	1	3	2,5	2,5	1,5	1,5	54,352319	-33	III
								2,5	2,5	54,353390	1	III
								3,5	3,5	54,354857	107	III
4	2	3	4	1	4	4,5	4,5	5,5	5,5	64,605005	-140	IV
								4,5	4,5			IV
								3,5	3,5	64,605877	-164	IV
4	2	3	4	1	4	3,5	3,5	3,5	3,5	64,848724	233	IV
								4,5	4,5	64,849983	2	IV
3	3	1	3	2	2	2,5	2,5	1,5	1,5	65,444016	-153	II
								2,5	2,5	65,445361	-368	II
								3,5	3,5	65,446579	99	II
5	1	4	5	0	5	5,5	5,5	6,5	6,5	66,325009	-50	IV
								4,5	4,5	66,326292	111	IV
								5,5	5,5			IV
5	1	4	5	0	5	4,5	4,5	3,5	3,5	66,466637	-266	IV
								4,5	4,5	66,467892	-58	IV
								5,5	5,5	66,469090	17	IV
4	3	2	4	2	3	3,5	3,5	2,5	2,5	68,546670	-69	IV
								3,5	3,5	68,547562	-11	IV
								4,5	4,5			IV
7	2	5	7	1	6	7,5	7,5	5,5	5,5	71,280891	-1	II
								6,5	6,5	71,281815	124	II
								7,5	7,5			II
7	2	5	7	1	6	6,5	6,5	8,5	8,5	71,370797	-160	IV
								7,5	7,5	71,372003	-24	IV
								6,5	6,5			IV
5	2	4	5	1	5	5,5	5,5	6,5	6,5	77,404015	107	II
								5,5	5,5	77,404963	165	II
								4,5	4,5			II
5	2	4	5	1	5	4,5	4,5	3,5	3,5	77,625248	-8	II
								4,5	4,5	77,626918	315	II
								5,5	5,5			II
2	2	0	1	1	1	2,5	1,5	3,5	2,5	84,894631	54	IV
								2,5	1,5	84,895489	30	IV
								1,5	0,5			IV
2	2	0	1	1	1	1,5	0,5	1,5	0,5	85,189621	153	II
								2,5	1,5	85,192070	-70	II
6	1	5	6	0	6	6,5	6,5	7,5	7,5	85,638397	92	IV
								6,5	6,5	85,639382	85	IV
								5,5	5,5			IV
6	1	5	6	0	6	5,5	5,5	4,5	4,5	85,802877	131	IV
								5,5	5,5	85,804440	-128	IV
								6,5	6,5			IV
8	2	6	8	1	7	7,5	7,5	6,5	6,5	91,153326	-68	IV
								7,5	7,5	91,154290	-112	IV
6	2	5	6	1	6	6,5	6,5	7,5	7,5	91,909886	157	V
								6,5	6,5	91,910667	91	V
								5,5	5,5			V
6	2	5	6	1	6	4,5	5,5	4,5	4,5	92,121666	69	IV
								5,5	5,5			IV
								6,5	6,5	92,122809	54	IV
7	2	6	7	1	7	6,5	6,5	5,5	5,5	107,734963	163	IV
								6,5	6,5	107,736110	231	IV
								7,5	7,5			IV
3	2	1	2	1	2	3,5	2,5	4,5	3,5	115,349664	-25	IV
								3,5	2,5	115,350917	-16	IV
								2,5	1,5			IV
3	2	1	2	1	2	2,5	1,5	1,5	0,5	115,610095	-85	IV
								2,5	1,5	115,611544	2	IV
								3,5	2,5	115,613528	-41	IV
8	1	7	8	0	8	7,5	7,5	6,5	6,5	122,474770	188	II
								7,5	7,5	122,475759	160	II
								8,5	8,5			II
8	2	7	8	1	8	8,5	8,5	9,5	9,5	123,759808	-272	IV
								8,5	8,5	123,760743	125	IV
								7,5	7,5	123,762115	91	IV
4	2	2	3	1	3	4,5	3,5	5,5	4,5	152,502814	-58	IV
								4,5	3,5	152,504247	-52	IV
								3,5	2,5			IV
4	2	2	3	1	3	3,5	2,5	2,5	1,5	152,742215	61	II
								3,5	2,5	152,743639	92	II
								4,5	3,5	152,745355	-12	II
5	2	3	4	1	4	5,5	4,5	6,5	5,5	196,241060	-44	II
								5,5	4,5	196,242555	-143	II
								4,5	3,5			II
5	2	3	4	1	4	4,5	3,5	3,5	2,5	196,477597	-609	II
								4,5	3,5	196,479711	-11	II
								5,5	4,5	196,481396	-45	II
6	2	4	5	1	5	6,5	5,5	7,5	6,5	245,400772	-118	II
								6,5	5,5	245,402133	12	II
6	2	4	5	1	5	5,5	4,5	4,5	3,5	245,650889	-59	II
								5,5	4,5	245,652353	-66	II
								6,5	5,5	245,653907	-108	II
7	2	5	6	1	6	7,5	6,5	8,5	7,5	298,111017	-13	II
								7,5	6,5	298,112399	-224	II
7	2	5	6	1	6	6,5	5,5	5,5	4,5	298,383963	-296	II
								6,5	5,5	298,385665	-10	II
								7,5	6,5	298,386805	-339	II
8	3	5	7	2	6	7,5	6,5	6,5	5,5	304,342091	483	IV
								7,5	6,5	304,343291	205	IV
								8,5	7,5			IV
8	2	6	7	1	7	7,5	6,5	6,5	5,5	352,410729	-348	II
								7,5	6,5	352,412229	-132	II

[a] Différence entre les nombres d'onde observés expérimentalement et calculés $\times 10^6$ cm^{-1}

[b] Spectre où le nombre d'onde de la transition a été mesuré

TABLE 3.25 – *Transitions rotationnelles de NH_2 dans l'état (000) ne présentant pas de structure hyperfine résolue incluses dans notre ajustement.*

N'	K'_a	K'_c	N''	K''_a	K''_c	J'	J''	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	o-c^a	Sp.^{b}	N'	K'_a	K'_c	N''	K''_a	K''_c	J'	J''	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	o-c^a	Sp.^{b}
2	0	2	1	1	1	2,5	1,5	30,268518	8	III	4	4	1	4	3	2	3,5	3,5	87,356702	6	II
3	2	1	3	1	2	3,5	3,5	31,613014	45	III	5	4	2	5	3	3	5,5	5,5	87,542059	-116	IV
3	2	1	3	1	2	2,5	2,5	31,819515	122	III	5	4	2	5	3	3	4,5	4,5	87,878620	-124	IV
2	2	0	2	1	1	2,5	2,5	33,133641	37	III	5	0	5	4	1	4	4,5	3,5	88,893025	-83	IV
2	2	0	2	1	1	1,5	1,5	33,456623	136	III	5	0	5	4	1	4	5,5	4,5	88,903523	32	IV
4	2	2	4	1	3	4,5	4,5	33,771492	89	III	6	4	3	6	3	4	6,5	6,5	89,264351	-105	V
4	2	2	4	1	3	3,5	3,5	33,923101	-67	III	6	4	3	6	3	4	5,5	5,5	89,545842	-174	II
3	1	2	2	2	1	2,5	1,5	37,276387	-361	III	5	1	4	4	2	3	4,5	3,5	90,512043	-94	IV
3	1	2	2	2	1	3,5	2,5	37,602377	16	III	5	1	4	4	2	3	5,5	4,5	90,623847	4	IV
5	2	3	5	1	4	5,5	5,5	41,012865	47	III	8	2	6	8	1	7	8,5	8,5	91,047559	-21	II
5	2	3	5	1	4	4,5	4,5	41,118765	-38	III	5	1	5	4	0	4	4,5	3,5	91,595255	-39	I
6	3	3	6	2	4	6,5	6,5	47,847898	11	III	7	3	5	7	2	6	7,5	7,5	92,179808	-290	II
6	3	3	6	2	4	5,5	5,5	48,010965	-116	II	7	3	5	7	2	6	6,5	6,5	92,376103	-337	II
2	1	2	1	0	1	2,5	1,5	48,154039	64	II	9	5	4	9	4	5	9,5	9,5	92,654929	184	V
2	1	2	1	0	1	1,5	0,5	48,267315	-522	III	7	4	4	7	3	5	7,5	7,5	92,755025	-136	IV
5	3	2	5	2	3	5,5	5,5	49,858830	4	III	9	5	4	9	4	5	8,5	8,5	92,907838	204	VI
5	3	2	5	2	3	4,5	4,5	50,083339	-83	II	10	3	7	10	2	8	10,5	10,5	92,964131	423	V
7	3	4	7	2	5	7,5	7,5	50,739988	212	III	7	4	4	7	3	5	6,5	6,5	92,995383	-59	II
7	3	4	7	2	5	6,5	6,5	50,855952	28	III	10	3	7	10	2	8	9,5	9,5	93,031965	428	V
3	0	3	2	1	2	2,5	1,5	51,411809	-160	II	6	2	4	5	3	3	5,5	4,5	94,069989	-19	IV
3	0	3	2	1	2	3,5	2,5	51,480259	80	II	6	2	4	5	3	3	6,5	5,5	94,295228	-18	V
6	2	4	6	1	5	6,5	6,5	53,841711	13	IV	3	2	2	2	1	1	3,5	2,5	95,257407	-81	I
4	3	1	4	2	2	4,5	4,5	54,643539	-7	IV	3	2	2	2	1	1	2,5	1,5	95,464167	303	IV
4	3	1	4	2	2	3,5	3,5	54,943171	-61	IV	8	4	5	8	3	6	7,5	7,5	98,691245	-79	II
3	3	0	3	2	1	3,5	3,5	59,449848	-26	IV	8	5	3	8	4	4	8,5	8,5	99,926582	-239	II
8	3	5	8	2	6	8,5	8,5	59,582121	-57	II	8	5	3	8	4	4	7,5	7,5	100,209522	-116	II
8	3	5	8	2	6	7,5	7,5	59,665779	44	II	7	1	6	7	0	7	7,5	7,5	104,363954	-79	V
3	3	0	3	2	1	2,5	2,5	59,848869	38	II	7	1	6	7	0	7	6,5	6,5	104,548308	209	V
3	1	3	2	0	2	3,5	2,5	62,684370	62	VI	8	3	6	8	2	7	8,5	8,5	104,750366	-306	II
3	1	3	2	0	2	2,5	1,5	62,750081	-104	IV	7	5	2	7	4	3	7,5	7,5	104,929321	-224	II
9	4	5	9	3	6	9,5	9,5	62,991296	-198	II	8	3	6	8	2	7	7,5	7,5	104,933426	-424	II
5	2	3	4	3	2	4,5	3,5	63,083236	-349	IV	7	5	2	7	4	3	6,5	6,5	105,242750	-180	V
4	1	3	3	2	2	3,5	2,5	64,467161	67	IV	6	0	6	5	1	5	5,5	4,5	105,918048	5	I
4	1	3	3	2	2	4,5	3,5	64,666258	-50	IV	6	0	6	5	1	5	6,5	5,5	105,921248	-30	I
8	4	4	8	3	5	8,5	8,5	64,768714	34	II	9	4	6	9	3	7	9,5	9,5	106,619383	82	V
8	4	4	8	3	5	7,5	7,5	64,959770	20	II	9	4	6	9	3	7	8,5	8,5	106,804911	145	II
3	3	1	3	2	2	3,5	3,5	65,055890	-213	II	6	1	6	5	0	5	6,5	5,5	107,045562	-21	IV
10	4	6	10	3	7	10,5	10,5	66,899616	-114	VI	6	1	6	5	0	5	5,5	4,5	107,053220	-90	IV
10	4	6	10	3	7	9,5	9,5	66,997667	-354	VI	12	6	6	12	5	7	11,5	11,5	107,187718	140	VI
4	3	2	4	2	3	4,5	4,5	68,238058	45	II	7	2	6	7	1	7	7,5	7,5	107,527071	-25	II
7	4	3	7	3	4	7,5	7,5	70,407858	100	II	6	5	1	6	4	2	6,5	6,5	107,617465	-211	V
7	4	3	7	3	4	6,5	6,5	70,651034	-42	IV	6	5	1	6	4	2	5,5	5,5	107,971512	-302	V
4	0	4	3	1	3	3,5	2,5	70,929655	-37	IV	5	5	0	5	4	1	5,5	5,5	108,757222	-304	II
4	0	4	3	1	3	4,5	3,5	70,957551	-59	IV	6	5	2	6	4	3	6,5	6,5	108,860846	-249	II
5	3	3	5	2	4	5,5	5,5	73,702102	-96	IV	7	5	3	7	4	4	7,5	7,5	108,876638	-243	IV
5	3	3	5	2	4	4,5	4,5	73,956469	46	II	5	5	1	5	4	2	5,5	5,5	109,032420	-202	IV
9	3	6	9	2	7	9,5	9,5	74,201948	-34	II	4	2	3	3	1	2	4,5	3,5	109,164337	-23	IV
4	1	4	3	0	3	4,5	3,5	76,816236	55	IV	5	5	0	5	4	1	4,5	4,5	109,170423	-256	II
4	1	4	3	0	3	3,5	2,5	76,851191	-78	I	7	5	3	7	4	4	6,5	6,5	109,179336	-219	V
11	4	7	11	3	8	11,5	11,5	77,105802	-758	VI	6	5	2	6	4	3	5,5	5,5	109,210126	-331	II
6	4	2	6	3	3	6,5	6,5	77,166694	-174	IV	4	2	3	3	1	2	3,5	2,5	109,319369	-69	IV
6	4	2	6	3	3	5,5	5,5	77,459712	-154	IV	5	5	1	5	4	2	4,5	4,5	109,443902	-182	II
2	2	1	1	1	0	2,5	1,5	78,863429	-20	I	8	5	4	8	4	5	8,5	8,5	109,560208	-180	II
2	2	1	1	1	0	1,5	0,5	79,125854	-759	IV	8	5	4	8	4	5	7,5	7,5	109,824433	-236	II
6	3	4	6	2	5	6,5	6,5	81,707155	-122	II	9	2	7	9	1	8	9,5	9,5	110,904069	-413	II
6	3	4	6	2	5	5,5	5,5	81,925984	-74	IV	9	2	7	9	1	8	8,5	8,5	111,032977	80	II
5	4	1	5	3	2	5,5	5,5	82,531013	-121	II	9	5	5	9	4	6	9,5	9,5	111,500922	42	V
5	4	1	5	3	2	4,5	4,5	82,876776	-161	II	9	5	5	9	4	6	8,5	8,5	111,732954	121	V
10	5	5	10	4	6	10,5	10,5	84,710810	213	V	11	3	8	11	2	9	11,5	11,5	113,377385	834	VI
10	5	5	10	4	6	9,5	9,5	84,926194	170	II	11	3	8	11	2	9	10,5	10,5	113,460525	916	VI
4	4	0	4	3	1	4,5	4,5	85,504882	-68	IV	6	1	5	5	2	4	5,5	4,5	114,095564	-13	IV
4	4	0	4	3	1	3,5	3,5	85,922150	-41	II	6	1	5	5	2	4	6,5	5,5	114,155652	-94	IV
4	4	1	4	3	2	4,5	4,5	86,943927	46	II	10	5	6	10	4	7	10,5	10,5	115,240873	217	II

[a] Différence entre les nombres d'onde observés expérimentalement et calculés × 10^6 cm^{-1}

[b] Spectre où le nombre d'onde de la transition a été mesuré

TABLE ***3.25*** – *Suite*

N'	K'_a	K'_c	N''	K''_a	K''_c	J'	J''	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	o-c^a	Sp.^{b}	N'	K'_a	K'_c	N''	K''_a	K''_c	J'	J''	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	o-c^a	Sp.^{b}
10	5	6	10	4	7	9,5	9,5	115,445285	212	V	10	4	6	9	5	5	9,5	8,5	139,748098	-95	II
11	6	5	11	5	6	11,5	11,5	115,527582	341	V	9	1	8	9	0	9	8,5	8,5	139,814364	289	V
11	6	5	11	5	6	10,5	10,5	115,777247	355	V	10	4	6	9	5	5	10,5	9,5	140,028042	-104	V
10	4	7	10	3	8	10,5	10,5	117,024065	280	II	9	2	8	9	1	9	9,5	9,5	140,275163	95	V
10	4	7	10	3	8	9,5	9,5	117,192890	-21	II	9	2	8	9	1	9	8,5	8,5	140,485613	45	IV
9	3	7	9	2	8	9,5	9,5	118,876448	-494	V	12	7	5	12	6	6	11,5	11,5	143,539001	98	V
8	3	5	7	4	4	7,5	6,5	118,970773	4	V	7	2	6	6	1	5	7,5	6,5	144,806798	-71	I
9	3	7	9	2	8	8,5	8,5	119,053186	-406	II	7	2	6	6	1	5	6,5	5,5	144,854056	-39	I
8	3	5	7	4	4	8,5	7,5	119,228347	-32	V	4	3	2	3	2	1	4,5	3,5	145,789330	-75	IV
11	5	7	11	4	8	11,5	11,5	121,128265	-186	V	4	3	2	3	2	1	3,5	2,5	146,047309	-92	IV
5	2	4	4	1	3	5,5	4,5	121,207988	-74	I	4	3	2	3	2	1	3,5	3,5	146,456643	-117	V
11	5	7	11	4	8	10,5	10,5	121,310081	60	V	11	7	4	11	6	5	11,5	11,5	146,502901	-544	V
5	2	4	4	1	3	4,5	3,5	121,330062	-296	I	11	7	4	11	6	5	10,5	10,5	146,769031	-420	V
10	6	4	10	5	5	10,5	10,5	122,145871	24	V	11	2	9	11	1	10	11,5	11,5	147,519382	-380	V
8	1	7	8	0	8	8,5	8,5	122,278154	-21	II	11	2	9	11	1	10	10,5	10,5	147,680724	-354	V
10	6	4	10	5	5	9,5	9,5	122,413891	165	V	12	7	6	12	6	7	12,5	12,5	148,105822	-250	VI
7	0	7	6	1	6	6,5	5,5	122,466284	255	I	10	7	3	10	6	4	10,5	10,5	148,210762	-503	V
7	0	7	6	1	6	7,5	6,5	122,466284	-302	I	12	7	6	12	6	7	11,5	11,5	148,342864	-12	VI
7	1	7	6	0	6	7,5	6,5	122,918637	-47	I	13	7	7	13	6	8	12,5	12,5	148,369693	54	V
7	1	7	6	0	6	6,5	5,5	122,922220	-53	I	11	7	5	11	6	6	11,5	11,5	148,465784	-426	V
8	2	7	8	1	8	7,5	7,5	123,969544	311	II	10	7	3	10	6	4	9,5	9,5	148,494283	-390	V
7	2	5	6	3	4	6,5	5,5	124,337666	-82	V	11	7	5	11	6	6	10,5	10,5	148,723689	-295	V
7	2	5	6	3	4	7,5	6,5	124,494389	-93	V	10	7	4	10	6	5	10,5	10,5	148,892286	-345	V
9	6	3	9	5	4	9,5	9,5	126,313776	-196	V	9	7	2	9	6	3	9,5	9,5	148,979871	-262	V
9	6	3	9	5	4	8,5	8,5	126,601107	-208	V	7	7	1	7	6	2	7,5	7,5	149,074270	-674	V
3	3	1	2	2	0	3,5	2,5	127,179904	-83	I	10	7	4	10	6	5	9,5	9,5	149,172333	-345	V
3	3	1	2	2	0	2,5	1,5	127,453375	23	I	9	7	3	9	6	4	9,5	9,5	149,175997	-244	V
8	6	2	8	5	3	8,5	8,5	128,533606	-284	V	8	7	1	8	6	2	8,5	8,5	149,190798	-209	V
3	3	0	2	2	1	3,5	2,5	128,665156	-48	I	8	7	2	8	6	3	8,5	8,5	149,234702	-207	V
8	6	2	8	5	3	7,5	7,5	128,847421	-333	V	9	7	2	9	6	3	8,5	8,5	149,288081	-280	V
3	3	0	2	2	1	2,5	1,5	128,944931	-42	IV	7	7	0	7	6	1	6,5	6,5	149,449174	-654	V
9	6	4	9	5	5	9,5	9,5	129,179848	-255	V	7	7	1	7	6	2	6,5	6,5	149,456015	-703	V
10	6	5	10	5	6	10,5	10,5	129,190647	-132	V	9	7	3	9	6	4	8,5	8,5	149,482749	-260	V
12	5	8	12	4	9	12,5	12,5	129,241893	-798	V	8	7	1	8	6	2	7,5	7,5	149,531096	-274	V
11	4	8	11	3	9	11,5	11,5	129,307616	543	V	8	7	2	8	6	3	7,5	7,5	149,574868	-242	V
12	5	8	12	4	9	11,5	11,5	129,406973	-448	V	11	3	9	11	2	10	11,5	11,5	149,654818	-737	V
10	6	5	10	5	6	9,5	9,5	129,440872	-50	V	11	3	9	11	2	10	10,5	10,5	149,829948	-786	V
9	6	4	9	5	5	8,5	8,5	129,458145	-191	V	8	2	6	7	3	5	7,5	6,5	152,300326	-150	IV
11	4	8	11	3	9	10,5	10,5	129,466208	659	V	8	2	6	7	3	5	8,5	7,5	152,401140	-221	IV
8	6	3	8	5	4	8,5	8,5	129,487997	-251	V	9	3	6	8	4	5	8,5	7,5	152,500822	-120	V
7	6	1	7	5	2	7,5	7,5	129,534299	-383	V	9	3	6	8	4	5	9,5	8,5	152,700758	-100	V
10	2	8	10	1	9	10,5	10,5	129,753994	-427	V	4	3	1	3	2	2	4,5	3,5	153,081152	-106	I
7	6	2	7	5	3	7,5	7,5	129,782626	-346	V	4	3	1	3	2	2	3,5	2,5	153,333481	-13	I
8	6	3	8	5	4	7,5	7,5	129,797678	-313	V	8	1	7	7	2	6	7,5	6,5	153,522760	-49	IV
6	6	0	6	5	1	6,5	6,5	129,857869	-536	V	8	1	7	7	2	6	8,5	7,5	153,533795	-84	IV
7	6	1	7	5	2	6,5	6,5	129,884691	-446	V	9	0	9	8	1	8	8,5	7,5	154,979484	-264	IV
10	2	8	10	1	9	9,5	9,5	129,901702	-351	V	9	0	9	8	1	8	9,5	8,5	154,979484	173	IV
6	6	1	6	5	2	6,5	6,5	129,903184	-482	II	10	1	9	10	0	10	10,5	10,5	156,583060	-30	V
11	6	6	11	5	7	11,5	11,5	129,992464	-210	V	10	1	9	10	0	10	9,5	9,5	156,793574	0	V
7	6	2	7	5	3	6,5	6,5	130,131399	-421	V	10	2	9	10	1	10	9,5	9,5	157,088924	-47	V
11	6	6	11	5	7	10,5	10,5	130,217559	-9	V	12	5	7	11	6	6	11,5	10,5	157,488442	-107	V
6	6	0	6	5	1	5,5	5,5	130,258034	-579	V	8	2	7	7	1	6	8,5	7,5	158,357278	-63	IV
6	6	1	6	5	2	5,5	5,5	130,303041	-637	II	8	2	7	7	1	6	7,5	6,5	158,383673	-97	IV
12	6	7	12	5	8	12,5	12,5	132,103875	-901	V	5	3	3	4	2	2	5,5	4,5	161,138738	-119	I
12	6	7	12	5	8	11,5	11,5	132,305722	-695	V	5	3	3	4	2	2	4,5	3,5	161,363524	-90	I
6	2	5	5	1	4	6,5	5,5	132,630095	2	IV	12	2	10	12	1	11	12,5	12,5	164,483819	-332	V
6	2	5	5	1	4	5,5	4,5	132,707191	-21	IV	12	2	10	12	1	11	11,5	11,5	164,654063	-340	V
10	3	8	10	2	9	10,5	10,5	133,998606	-621	II	8	8	0	8	7	1	8,5	8,5	166,401179	-471	V
10	3	8	10	2	9	9,5	9,5	134,173132	-626	V	8	8	1	8	7	2	8,5	8,5	166,401179	-1491	V
7	1	6	6	2	5	6,5	5,5	134,892035	-43	IV	12	8	4	12	7	5	12,5	12,5	166,643959	244	V
7	1	6	6	2	5	7,5	6,5	134,920314	-53	IV	8	8	0	8	7	1	7,5	7,5	166,761443	-313	V
13	7	6	13	6	7	13,5	13,5	137,917735	6	V	8	8	1	8	7	2	7,5	7,5	166,761443	-1327	V
13	7	6	13	6	7	12,5	12,5	138,161902	697	VI	9	8	1	9	7	2	9,5	9,5	166,887462	238	VI
8	0	8	7	1	7	7,5	6,5	138,782894	-189	I	9	8	2	9	7	3	9,5	9,5	166,894817	293	V
8	0	8	7	1	7	8,5	7,5	138,782894	94	I	12	8	4	12	7	5	11,5	11,5	166,903306	188	V
8	1	8	7	0	7	8,5	7,5	138,960841	6	IV	12	8	5	12	7	6	12,5	12,5	167,106936	681	VI
9	1	8	9	0	9	9,5	9,5	139,608809	28	II	11	8	3	11	7	4	11,5	11,5	167,138907	-234	VI

[a] Différence entre les nombres d'onde observés expérimentalement et calculés $\times$ 10^6 cm^{-1}
[b] Spectre où le nombre d'onde de la transition a été mesuré

TABLE 3.25 – *Suite*

N'	K'_a	K'_c	N''	K''_a	K''_c	J'	J''	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	o-c^a	Sp.^{b}	N'	K'_a	K'_c	N''	K''_a	K''_c	J'	J''	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	o-c^a	Sp.^{b}
10	8	2	10	7	3	10,5	10,5	167,167228	68	V	5	4	2	4	3	1	4,5	3,5	194,298979	-147	I
10	8	3	10	7	4	10,5	10,5	167,203731	141	V	5	4	2	4	3	1	4,5	4,5	194,961146	-748	V
9	8	1	9	7	2	8,5	8,5	167,213318	218	VI	10	10	0	10	9	1	10,5	10,5	195,461610	-236	V
9	8	2	9	7	3	8,5	8,5	167,220578	209	V	10	10	1	10	9	2	10,5	10,5	195,461610	-257	V
12	8	5	12	7	6	11,5	11,5	167,362560	490	VI	10	10	0	10	9	1	9,5	9,5	195,775056	66	VI
11	8	3	11	7	4	10,5	10,5	167,414909	-413	VI	10	10	1	10	9	2	9,5	9,5	195,775056	45	VI
10	8	2	10	7	3	9,5	9,5	167,465536	-46	V	5	4	1	4	3	2	5,5	4,5	195,788399	-208	IV
10	8	3	10	7	4	9,5	9,5	167,501863	-35	VI	5	4	1	4	3	2	4,5	3,5	196,043744	-199	IV
11	8	4	11	7	5	10,5	10,5	167,556801	-305	V	14	2	12	14	1	13	14,5	14,5	196,965738	76	VI
9	1	8	8	2	7	8,5	7,5	170,824558	-32	IV	14	2	12	14	1	13	13,5	13,5	197,145401	-62	V
9	1	8	8	2	7	9,5	8,5	170,827486	-67	IV	10	2	8	9	3	7	9,5	8,5	198,256381	147	IV
10	0	10	9	1	9	9,5	8,5	171,099546	-221	I	10	2	8	9	3	7	10,5	9,5	198,284866	-22	IV
10	0	10	9	1	9	10,5	9,5	171,099546	159	I	9	3	7	8	2	6	9,5	8,5	200,874995	-234	IV
10	1	10	9	0	9	9,5	8,5	171,126955	-349	IV	9	3	7	8	2	6	8,5	7,5	200,959478	-220	IV
10	1	10	9	0	9	10,5	9,5	171,126955	223	IV	12	0	12	11	1	11	11,5	10,5	203,156077	-18	IV
9	2	8	8	1	7	9,5	8,5	173,045788	-79	IV	12	0	12	11	1	11	12,5	11,5	203,156077	114	IV
9	2	8	8	1	7	8,5	7,5	173,060148	-65	IV	12	1	12	11	0	11	11,5	10,5	203,160477	-3	IV
4	4	1	3	3	0	4,5	3,5	173,283275	-153	I	12	1	12	11	0	11	12,5	11,5	203,160477	152	IV
6	3	4	5	2	3	6,5	5,5	173,324438	-113	IV	11	1	10	10	2	9	11,5	10,5	203,617332	113	IV
11	1	10	11	0	11	11,5	11,5	173,336027	-9	V	11	1	10	10	2	9	10,5	9,5	203,618740	82	IV
11	2	10	11	1	11	11,5	11,5	173,463810	-105	V	11	2	10	10	1	9	11,5	10,5	204,048997	-69	IV
6	3	4	5	2	3	5,5	4,5	173,514393	-74	V	11	2	10	10	1	9	10,5	9,5	204,053808	-27	IV
4	4	0	3	3	1	4,5	3,5	173,529936	-169	I	13	1	12	13	0	13	13,5	13,5	206,410648	-38	V
11	1	10	11	0	11	10,5	10,5	173,549837	-135	V	13	2	12	13	1	13	13,5	13,5	206,435101	-109	V
4	4	1	3	3	0	3,5	2,5	173,555124	-142	IV	13	1	12	13	0	13	12,5	12,5	206,628651	-228	V
11	2	10	11	1	11	10,5	10,5	173,678787	-55	II	13	2	12	13	1	13	12,5	12,5	206,653413	-179	V
4	4	0	3	3	1	3,5	2,5	173,809601	-109	I	10	3	8	9	2	7	10,5	9,5	211,488636	-278	V
4	4	1	3	3	0	3,5	3,5	174,363483	-99	V	10	3	8	9	2	7	9,5	8,5	211,542735	-325	V
11	4	7	10	5	6	10,5	9,5	175,120621	186	VI	6	4	3	5	3	2	6,5	5,5	212,729963	-218	IV
11	4	7	10	5	6	11,5	10,5	175,356555	131	V	15	2	13	15	1	14	14,5	14,5	212,916851	-406	VI
9	2	7	8	3	6	8,5	7,5	176,923442	-196	IV	6	4	3	5	3	2	5,5	4,5	212,976804	-257	IV
9	2	7	8	3	6	9,5	8,5	176,981228	-135	V	11	3	8	10	4	7	10,5	9,5	213,393578	902	V
13	2	11	13	1	12	13,5	13,5	180,911281	-44	VI	11	3	8	10	4	7	11,5	10,5	213,491361	841	V
13	2	11	13	1	12	12,5	12,5	181,087080	-264	VI	6	4	3	5	3	2	5,5	5,5	213,553568	-382	V
5	3	2	4	2	3	5,5	4,5	181,495412	-75	V	6	3	3	5	2	4	6,5	5,5	215,845054	-277	IV
5	3	2	4	2	3	4,5	3,5	181,714445	82	V	6	3	3	5	2	4	5,5	4,5	216,037265	-247	IV
9	9	0	9	8	1	9,5	9,5	181,857280	-159	V	11	2	9	10	3	8	10,5	9,5	217,126263	285	V
9	9	1	9	8	2	9,5	9,5	181,857280	-307	V	11	2	9	10	3	8	11,5	10,5	217,137960	206	V
9	9	0	9	8	1	8,5	8,5	182,194326	133	V	5	5	1	4	4	0	5,5	4,5	217,564795	-362	I
9	9	1	9	8	2	8,5	8,5	182,194326	-14	V	5	5	0	4	4	1	5,5	4,5	217,601867	-384	IV
10	9	1	10	8	2	10,5	10,5	182,699292	519	V	5	5	1	4	4	0	4,5	3,5	217,820626	-393	I
10	9	2	10	8	3	10,5	10,5	182,699292	-651	V	5	5	0	4	4	1	4,5	3,5	217,857506	-420	IV
10	9	1	10	8	2	9,5	9,5	183,007869	339	V	13	0	13	12	1	12	12,5	11,5	219,093233	127	II
10	9	2	10	8	3	9,5	9,5	183,007869	-825	V	13	0	13	12	1	12	13,5	12,5	219,093233	134	II
7	3	5	6	2	4	7,5	6,5	183,145106	-163	IV	13	1	13	12	0	12	12,5	11,5	219,094991	88	IV
7	3	5	6	2	4	6,5	5,5	183,299475	-205	IV	13	1	13	12	0	12	13,5	12,5	219,094991	104	IV
11	9	2	11	8	3	11,5	11,5	183,390255	914	VI	6	4	2	5	3	3	6,5	5,5	219,309748	-253	I
11	9	3	11	8	4	11,5	11,5	183,396706	929	V	6	4	2	5	3	3	5,5	4,5	219,540773	-181	I
11	9	2	11	8	3	10,5	10,5	183,675665	551	V	12	1	11	11	2	10	12,5	11,5	219,627103	114	IV
11	9	3	11	8	4	10,5	10,5	183,681977	453	V	12	1	11	11	2	10	11,5	10,5	219,628744	167	II
10	3	7	9	4	6	9,5	8,5	184,483146	141	V	12	2	11	11	1	10	12,5	11,5	219,814985	-58	V
10	3	7	9	4	6	10,5	9,5	184,629335	39	V	12	2	11	11	1	10	11,5	10,5	219,818075	1	V
11	0	11	10	1	10	10,5	9,5	187,157547	-110	IV	14	1	13	14	0	14	14,5	14,5	222,776353	-89	V
11	0	11	10	1	10	11,5	10,5	187,157547	147	IV	14	2	13	14	1	14	14,5	14,5	222,787225	-117	V
11	1	11	10	0	10	10,5	9,5	187,168405	-162	IV	14	1	13	14	0	14	13,5	13,5	222,995768	-251	V
11	1	11	10	0	10	11,5	10,5	187,168405	163	IV	14	2	13	14	1	14	13,5	13,5	223,006097	-906	V
10	1	9	9	2	8	9,5	8,5	187,407565	-208	IV	11	3	9	10	2	8	11,5	10,5	223,949835	-365	II
10	1	9	9	2	8	10,5	9,5	187,407565	156	IV	11	3	9	10	2	8	10,5	9,5	223,982159	-357	II
10	2	9	9	1	8	10,5	9,5	188,394088	-80	II	7	4	4	6	3	3	7,5	6,5	228,052311	-232	IV
10	2	9	9	1	8	9,5	8,5	188,402084	-115	V	7	4	4	6	3	3	6,5	5,5	228,283850	-192	IV
12	1	11	12	0	12	12,5	12,5	189,934875	-66	V	12	2	10	11	3	9	11,5	10,5	234,452848	602	II
12	2	11	12	1	12	12,5	12,5	189,990534	-219	V	12	2	10	11	3	9	12,5	11,5	234,456064	479	IV
12	1	11	12	0	12	11,5	11,5	190,151186	-139	V	14	0	14	13	1	13	13,5	12,5	234,965244	254	II
12	2	11	12	1	12	11,5	11,5	190,207464	-102	V	14	0	14	13	1	13	14,5	13,5	234,965244	142	II
8	3	6	7	2	5	8,5	7,5	191,826502	-120	V	14	1	14	13	0	13	13,5	12,5	234,965244	-498	II
8	3	6	7	2	5	7,5	6,5	191,945722	-169	V	14	1	14	13	0	13	14,5	13,5	234,965244	-608	II
5	4	2	4	3	1	5,5	4,5	194,037292	-193	I	13	1	12	12	2	11	13,5	12,5	235,513099	68	II

[a] Différence entre les nombres d'onde observés expérimentalement et calculés × 10^6 cm^{-1}
[b] Spectre où le nombre d'onde de la transition a été mesuré

TABLE ***3.25*** – *Suite*

N'	K'_a	K'_c	N''	K''_a	K''_c	J'	J''	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	o-c^a	Sp.^{b}	N'	K'_a	K'_c	N''	K''_a	K''_c	J'	J''	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	o-c^a	Sp.^{b}
13	1	12	12	2	11	12,5	11,5	235,514644	225	II	5	4	2	4	1	3	4,5	3,5	283,165275	-250	V
13	2	12	12	1	11	13,5	12,5	235,595169	13	II	8	5	3	7	4	4	8,5	7,5	283,923668	-212	IV
13	2	12	12	1	11	12,5	11,5	235,597229	60	II	8	5	3	7	4	4	7,5	6,5	284,140008	-149	IV
15	2	14	15	1	15	15,5	15,5	239,041921	-43	V	18	1	17	18	0	18	18,5	18,5	287,188536	358	VI
6	5	2	5	4	1	6,5	5,5	239,059778	-365	IV	18	1	17	18	0	18	17,5	17,5	287,410600	-391	VI
15	1	14	15	0	15	14,5	14,5	239,257439	-265	VI	9	5	5	8	4	4	9,5	8,5	294,644403	-148	II
15	2	14	15	1	15	14,5	14,5	239,262382	-280	V	9	5	5	8	4	4	8,5	7,5	294,871867	55	II
6	5	2	5	4	1	5,5	4,5	239,310238	-343	IV	18	0	18	17	1	17	17,5	16,5	297,712360	176	V
6	5	1	5	4	2	6,5	5,5	239,385115	-388	I	18	0	18	17	1	17	18,5	17,5	297,712360	-464	V
8	4	5	7	3	4	8,5	7,5	239,569207	-126	V	18	1	18	17	0	17	17,5	16,5	297,712360	146	V
6	5	1	5	4	2	5,5	4,5	239,633663	-361	I	18	1	18	17	0	17	18,5	17,5	297,712360	-494	V
8	4	5	7	3	4	7,5	6,5	239,781104	-186	V	17	1	16	16	2	15	16,5	15,5	298,194859	-230	V
6	5	2	5	4	1	5,5	5,5	240,232898	-375	V	17	1	16	16	2	15	17,5	16,5	298,194859	-38	V
7	4	3	6	3	4	7,5	6,5	245,641841	-175	V	7	7	0	6	6	1	7,5	6,5	301,143912	-1131	IV
7	4	3	6	3	4	6,5	5,5	245,844572	-176	V	7	7	1	6	6	0	7,5	6,5	301,143912	-477	IV
9	4	6	8	3	5	9,5	8,5	247,912621	270	IV	7	7	0	6	6	1	6,5	5,5	301,361371	-1121	IV
9	4	6	8	3	5	8,5	7,5	248,098642	-88	II	7	7	1	6	6	0	6,5	5,5	301,361371	-472	IV
15	0	15	14	1	14	14,5	13,5	250,767854	444	II	19	1	18	19	0	19	19,5	19,5	303,022959	968	VI
15	0	15	14	1	14	15,5	14,5	250,767854	212	II	19	1	18	19	0	19	19,5	19,5	303,022959	968	VI
15	1	15	14	0	14	14,5	13,5	250,767854	122	II	19	1	18	19	0	19	18,5	18,5	303,244744	-573	VI
15	1	15	14	0	14	15,5	14,5	250,767854	-110	II	19	1	18	19	0	19	18,5	18,5	303,244744	-573	VI
14	1	13	13	2	12	13,5	12,5	251,306587	-830	II	8	6	3	7	5	2	8,5	7,5	303,280404	-262	II
14	2	13	13	1	12	14,5	13,5	251,342396	-112	V	8	6	3	7	5	2	7,5	6,5	303,509722	-222	II
14	2	13	13	1	12	13,5	12,5	251,342428	-1438	II	8	6	2	7	5	3	8,5	7,5	303,580521	-367	II
10	4	7	9	3	6	10,5	9,5	254,310665	-52	V	6	4	3	5	1	4	6,5	5,5	303,601551	-274	V
10	4	7	9	3	6	9,5	8,5	254,467359	16	V	8	6	2	7	5	3	7,5	6,5	303,808122	-234	IV
16	1	15	16	0	16	16,5	16,5	255,193389	-3	V	8	3	5	7	2	6	8,5	7,5	304,163266	-371	V
16	1	15	16	0	16	15,5	15,5	255,414622	-292	VI	6	4	3	5	1	4	5,5	4,5	304,179097	-190	V
7	3	4	6	2	5	7,5	6,5	256,941329	-205	V	10	5	6	9	4	5	10,5	9,5	306,559932	53	V
7	3	4	6	2	5	6,5	5,5	257,119742	12	II	10	5	6	9	4	5	9,5	8,5	306,780158	97	V
7	5	3	6	4	2	7,5	6,5	259,762189	-367	IV	9	5	4	8	4	5	9,5	8,5	308,347009	-88	V
7	5	3	6	4	2	6,5	5,5	260,003424	-307	IV	9	5	4	8	4	5	8,5	7,5	308,540927	-4	V
6	6	1	5	5	0	6,5	5,5	260,205641	-642	IV	19	0	19	18	1	18	18,5	17,5	313,190955	-5	V
6	6	0	5	5	1	6,5	5,5	260,210656	-630	I	19	0	19	18	1	18	19,5	18,5	313,190955	-810	V
11	4	8	10	3	7	11,5	10,5	260,293608	44	V	19	1	19	18	0	18	18,5	17,5	313,190955	-19	V
11	4	8	10	3	7	10,5	9,5	260,416550	23	V	19	1	19	18	0	18	19,5	18,5	313,190955	-824	V
6	6	1	5	5	0	5,5	4,5	260,442844	-737	IV	18	1	17	17	2	16	17,5	16,5	313,655241	-192	V
6	6	0	5	5	1	5,5	4,5	260,447817	-737	IV	18	1	17	17	2	16	18,5	17,5	313,655241	-253	V
7	5	2	6	4	3	7,5	6,5	261,306794	-311	IV	9	4	5	8	3	6	9,5	8,5	314,174671	-168	V
7	5	2	6	4	3	6,5	5,5	261,541379	-283	IV	9	4	5	8	3	6	8,5	7,5	314,324597	-24	V
16	0	16	15	1	15	15,5	14,5	266,496015	198	II	11	5	7	10	4	6	11,5	10,5	314,522310	25	V
16	0	16	15	1	15	16,5	15,5	266,496015	-160	II	11	5	7	10	4	6	10,5	9,5	314,728763	236	V
16	1	16	15	0	15	15,5	14,5	266,496015	56	II	20	1	19	20	0	20	19,5	19,5	318,966171	-591	VI
16	1	16	15	0	15	16,5	15,5	266,496015	-302	II	12	5	8	11	4	7	12,5	11,5	319,535163	112	V
14	2	12	13	3	11	14,5	13,5	266,863320	825	II	12	5	8	11	4	7	11,5	10,5	319,720695	162	V
14	2	12	13	3	11	13,5	12,5	266,864930	905	II	8	7	2	7	6	1	8,5	7,5	322,980795	-98	II
15	1	14	14	2	13	14,5	13,5	267,017854	-257	V	8	7	1	7	6	2	8,5	7,5	322,988769	-155	II
15	1	14	14	2	13	15,5	14,5	267,017854	509	V	8	7	2	7	6	1	7,5	6,5	323,199653	-264	V
15	2	14	14	1	13	14,5	13,5	267,033807	-568	II	8	7	1	7	6	2	7,5	6,5	323,207729	-177	II
15	2	14	14	1	13	15,5	14,5	267,034126	639	V	9	6	4	8	5	3	9,5	8,5	323,897653	-181	II
17	1	16	17	0	17	17,5	17,5	271,245560	1112	VI	9	6	4	8	5	3	8,5	7,5	324,120497	-14	II
8	4	4	7	3	5	8,5	7,5	276,752056	-163	IV	9	6	3	8	5	4	9,5	8,5	325,100520	-161	V
8	4	4	7	3	5	7,5	6,5	276,925743	-219	II	9	6	3	8	5	4	8,5	7,5	325,317626	50	V
8	5	4	7	4	3	8,5	7,5	278,721847	-116	V	20	0	20	19	1	19	19,5	18,5	328,577272	-117	V
8	5	4	7	4	3	7,5	6,5	278,954784	-99	V	20	0	20	19	1	19	20,5	19,5	328,577272	-1107	V
7	6	2	6	5	1	7,5	6,5	281,927401	-450	IV	20	1	20	19	0	19	19,5	18,5	328,577272	-124	V
7	6	1	6	5	2	7,5	6,5	281,980279	-412	IV	20	1	20	19	0	19	20,5	19,5	328,577272	-1115	V
17	0	17	16	1	16	16,5	15,5	282,145785	175	II	19	1	18	18	2	17	18,5	17,5	329,025255	483	V
17	0	17	16	1	16	17,5	16,5	282,145785	-317	II	19	1	18	18	2	17	19,5	18,5	329,025255	187	V
17	1	17	16	0	16	16,5	15,5	282,145785	111	II	7	4	4	6	1	5	7,5	6,5	329,741810	-318	V
17	1	17	16	0	16	17,5	16,5	282,145785	-381	II	7	4	4	6	1	5	6,5	5,5	330,225722	-255	V
7	6	2	6	5	1	6,5	5,5	282,163310	-428	IV	10	5	5	9	4	6	10,5	9,5	336,239665	42	II
7	6	1	6	5	2	6,5	5,5	282,215937	-405	II	10	5	5	9	4	6	9,5	8,5	336,407262	211	V
5	4	2	4	1	3	5,5	4,5	282,452193	-241	V	8	8	0	7	7	1	8,5	7,5	340,315676	46	IV
15	2	13	14	3	12	14,5	13,5	282,551628	433	V	8	8	0	7	7	1	7,5	6,5	340,512982	38	II
16	1	15	15	2	14	15,5	14,5	282,647876	-194	V	8	8	1	7	7	0	7,5	6,5	340,512982	123	II
16	1	15	15	2	14	16,5	15,5	282,647876	274	V	10	6	5	9	5	4	10,5	9,5	343,095754	-158	V

[a] Différence entre les nombres d'onde observés expérimentalement et calculés $\times$ 10^6 cm^{-1}
[b] Spectre où le nombre d'onde de la transition a été mesuré

TABLE 3.25 – *Suite*

N'	K'_a	K'_c	N''	K''_a	K''_c	J'	J''	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	o-c[a]	Sp.[b]	N'	K'_a	K'_c	N''	K''_a	K''_c	J'	J''	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	o-c[a]	Sp.[b]
10	6	5	9	5	4	9,5	8,5	343,313419	70	V	12	6	6	11	5	7	11,5	10,5	394,893508	-187	V
21	0	21	20	1	20	20,5	19,5	343,866923	-43	V	9	4	6	8	1	7	9,5	8,5	398,541666	-443	V
21	0	21	20	1	20	21,5	20,5	343,866923	-1242	V	9	4	6	8	1	7	8,5	7,5	398,918438	-133	V
21	1	21	20	0	20	20,5	19,5	343,866923	-47	V	10	9	1	9	8	2	10,5	9,5	399,711113	194	II
21	1	21	20	0	20	21,5	20,5	343,866923	-1246	V	10	9	2	9	8	1	10,5	9,5	399,711113	365	II
20	1	19	19	2	18	19,5	18,5	344,298546	-34	V	8	5	4	7	2	5	8,5	7,5	399,869048	-449	V
20	1	19	19	2	18	20,5	19,5	344,298546	-552	V	10	9	1	9	8	2	9,5	8,5	399,894261	248	II
9	7	3	8	6	2	9,5	8,5	344,539943	-242	II	10	9	2	9	8	1	9,5	8,5	399,894261	417	II
9	7	2	8	6	3	9,5	8,5	344,592542	-24	V	25	0	25	24	1	24	24,5	23,5	403,970836	1553	VI
9	7	3	8	6	2	8,5	7,5	344,755784	17	II	25	0	25	24	1	24	25,5	24,5	403,970836	-775	VI
9	7	2	8	6	3	8,5	7,5	344,807970	24	V	25	1	25	24	0	24	24,5	23,5	403,970836	1553	VI
10	6	4	9	5	5	10,5	9,5	346,884527	-63	II	25	1	25	24	0	24	25,5	24,5	403,970836	-776	VI
10	6	4	9	5	5	9,5	8,5	347,088185	241	II	24	1	23	23	2	22	23,5	22,5	404,350492	1227	VI
8	2	6	7	1	7	8,5	7,5	352,108689	134	II	24	1	23	23	2	22	24,5	23,5	404,350492	-124	VI
9	3	6	8	2	7	9,5	8,5	355,933629	-388	VI	11	8	4	10	7	3	11,5	10,5	405,195200	-518	V
9	3	6	8	2	7	8,5	7,5	356,126247	132	V	11	8	3	10	7	4	11,5	10,5	405,239693	-271	V
10	4	6	9	3	7	10,5	9,5	358,148231	-96	V	11	8	4	10	7	3	10,5	9,5	405,392708	-54	V
10	4	6	9	3	7	9,5	8,5	358,286004	211	V	11	8	3	10	7	4	10,5	9,5	405,436701	-159	V
22	0	22	21	1	21	21,5	20,5	359,055710	465	VI	9	2	7	8	1	8	9,5	8,5	405,492400	-174	VI
22	0	22	21	1	21	22,5	21,5	359,055710	-969	VI	12	7	6	11	6	5	11,5	10,5	405,624259	-314	VI
22	1	22	21	0	21	21,5	20,5	359,055710	463	VI	11	4	7	10	3	8	11,5	10,5	407,621412	548	V
22	1	22	21	0	21	22,5	21,5	359,055710	-971	VI	11	4	7	10	3	8	10,5	9,5	407,759035	616	VI
21	1	20	20	2	19	20,5	19,5	359,472795	483	VI	12	7	5	11	6	6	12,5	11,5	408,025108	-143	V
21	1	20	20	2	19	21,5	20,5	359,472795	-248	VI	12	7	5	11	6	6	11,5	10,5	408,215142	112	V
11	6	6	10	5	5	11,5	10,5	359,804361	-1	V	12	5	7	11	4	8	12,5	11,5	408,897504	-995	V
11	6	6	10	5	5	10,5	9,5	360,020261	190	V	12	5	7	11	4	8	11,5	10,5	409,016090	-48	V
8	4	5	7	1	6	8,5	7,5	361,590055	-445	V	10	3	7	9	2	8	10,5	9,5	410,125366	-172	V
8	4	5	7	1	6	7,5	6,5	362,008758	-185	V	10	10	0	9	9	1	10,5	9,5	413,315681	503	II
9	8	1	8	7	2	9,5	8,5	362,244067	-814	II	10	10	0	9	9	1	9,5	8,5	413,475082	418	II
9	8	1	8	7	2	8,5	7,5	362,445460	-478	II	26	0	26	25	1	25	25,5	24,5	418,711696	1559	VI
9	8	2	8	7	1	8,5	7,5	362,445460	695	II	26	0	26	25	1	25	26,5	25,5	418,711696	-1139	VI
10	7	4	9	6	3	10,5	9,5	365,674308	-264	V	26	1	26	25	0	25	25,5	24,5	418,711696	1559	VI
10	7	3	9	6	4	10,5	9,5	365,915591	-161	II	26	1	26	25	0	25	26,5	25,5	418,711696	-1139	VI
10	7	3	9	6	4	9,5	8,5	366,124281	1	II	25	1	24	24	2	23	24,5	23,5	419,080406	328	VI
11	5	6	10	4	7	11,5	10,5	369,393972	-230	V	25	1	24	24	2	23	25,5	24,5	419,080406	-1231	VI
11	5	6	10	4	7	10,5	9,5	369,534011	143	V	9	5	5	8	2	6	8,5	7,5	419,497136	-162	V
11	6	5	10	5	6	11,5	10,5	369,680642	-145	V	11	9	3	10	8	2	11,5	10,5	421,425016	680	V
11	6	5	10	5	6	10,5	9,5	369,865967	280	V	11	9	2	10	8	3	11,5	10,5	421,425248	-468	II
12	6	7	11	5	6	12,5	11,5	372,841987	-718	VI	11	9	2	10	8	3	10,5	9,5	421,609105	-971	V
12	6	7	11	5	6	11,5	10,5	373,058521	-69	V	13	7	7	12	6	6	12,5	11,5	422,984716	-755	V
23	0	23	22	1	22	22,5	21,5	374,138649	788	VI	12	8	5	11	7	4	12,5	11,5	426,024520	175	V
23	0	23	22	1	22	23,5	22,5	374,138649	-911	VI	12	8	4	11	7	5	12,5	11,5	426,203107	351	V
23	1	23	22	0	22	22,5	21,5	374,138649	787	VI	12	8	5	11	7	4	11,5	10,5	426,217497	305	V
23	1	23	22	0	22	23,5	22,5	374,138649	-912	VI	12	8	4	11	7	5	11,5	10,5	426,394760	597	V
22	1	21	21	2	20	21,5	20,5	374,541698	198	VI	13	7	6	12	6	7	13,5	12,5	429,475884	-43	VI
22	1	21	21	2	20	22,5	21,5	374,541698	-741	VI	27	0	27	26	1	26	26,5	25,5	433,330763	1238	VI
9	9	0	8	8	1	9,5	8,5	377,700537	887	II	27	0	27	26	1	26	27,5	26,5	433,330763	-1870	VI
9	9	0	8	8	1	8,5	7,5	377,878448	1088	II	27	1	27	26	0	26	26,5	25,5	433,330763	1237	VI
9	9	1	8	8	0	8,5	7,5	377,878448	1099	II	27	1	27	26	0	26	27,5	26,5	433,330763	-1870	VI
10	8	3	9	7	2	10,5	9,5	383,898036	7	V	11	10	2	10	9	1	11,5	10,5	435,399792	-1232	V
10	8	2	9	7	3	10,5	9,5	383,906826	155	II	11	10	1	10	9	2	11,5	10,5	435,400144	-905	II
10	8	3	9	7	2	9,5	8,5	384,098338	88	V	11	10	2	10	9	1	10,5	9,5	435,565843	-1359	V
10	8	2	9	7	3	9,5	8,5	384,106659	-194	II	10	4	7	9	1	8	10,5	9,5	439,416572	-608	V
7	5	3	6	2	4	7,5	6,5	384,776699	-612	V	10	4	7	9	1	8	9,5	8,5	439,768360	-509	V
11	7	5	10	6	4	11,5	10,5	386,123737	-987	V	10	5	6	9	2	7	10,5	9,5	443,753566	212	V
11	7	4	10	6	5	11,5	10,5	386,992866	-588	V	10	5	6	9	2	7	9,5	8,5	444,181127	83	V
11	7	4	10	6	5	10,5	9,5	387,194229	13	V	10	2	8	9	1	9	10,5	9,5	457,436523	-375	V
24	0	24	23	1	23	23,5	22,5	389,111917	1349	VI	10	2	8	9	1	9	9,5	8,5	457,794627	-767	VI
24	0	24	23	1	23	24,5	23,5	389,111917	-647	VI	11	3	8	10	2	9	11,5	10,5	464,514137	605	VI
24	1	24	23	0	23	23,5	22,5	389,111917	1348	VI	11	5	7	10	2	8	10,5	9,5	474,758252	167	V
24	1	24	23	0	23	24,5	23,5	389,111917	-648	VI	11	4	8	10	1	9	11,5	10,5	483,011506	-188	V
23	1	22	22	2	21	22,5	21,5	389,502902	1065	VI	12	5	8	11	2	9	11,5	10,5	510,353322	348	V
23	1	22	22	2	21	23,5	22,5	389,502902	-81	VI	12	2	10	11	1	11	11,5	10,5	557,961976	154	V

[a] Différence entre les nombres d'onde observés expérimentalement et calculés $\times$ 10^6 cm^{-1}
[b] Spectre où le nombre d'onde de la transition a été mesuré

Table 3.26 – *Proposition d'attribution de transitions rotationnelles de NH_2 dans l'état (000).*

N'	K'_a	K'_c	N''	K''_a	K''_c	J'	J''	$\tilde{\nu}$	Sp.[a]	N'	K'_a	K'_c	N''	K''_a	K''_c	J'	J''	$\tilde{\nu}$	Sp.[a]
13	5	8	13	4	9	13,5	13,5	82,154713	V	13	5	8	12	6	7	12,5	11,5	192,948531	VI
14	6	8	14	5	9	13,5	13,5	92,507617	VI	14	3	12	14	2	13	14,5	14,5	197,202164	V
12	4	8	12	3	9	12,5	12,5	92,914198	VI	14	3	12	14	2	13	13,5	13,5	197,383486	VI
13	6	7	13	5	8	12,5	12,5	98,545923	V	12	10	2	12	9	3	12,5	12,5	197,760258	VI
13	4	9	13	3	10	13,5	13,5	112,351749	VI	12	10	3	12	9	4	12,5	12,5	197,760258	VI
15	7	8	15	6	9	15,5	15,5	120,768778	VI	12	10	2	12	9	3	11,5	11,5	198,030861	VI
15	7	8	15	6	9	14,5	14,5	120,982996	V	12	10	3	12	9	4	11,5	11,5	198,030861	VI
14	7	7	14	6	8	14,5	14,5	130,152352	VI	13	10	4	13	9	5	13,5	13,5	198,681251	VI
14	7	7	14	6	8	13,5	13,5	130,383869	VI	13	10	3	13	9	4	12,5	12,5	198,935111	V
14	4	10	14	3	11	14,5	14,5	132,948197	V	13	10	4	13	9	5	12,5	12,5	198,935111	V
12	3	9	12	2	10	12,5	12,5	133,387323	V	14	10	5	14	9	6	13,5	13,5	199,621033	VI
12	3	9	12	2	10	11,5	11,5	133,490933	V	18	10	9	18	9	10	17,5	17,5	199,943793	VI
13	6	8	13	5	9	13,5	13,5	135,960591	V	15	10	6	15	9	7	14,5	14,5	200,069383	VI
13	6	8	13	5	9	12,5	12,5	136,145196	V	16	10	7	16	9	8	15,5	15,5	200,261050	VI
13	5	9	13	4	10	13,5	13,5	139,394969	V	11	11	0	11	10	1	11,5	11,5	207,303704	VI
14	6	9	14	5	10	14,5	14,5	141,813049	VI	11	11	1	11	10	2	11,5	11,5	207,303704	VI
14	6	9	14	5	10	13,5	13,5	141,973826	VI	15	6	9	14	7	8	14,5	13,5	207,399559	VI
12	4	9	12	3	10	12,5	12,5	142,957336	V	12	4	8	11	5	7	11,5	10,5	210,131872	V
12	4	9	12	3	10	11,5	11,5	143,108629	VI	12	4	8	11	5	7	12,5	11,5	210,321685	V
14	7	8	14	6	9	13,5	13,5	149,240905	VI	15	3	13	15	2	14	15,5	15,5	212,847390	VI
14	5	10	14	4	11	14,5	14,5	151,207672	VI	15	3	13	15	2	14	14,5	14,5	213,030092	V
14	5	10	14	4	11	13,5	13,5	151,350889	VI	16	2	14	16	1	15	16,5	16,5	228,260714	V
13	3	10	13	2	11	13,5	13,5	152,107527	V	16	3	14	16	2	15	16,5	16,5	228,314665	VI
13	3	10	13	2	11	12,5	12,5	152,229440	V	16	2	14	16	1	15	15,5	15,5	228,444316	VI
15	4	11	15	3	12	15,5	15,5	152,845269	V	16	3	14	16	2	15	15,5	15,5	228,498461	VI
16	8	8	16	7	9	16,5	16,5	152,861434	VI	14	5	9	13	6	8	13,5	12,5	229,482116	VI
13	4	10	13	3	11	13,5	13,5	157,463709	V	12	3	10	11	2	9	12,5	11,5	237,819193	V
15	8	7	15	7	8	15,5	15,5	159,076059	VI	12	3	10	11	2	9	11,5	10,5	237,838041	V
15	8	7	15	7	8	14,5	14,5	159,296644	VI	12	3	9	11	4	8	11,5	10,5	238,477602	V
14	8	6	14	7	7	14,5	14,5	163,085079	VI	12	3	9	11	4	8	12,5	11,5	238,535777	V
14	8	6	14	7	7	13,5	13,5	163,319546	VI	13	4	9	12	5	8	12,5	11,5	243,017637	V
15	5	11	15	4	12	15,5	15,5	164,212819	VI	13	4	9	12	5	8	13,5	12,5	243,160780	V
13	8	5	13	7	6	13,5	13,5	165,430737	VI	17	2	15	17	1	16	17,5	17,5	243,565333	VI
12	3	10	12	2	11	12,5	12,5	165,523532	V	17	3	15	17	2	16	17,5	17,5	243,591669	VI
13	8	5	13	7	6	12,5	12,5	165,673171	VI	17	2	15	17	1	16	16,5	16,5	243,742827	V
12	3	10	12	2	11	11,5	11,5	165,699059	VI	17	3	15	17	2	16	16,5	16,5	243,778746	VI
15	8	8	15	7	9	15,5	15,5	165,827239	VI	13	3	11	12	2	10	12,5	11,5	252,531299	V
15	8	8	15	7	9	14,5	14,5	166,042381	VI	16	2	15	16	1	16	16,5	16,5	255,193426	VI
16	8	9	16	7	10	15,5	15,5	166,088440	VI	16	2	15	16	1	16	15,5	15,5	255,414622	VI
14	8	7	14	7	8	14,5	14,5	166,210146	VI	18	2	16	18	1	17	17,5	17,5	258,841719	VI
14	8	7	14	7	8	13,5	13,5	166,433991	VI	18	3	16	18	2	17	17,5	17,5	258,849032	VI
13	8	6	13	7	7	13,5	13,5	166,710214	VI	13	3	10	12	4	9	12,5	11,5	260,021986	VI
13	8	6	13	7	7	12,5	12,5	166,949772	VI	13	3	10	12	4	9	13,5	12,5	260,049048	V
14	3	11	14	2	12	14,5	14,5	169,543327	V	12	4	9	11	3	8	12,5	11,5	267,399068	V
14	3	11	14	2	12	13,5	13,5	169,678653	VI	12	4	9	11	3	8	11,5	10,5	267,486110	V
16	4	12	16	3	13	16,5	16,5	171,283645	V	14	3	12	13	2	11	14,5	13,5	267,633535	V
14	4	11	14	3	12	14,5	14,5	172,408090	V	14	3	12	13	2	11	13,5	12,5	267,640274	V
14	4	11	14	3	12	13,5	13,5	172,555761	VI	17	2	16	17	1	17	17,5	17,5	271,245560	VI
14	6	8	13	7	7	13,5	12,5	173,615962	VI	14	4	10	13	5	9	13,5	12,5	272,398797	V
13	3	11	13	2	12	13,5	13,5	181,408855	V	19	3	17	19	2	18	18,5	18,5	273,706067	VI
13	3	11	13	2	12	12,5	12,5	181,588104	V	19	2	17	19	1	18	18,5	18,5	273,719898	VI
12	9	3	12	8	4	12,5	12,5	183,869877	V	13	4	10	12	3	9	12,5	11,5	276,591635	VI
12	9	4	12	8	5	12,5	12,5	183,897516	VI	13	4	10	12	3	9	13,5	12,5	276,596430	V
13	9	4	13	8	5	13,5	13,5	184,060690	V	14	3	11	13	4	10	14,5	13,5	278,943102	V
14	9	5	14	8	6	13,5	13,5	184,091920	VI	14	3	11	13	4	10	13,5	12,5	278,992246	VI
12	9	3	12	8	4	11,5	11,5	184,135794	VI	16	2	15	15	1	14	15,5	14,5	282,655085	V
15	9	7	15	8	8	14,5	14,5	184,135794	VI	16	2	15	15	1	14	16,5	15,5	282,655085	V
12	9	4	12	8	5	11,5	11,5	184,159865	VI	15	3	13	14	2	12	15,5	14,5	282,914947	V
13	9	5	13	8	6	13,5	13,5	184,159865	VI	15	3	13	14	2	12	14,5	13,5	282,919214	V
13	9	4	13	8	5	12,5	12,5	184,310291	VI	18	2	17	18	1	18	18,5	18,5	287,188536	VI
13	9	5	13	8	6	12,5	12,5	184,408368	VI	18	2	17	18	1	18	17,5	17,5	287,410600	VI
15	3	12	15	2	13	15,5	15,5	186,010105	VI	14	4	11	13	3	10	14,5	13,5	287,934069	V
15	4	12	15	3	13	15,5	15,5	187,492783	VI	14	4	11	13	3	10	13,5	12,5	287,968997	V
15	4	12	15	3	13	14,5	14,5	187,641194	VI	20	2	18	20	1	19	19,5	19,5	288,393211	VI

[a] Spectre où le nombre d'onde de la transition a été mesuré

Table 3.26 – *Suite*

N'	K'_a	K'_c	N''	K''_a	K''_c	J'	J''	$\tilde{\nu}$	Sp.[a]	N'	K'_a	K'_c	N''	K''_a	K''_c	J'	J''	$\tilde{\nu}$	Sp.[a]
15	3	12	14	4	11	14,5	13,5	296,138780	VI	12	9	4	11	8	3	11,5	10,5	442,965724	VI
15	4	11	14	5	10	14,5	13,5	297,716902	VI	12	9	3	11	8	4	11,5	10,5	442,973568	V
15	4	11	14	5	10	15,5	14,5	297,780010	V	13	8	6	12	7	5	13,5	12,5	446,204465	V
16	2	14	15	3	13	16,5	15,5	298,061264	V	13	8	6	12	7	5	12,5	11,5	446,395706	V
16	2	14	15	3	13	15,5	14,5	298,061923	VI	13	8	5	12	7	6	13,5	12,5	446,800593	VI
17	2	16	16	1	15	16,5	15,5	298,198272	V	13	8	5	12	7	6	12,5	11,5	446,986654	VI
17	2	16	16	1	15	17,5	16,5	298,198272	V	11	11	0	10	10	1	11,5	10,5	447,206924	V
16	3	14	15	2	13	15,5	14,5	298,236909	V	11	11	1	10	10	0	11,5	10,5	447,206924	V
16	3	14	15	2	13	16,5	15,5	298,236909	V	11	11	0	10	10	1	10,5	9,5	447,348728	V
15	4	12	14	3	11	15,5	14,5	300,864394	V	15	7	9	14	6	8	14,5	13,5	447,701355	VI
15	4	12	14	3	11	14,5	13,5	300,886052	V	14	7	7	13	6	8	14,5	13,5	452,201385	V
19	2	18	19	1	19	19,5	19,5	303,022959	VI	14	7	7	13	6	8	13,5	12,5	452,365906	V
19	2	18	19	1	19	18,5	18,5	303,244744	VI	13	5	8	12	4	9	13,5	12,5	454,554208	V
17	2	15	16	3	14	16,5	15,5	313,441537	VI	13	5	8	12	4	9	12,5	11,5	454,661276	VI
17	2	15	16	3	14	17,5	16,5	313,441813	V	12	10	2	11	9	3	12,5	11,5	457,154092	V
17	3	15	16	2	14	17,5	16,5	313,525490	VI	12	10	3	11	9	2	12,5	11,5	457,154092	V
18	2	17	17	1	16	17,5	16,5	313,655377	VI	12	10	2	11	9	3	11,5	10,5	457,322497	V
16	4	13	15	3	12	16,5	15,5	314,762415	VI	12	10	3	11	9	2	11,5	10,5	457,322497	V
16	4	13	15	3	12	15,5	14,5	314,775598	VI	14	6	8	13	5	9	14,5	13,5	458,021267	VI
20	2	19	20	1	20	20,5	20,5	318,744533	VI	14	6	8	13	5	9	13,5	12,5	458,124858	V
20	2	19	20	1	20	19,5	19,5	318,966171	VI	12	4	8	11	3	9	12,5	11,5	460,757846	V
16	4	12	15	5	11	15,5	14,5	319,383462	VI	12	4	8	11	3	9	11,5	10,5	460,908350	VI
13	5	9	12	4	8	13,5	12,5	323,077211	V	13	9	5	12	8	4	13,5	12,5	463,720171	V
13	5	9	12	4	8	12,5	11,5	323,234082	V	13	9	4	12	8	5	13,5	12,5	463,754268	VI
14	5	10	13	4	9	14,5	13,5	326,790131	VI	13	9	5	12	8	4	12,5	11,5	463,901133	VI
14	5	10	13	4	9	13,5	12,5	326,917339	VI	13	9	4	12	8	5	12,5	11,5	463,934767	VI
17	3	14	16	4	13	16,5	15,5	327,927626	VI	14	8	7	13	7	6	13,5	12,5	465,616881	VI
18	2	16	17	3	15	17,5	16,5	328,708277	V	14	8	6	13	7	7	14,5	13,5	467,134452	V
18	3	16	17	2	15	18,5	17,5	328,748585	VI	14	8	6	13	7	7	13,5	12,5	467,315452	V
19	2	18	18	1	17	18,5	17,5	329,025255	V	12	11	1	11	10	2	12,5	11,5	469,354974	V
19	2	18	18	1	17	19,5	18,5	329,025255	V	12	11	2	11	10	1	12,5	11,5	469,354974	V
17	4	14	16	3	13	17,5	16,5	329,175181	V	12	11	1	11	10	2	11,5	10,5	469,503752	V
17	4	14	16	3	13	16,5	15,5	329,183268	VI	15	7	8	14	6	9	15,5	14,5	477,460244	V
15	5	11	14	4	10	14,5	13,5	332,228840	VI	15	7	8	14	6	9	14,5	13,5	477,648954	V
21	2	20	21	1	21	20,5	20,5	334,552767	VI	13	10	3	12	9	4	13,5	12,5	478,531590	V
16	5	12	15	4	11	15,5	14,5	339,950427	VI	13	10	4	12	9	3	13,5	12,5	478,531590	V
19	2	17	18	3	16	18,5	17,5	343,866923	V	13	10	3	12	9	4	12,5	11,5	478,699760	V
20	2	19	19	1	18	19,5	18,5	344,298546	V	13	10	4	12	9	3	12,5	11,5	478,699760	V
20	2	19	19	1	18	20,5	19,5	344,298546	V	15	8	8	14	7	7	15,5	14,5	483,198303	VI
17	5	13	16	4	12	16,5	15,5	350,025102	VI	15	8	8	14	7	7	14,5	13,5	483,353496	VI
20	2	18	19	3	17	19,5	18,5	358,900892	V	14	9	5	13	8	6	14,5	13,5	484,279006	V
21	2	20	20	1	19	20,5	19,5	359,472795	VI	14	9	6	13	8	5	13,5	12,5	484,331325	VI
21	2	20	20	1	19	21,5	20,5	359,472795	VI	14	9	5	13	8	6	13,5	12,5	484,454239	V
18	5	14	17	4	13	17,5	16,5	361,935878	VI	15	8	7	14	7	8	15,5	14,5	487,480212	V
21	2	19	20	3	18	20,5	19,5	373,825071	V	15	8	7	14	7	8	14,5	13,5	487,651119	V
22	2	21	21	1	20	21,5	20,5	374,541698	VI	13	11	2	12	10	3	13,5	12,5	491,132108	V
22	2	21	21	1	20	22,5	21,5	374,541698	VI	13	11	2	12	10	3	12,5	11,5	491,284153	V
13	6	8	12	5	7	13,5	12,5	381,589646	V	14	10	5	13	9	4	14,5	13,5	499,491627	VI
13	6	8	12	5	7	12,5	11,5	381,802267	VI	14	10	4	13	9	5	14,5	13,5	499,491797	V
14	6	9	13	5	8	13,5	12,5	386,654955	VI	14	10	4	13	9	5	13,5	12,5	499,652351	VI
15	6	10	14	5	9	14,5	13,5	388,837195	VI	14	10	5	13	9	4	13,5	12,5	499,658737	VI
23	2	22	22	1	21	22,5	21,5	389,502902	VI	15	9	6	14	8	7	15,5	14,5	504,381980	VI
23	2	22	22	1	21	23,5	22,5	389,502902	VI	14	5	9	13	4	10	14,5	13,5	505,068639	VI
16	6	11	15	5	10	15,5	14,5	389,927697	VI	16	8	8	15	7	9	15,5	14,5	508,645470	VI
24	2	23	23	1	22	23,5	22,5	404,350492	VI	13	4	9	12	3	10	13,5	12,5	515,358389	VI
24	2	23	23	1	22	24,5	23,5	404,350492	VI	13	4	9	12	3	10	12,5	11,5	515,533210	VI
25	2	24	24	1	23	25,5	24,5	419,063836	V	12	3	9	11	2	10	12,5	11,5	517,498697	VI
25	2	24	24	1	23	24,5	23,5	419,080406	VI	12	3	9	11	2	10	11,5	10,5	517,773935	V
13	6	7	12	5	8	13,5	12,5	423,661546	V	15	10	5	14	9	6	15,5	14,5	520,008832	VI
13	6	7	12	5	8	12,5	11,5	423,799967	V	15	10	6	14	9	5	15,5	14,5	520,008832	VI
13	7	6	12	6	7	12,5	11,5	429,656737	VI	16	6	10	15	5	11	15,5	14,5	544,819072	VI
14	7	8	13	6	7	13,5	12,5	437,344573	VI	14	4	10	13	3	11	14,5	13,5	569,352940	VI
12	9	4	11	8	3	12,5	11,5	442,783093	V	14	4	10	13	3	11	13,5	12,5	569,556804	VI
12	9	3	11	8	4	12,5	11,5	442,790714	V	15	4	11	14	3	12	14,5	13,5	621,627654	VI

[a] Spectre où le nombre d'onde de la transition a été mesuré

TABLE ***3.27*** – *Transitions rotationnelles de NH_2 attribuées dans l'état (010).*

N'	K'_a	K'_c	N''	K''_a	K''_c	J'	J''	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	*inc.*[a]
7	1	7	6	0	6	7,5	6,5	122,130216	46
5	2	4	4	1	3	4,5	3,5	126,429391	70
5	2	4	4	1	3	5,5	4,5	126,587291	110
6	2	5	5	1	4	5,5	4,5	136,947483	144
6	2	5	5	1	4	6,5	5,5	137,059273	189
3	3	1	2	2	0	2,5	1,5	137,797088	51
8	1	8	7	0	7	8,5	7,5	137,831957	94
3	3	1	2	2	0	3,5	2,5	138,154056	64
3	3	0	2	2	1	2,5	1,5	139,216221	97
7	2	6	6	1	5	6,5	5,5	147,985799	50
7	2	6	6	1	5	7,5	6,5	148,059188	60
9	1	9	8	0	8	9,5	8,5	153,632402	33
4	3	2	3	2	1	3,5	2,5	156,527709	85
4	3	2	3	2	1	4,5	3,5	156,858415	139
8	2	7	7	1	6	7,5	6,5	160,431640	110
8	2	7	7	1	6	8,5	7,5	160,475455	89
4	3	1	3	2	2	3,5	2,5	163,506696	51
10	1	10	9	0	9	10,5	9,5	169,447766	49
5	3	3	4	2	2	4,5	3,5	171,899416	64
5	3	3	4	2	2	5,5	4,5	172,191367	72
9	2	8	8	1	7	9,5	8,5	174,284812	122
6	3	4	5	2	3	5,5	4,5	183,854046	162
6	3	4	5	2	3	6,5	5,5	184,105609	165
4	4	1	3	3	0	3,5	2,5	187,286541	63
4	4	0	3	3	1	3,5	2,5	187,506884	34
4	4	1	3	3	0	4,5	3,5	187,627575	82
5	3	2	4	2	3	4,5	3,5	191,574732	217
7	3	5	6	2	4	6,5	5,5	193,101947	66
7	3	5	6	2	4	7,5	6,5	193,313241	79
8	3	6	7	2	5	7,5	6,5	200,780229	122
8	3	6	7	2	5	8,5	7,5	200,949121	235
5	4	2	4	3	1	4,5	3,5	208,202815	28
9	3	7	8	2	6	8,5	7,5	208,350652	61
9	3	7	8	2	6	9,5	8,5	208,477552	74
5	4	2	4	3	1	5,5	4,5	208,525001	32
5	4	1	4	3	2	4,5	3,5	209,720598	59
10	3	8	9	2	7	9,5	8,5	217,211378	184
6	3	3	5	2	4	5,5	4,5	225,454053	101
6	4	3	5	3	2	5,5	4,5	227,230772	103
6	4	3	5	3	2	6,5	5,5	227,537760	144
6	4	2	5	3	3	5,5	4,5	232,995079	55
7	4	4	6	3	3	6,5	5,5	243,002850	68
7	4	4	6	3	3	7,5	6,5	243,294124	78
8	4	5	7	3	4	7,5	6,5	254,795136	223
8	4	5	7	3	4	8,5	7,5	255,067651	300
6	5	2	5	4	1	6,5	5,5	256,172336	103
7	4	3	6	3	4	6,5	5,5	258,683795	159
9	4	6	8	3	5	8,5	7,5	262,967528	110
7	5	3	6	4	2	7,5	6,5	277,082695	63
8	4	4	7	3	5	7,5	6,5	288,658980	112

[a] Incertitude estimée sur le nombre d'onde observé expérimentalement $\times 10^6$ cm^{-1}

TABLE 3.28 – *Transitions rotationnelles du radical $^{15}NH_2$ dans l'état (000) enregistrées au cours de ce travail.*

N'	K'_a	K'_c	N''	K''_a	K''_c	J'	J''	$F'_1F''_1$	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	*inc.*[a]	*o-c*[b]
3	1	3	2	0	2	3,5	2,5	4 3	62,369244	100	-93
								3 2	62,370827	100	65
						2,5	1,5		62,434666	100	45
4	1	3	3	2	2	3,5	2,5		64,938093	200	-127
						4,5	3,5		65,124287	200	6
4	0	4	3	1	3	3,5	2,5		70,841229	100	-34
						4,5	3,5		70,868095	100	-51
4	1	4	3	0	3	4,5	3,5		76,481554	80	-66
						3,5	2,5		76,515998	80	12
2	2	1	1	1	0	2,5	1,5		78,253213	80	-5
2	2	0	1	1	1	2,5	1,5		84,339225	90	-6
						1,5	0,5	2 1	84,632044	100	-68
								2 0	84,633634	100	25
								1 0	84,634884	200	272
6	1	5	6	0	6	6,5	6,5	6 6	85,674616	200	-99
								7 7	85,675685	200	159
						5,5	5,5	6 6	85,840019	200	39
								5 5	85,841369	200	85
5	0	5	4	1	4	4,5	3,5		88,698785	80	-42
						5,5	4,5		88,708635	80	-41
5	1	4	4	2	3	4,5	3,5		90,827795	100	16
						5,5	4,5		90,937002	100	-1
5	1	5	4	0	4	5,5	4,5		91,239223	40	29
						4,5	3,5		91,255746	40	33
6	2	5	6	1	6	6,5	6,5		91,607263	500	-156
						5,5	5,5		91,818859	1000	673
3	2	2	2	1	1	3,5	2,5	4 3	94,598325	50	-36
								3 2	94,599741	100	132
						2,5	1,5		94,803064	150	64
6	2	4	5	3	3	5,5	4,5		95,081053	100	-93
						6,5	5,5		95,303036	200	43
7	1	6	7	0	7	7,5	7,5		104,286689	100	-130
						6,5	6,5		104,471691	500	432
6	0	6	5	1	5	5,5	4,5		105,639783	50	-5
						6,5	5,5		105,642637	50	-27
6	1	6	5	0	5	6,5	5,5		106,693186	60	-6
						5,5	4,5		106,700616	60	-18
7	2	6	7	1	7	7,5	7,5		107,237387	200	178
						6,5	6,5	7 7	107,444352	200	-83
								6 6	107,445495	200	95
4	2	3	3	1	2	4,5	3,5		108,445027	60	-80
						3,5	2,5		108,598742	160	137
6	1	5	5	2	4	5,5	4,5		114,197457	30	-17
						6,5	5,5		114,255442	30	-14
3	2	1	2	1	2	3,5	2,5		114,885786	120	0
						2,5	1,5	3 2	115,145493	80	0
						2,5	1,5	2 1	115,147892	80	0
5	2	4	4	1	3	5,5	4,5	6 5	120,441790	30	-34
								5 4	120,443278	60	49
						4,5	3,5		120,552520	30	48
8	1	7	8	0	8	8,5	8,5		122,094368	200	205
7	0	7	6	1	6	7,5	6,5		122,121123	30	-20
						6,5	5,5				
8	1	7	8	0	8	7,5	7,5	8 8	122,290934	200	-104
						7,5	7,5	7 7	122,291975	200	36
7	1	7	6	0	6	7,5	6,5		122,538724	30	1
						6,5	5,5		122,542211	30	14
8	2	7	8	1	8	8,5	8,5		123,458982	500	-64
						7,5	7,5		123,666908	500	-236
7	2	5	6	3	4	6,5	5,5		125,186502	30	44
						7,5	6,5		125,339723	30	-20
3	3	1	2	2	0	3,5	2,5		126,177617	30	-27
						2,5	1,5		126,459019	30	24
3	3	0	2	2	1	3,5	2,5		127,713116	30	14
						2,5	1,5		127,990531	30	44
6	2	5	5	1	4	6,5	5,5		131,866980	30	-21
						5,5	4,5		131,942546	30	-40
7	1	6	6	2	5	6,5	5,5		134,773971	30	-54
						7,5	6,5		134,800749	30	43
8	0	8	7	1	7	7,5	6,5		138,381186	30	3
						8,5	7,5				
8	1	8	7	0	7	8,5	7,5		138,543560	30	20
						7,5	6,5		138,545266	30	19
9	1	8	9	0	9	9,5	9,5		139,338124	200	240
						8,5	8,5		139,543356	400	114
9	2	8	9	1	9	9,5	9,5		139,944110	200	89
						8,5	8,5		140,154332	200	179
7	2	6	6	1	5	7,5	6,5		144,100653	30	-31
						6,5	5,5		144,146499	30	20
4	3	2	3	2	1	4,5	3,5		144,719278	30	2
						3,5	2,5		144,975345	30	-12
4	2	2	3	1	3	4,5	3,5	4 3	152,184243	50	-48
								5 4	152,185508	50	-48
4	3	1	3	2	2	4,5	3,5		152,196322	30	-51
4	2	2	3	1	3	3,5	2,5	4 3	152,422624	80	-32
								3 3	152,423897	100	-44
								3 2	152,425095	80	30
4	3	1	3	2	2	3,5	2,5		152,446223	30	44
8	2	6	7	3	5	7,5	6,5		152,862750	80	-24
						8,5	7,5		152,960136	80	-48
8	1	7	7	2	6	7,5	6,5		153,227943	30	-39
						8,5	7,5		153,238036	30	71
9	0	9	8	1	8	9,5	8,5		154,526576	40	42
						8,5	7,5				
9	1	9	8	0	8	9,5	8,5		154,589254	90	22
						8,5	7,5		154,590195	90	55
8	2	7	7	1	6	8,5	7,5		157,715794	60	25
						7,5	6,5		157,741115	60	5
5	3	3	4	2	2	5,5	4,5		159,958888	30	9
						4,5	3,5		160,181909	30	9
9	1	8	8	2	7	8,5	7,5		170,402849	30	-39
						9,5	8,5		170,405321	100	162
10	0	10	9	1	9	10,5	9,5		170,598003	40	-24
						9,5	8,5				
10	1	10	9	0	9	10,5	9,5		170,622530	80	-50
						9,5	8,5				
4	4	1	3	3	0	4,5	3,5		171,941497	30	-23
6	3	4	5	2	3	6,5	5,5		172,035734	70	-11
4	4	1	3	3	0	3,5	2,5		172,211289	60	-22
4	4	0	3	3	1	4,5	3,5				
6	3	4	5	2	3	5,5	4,5		172,223826	70	-74
9	2	8	8	1	7	9,5	8,5		172,439078	50	-76
4	4	0	3	3	1	3,5	2,5		172,477802	30	52
9	2	7	8	3	6	8,5	7,5		177,131176	100	149
						9,5	8,5		177,185717	30	-22
5	3	2	4	2	3	5,5	4,5		180,785620	60	90
						4,5	3,5		181,001828	100	-133
7	3	5	6	2	4	7,5	6,5		181,779663	50	-55
						6,5	5,5		181,932297	50	77
11	0	11	10	1	10	11,5	10,5		186,608724	50	29
						10,5	9,5				

[a] Incertitude estimée sur le nombre d'onde des transitions $\times 10^6$ cm^{-1}

[b] Différence entre les nombres d'onde observés expérimentalement et calculés $\times 10^6$ cm^{-1}

Table *3.28* – *Suite*

N'	K'_a	K'_c	N''	K''_a	K''_c	J'	J''	F'_1 F''_1	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	*inc.*[a]	*o-c*[b]
11	1	11	10	0	10	11,5	10,5		186,618332	40	-5
						10,5	9,5				
10	1	9	9	2	8	10,5	9,5		186,895364	80	-15
						9,5	8,5				
10	2	9	9	1	8	10,5	9,5		187,789153	250	-151
						9,5	8,5		187,797010	250	70
8	3	6	7	2	5	8,5	7,5		190,456455	150	-35
						7,5	6,5		190,573379	200	-56
5	4	2	4	3	1	5,5	4,5		192,643713	30	65
						4,5	3,5		192,903545	30	-29
5	4	1	4	3	2	5,5	4,5		194,475385	30	-3
						4,5	3,5		194,728538	30	-43
10	2	8	9	3	7	9,5	8,5		198,134641	30	7
						10,5	9,5		198,160962	30	0
9	3	7	8	2	6	9,5	8,5		199,599826	100	-142
						8,5	7,5		199,681822	100	109
12	0	12	11	1	11	12,5	11,5		202,560637	100	-97
						11,5	10,5				
12	1	12	11	0	11	12,5	11,5		202,564566	30	-1
						11,5	10,5				
11	2	10	10	1	9	11,5	10,5		203,423691	200	-38
						10,5	9,5		203,428324	200	52
6	4	3	5	3	2	6,5	5,5		211,215948	50	95
						5,5	4,5		211,461391	50	-84
6	3	3	5	2	4	6,5	5,5		215,419836	150	226
						5,5	4,5	6 5	215,609233	100	-108
								5 4	215,610201	100	-24
5	5	1	4	4	0	5,5	4,5		215,885431	30	-19
5	5	0	4	4	1	5,5	4,5		215,925068	50	4
5	5	1	4	4	0	4,5	3,5		216,139511	30	20
5	5	0	4	4	1	4,5	3,5		216,178883	50	-3
6	4	2	5	3	3	6,5	5,5		218,080428	50	41
						5,5	4,5		218,309010	50	-43
13	1	13	12	0	12	13,5	12,5				
13	0	13	12	1	12	12,5	11,5		218,453353	250	291
						13,5	12,5				
7	4	4	6	3	3	7,5	6,5		226,348490	150	107
						6,5	5,5		226,578735	150	-106

[a] Incertitude estimée sur le nombre d'onde des transitions $\times$ 10^6 cm^{-1}
[b] Différence entre les nombres d'onde observés expérimentalement et calculés $\times$ 10^6 cm^{-1}

3.5 Autres espèces instables étudiées

3.5.1 Spectroscopie d'absorption de la bande ν_3 de C_3

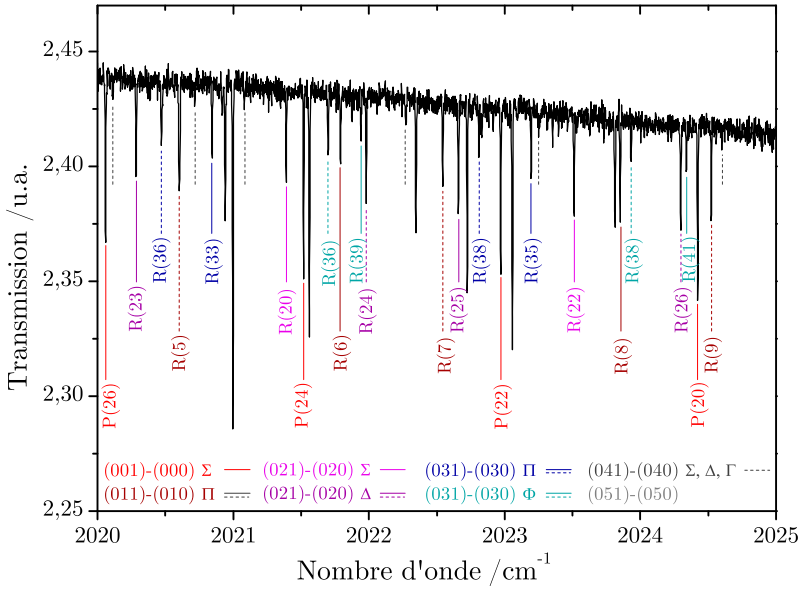


FIGURE *3.23* – *Portion du spectre de ro-vibration de la bande ν_3 de C_3.*

En collaboration avec D. TOKARYK (*University of New Brunswick*, Canada), nous avons obtenu le premier spectre TF de la chaîne carbonée C_3 dans le MIR avec une source globar. Les transitions de ro-vibration de la bande ν_3 (autour de 2000 cm^{-1}) ont ainsi pu être identifiées à une résolution de 0,004 cm^{-1} (limite Doppler). La figure 3.23 montre une portion du spectre obtenu en 24 heures d'acquisition. Sur ce spectre, de nombreuses transitions de C_3 ont été enregistrées pour la première fois. En effet, la précédente étude de cette espèce dans la même gamme spectrale (KAWAGUCHI et al. 1989) était basée sur des techniques lasers ne permettant pas l'enregistrement complet de la gamme spectrale. De nombreuses nouvelles bandes chaudes ont également pu être identifiées et sont actuellement en cours d'analyse.

3.5.2 Spectroscopie du radical ^{15}NH

Sur le spectre d'absorption dans l'IRL du radical $^{15}NH_2$ présenté précédemment, nous avons également identifié des transitions du radical ^{15}NH produit dans

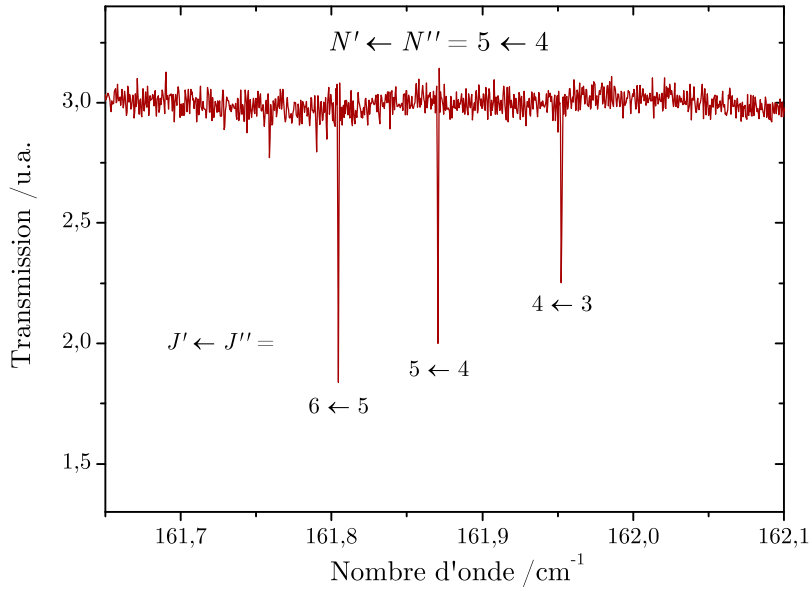


FIGURE ***3.24*** – *Observation d'un triplet de structure fine du radical* ^{15}*NH enregistré par spectroscopie TF dans l'IRL.*

la décharge. 16 transitions de rotation pure présentant une structure fine résolue (la figure 3.24) ont pu être attribuées sur ce spectre. L'analyse de ces transitions observées pour la première fois en laboratoire a permis une prédiction fiable des composantes de plus basses fréquences autour de 950 GHz, qui ont ensuite été mesurées à très haute résolution au PhLAM. Suite à ce travail, publié dans *Astronomy & Astrophysics*[7], des recherches sont actuellement menées par nos collaborateurs dans le but d'identifier le radical ^{15}NH dans l'espace.

7. S. Bailleux, M. A. Martin-Drumel, L. Margulès, O. Pirali, G. Wlodarczak, P. Roy, E. Roueff, M. Gerin, A. Faure & P. Hily-Blant, "High-resolution terahertz spectroscopy of the ^{15}NH radical ($X^3\Sigma^-$)", *Astronomy & Astrophysics* **538**, A135 (2012)

Chapitre 4

Conclusions et perspectives

Nous avons obtenu les spectres d'émission IRL de plusieurs molécules à haute température. Ces spectres présentent une grande densité de transitions impliquant des états rotationnels et vibrationnels excités des molécules étudiées. Dans le cas de H_2O, nous avons observé des transitions de rotation pure dans tous les états vibrationnels jusque la première hexade, ainsi que des transitions de ro-vibration entre niveaux d'une même polyade vibrationnelle. À notre connaissance, il s'agit de la première observation de transitions de rotation pure dans la première hexade vibrationnelle de cette molécule.

Nous avons également enregistré les spectres d'absorption à haute résolution dans l'IRL de plusieurs radicaux en utilisant le rayonnement synchrotron. Nous avons ainsi pu observer de nouvelles transitions de rotation pure du radical SO, plusieurs appartenant à la fenêtre spectrale de l'instrument HIFI, et enregistré le premier spectre TF dans l'IRL d'un radical carboné : le radical CH. En ce qui concerne l'étude des radicaux OH et SH, nous avons montré la complémentarité des expériences réalisées à SOLEIL avec les mesures plus précises enregistrées au LPCA. Nous avons également montré que les dispositifs expérimentaux que nous avons développés permettent d'obtenir des transitions de rotation pure dans des états vibrationnels excités de radicaux. Nous avons par exemple observé pour la première fois les transitions de rotation pure de SH dans $v = 1$. La haute résolution spectrale accessible grâce au gain en S/B associé à l'utilisation de la source synchrotron nous a permis d'observer la structure hyperfine du radical OH, pour la première fois par spectroscopie TF. En ce qui concerne le radical NH_2, nous avons enregistré un très grand nombre de transitions de rotation pure dans l'état vibrationnel fondamental. Nous avons également observé pour la première fois des

transitions de rotation pure dans le premier état vibrationnel excité. Comme pour le radical OH, nous avons pu observer la structure hyperfine due à l'interaction impliquant l'atome d'azote, pour la première fois par spectroscopie TF. Nous avons constaté les limites de la modélisation des niveaux d'énergie de ce radical par un hamiltonien de Watson classique : comme pour la molécule H_2O, pour reproduire à la précision expérimentale les transitions impliquant des niveaux d'énergie excités, les effets de distorsion centrifuge anormale doivent être pris en compte. Enfin, grâce à une collaboration avec le PhLAM, nous avons pu enregistrer les premiers spectres de rotation pure des radicaux ^{15}NH et $^{15}NH_2$, ce qui pourrait aboutir à la détection de ces espèces dans le milieu interstellaire grâce aux observations de HIFI. L'ensemble des données sur les molécules instables obtenues au cours de travail de thèse complète les listes de transitions répertoriées de ces molécules et permet de les étendre vers des transitions impliquant des états énergétiques excités. L'analyse de nos données expérimentales nous a permis d'améliorer la détermination des paramètres moléculaires décrivant ces espèces.

Références

Abrams, M. C., S. P. Davis, M. L. P. Rao, R. Engleman et J. W. Brault (1994). « High-resolution Fourier-transform spectroscopy of the Meinel system of OH ». *Astrophys. J., Suppl. Ser.* 93, p. 351–395.

Amano, T. (1984). « Difference frequency laser spectroscopy of OH and OD – Simultaneous fit of the infrared and microwave lines ». *J. Mol. Spectrosc.* 103, p. 436–454.

— (2000). « The lowest submillimeter-wave transitions of CH: The laboratory measurement of the rest frequencies ». *Astrophys. J.* 531, p. L161–L164.

Amano, T., E. Hirota et Y. Morino (1967). « Microwave spectrum of SO radical. Equilibrium S-O distance, electric quadrupole coupling constant and magnetic hyperfine structure constants ». *J. Phys. Soc. Jpn.* 22, p. 399.

Amano, T. et F. Scappini (1991). « Millimeter-wave spectrum of rotationally excited H_2O ». *Chem. Phys. Lett.* 182, p. 93–95.

Ball, J. A., D. F. Dickinso, C. A. Gottlieb et H. E. Radford (1970). « 3.8-cm spectrum of OH – Laboratory measurement and low-noise search in W3 (OH) ». *Astron. J.* 75, p. 762.

Barber, R. J., J. Tennyson, G. J. Harris et R. N. Tolchenov (2006). « A high-accuracy computed water line list ». *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 368, p. 1087–1094.

Baskakov, O. I., V. A. Alekseev, E. A. Alekseev et B. I. Polevoi (1987). « New submillimeter rotational lines of water and its isotopes ». *Opt. Spektrosk.* 63, p. 1016–1018.

Belov, S. P., I. N. Kozin, O. L. Polyansky, M. Y. Tretyakov et N. F. Zobov (1987). « Rotational spectrum of the $H_2^{16}O$ molecule in the (010) excited vibrational-state ». *J. Mol. Spectrosc.* 126, p. 113–117.

Bembenek, Z., R. Kepa, A. Para, M. Rytel, M. Zachwieja, J. D. Janjic et E. Marx (1990). « Reinvestigation of the $A^2\Delta - X^2\Pi$ band system in the CH radical ». *J. Mol. Spectrosc.* 139, p. 1–10.

Benedict, W. S., M. A. Pollack et W. J. Tomlinso (1969). « Water-vapor laser ». *IEEE J. Quantum Electron.* QE 5, p. 108.

Berdyugina, S. V. et W. C. Livingston (2002). « Detection of the mercapto radical SH in the solar atmosphere ». *Astron. Astrophys.* 387, p. L6–L9.

Bernath, P. F. (1987). « The vibration-rotation emission-spectrum of CH ($X^2\Pi$) ». *J. Chem. Phys.* 86, p. 4838–4842.

— (2000). « Infrared Emission Spectroscopy ». *Annu. Rep. Prog. Chem. C* 96, p. 177–224.

— (2002). « The spectroscopy of water vapour: Experiment, theory and applications ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, p. 1501–1509.

Bernath, P. F., T. Amano et M. Wong (1983). « Observation of the $v = 1 \leftarrow 0$ band of SH ($X^2\Pi$) with a difference frequency laser ». *J. Mol. Spectrosc.* 98, p. 20–26.

Bernath, P. F., C. R. Brazier, T. Olsen, R. Hailey, W. T. M. L. Fernando et J. L. Woods C .and Hardwick (1991). « Spectroscopy of the CH free-radical ». *J. Mol. Spectrosc.* 147, p. 16–26.

Bernath, P. F. et R. Colin (2009). « Revised molecular constants and term values for the $X^2\Pi$ and $B^2\Sigma^+$ states of OH ». *J. Mol. Spectrosc.* 257, p. 20–23.

Berresheim, H., P. H. Wine et D. D. Davis (1995). *Sulfur in the atmosphere*. Van Nostrand Reinhold, New York, p. 251–307.

Blake, G. A., J. Farhoomand et H. M. Pickett (1986). « The far-infrared rotational spectrum of $^2\Pi$ OH ». *J. Mol. Spectrosc.* 115, p. 226–228.

Blake, G. A., E. C. Sutton, C. R. Masson et T. G. Phillips (1987). « Molecular abundances in OMC-1 – The chemical-composition of interstellar molecular clouds and the influence of massive star formation ». *Astrophys. J.* 315, p. 621–645.

Blaney, T. G., C. C. Bradley, G. J. Edwards et D. J. E. Knight (1973). « Absolute frequency measurement of a lamb-dip stabilized water vapor laser oscillating at 10.7 THz (28 µm) ». *Phys. Lett. A* A 43, p. 471–472.

Bogey, M., S. Civis, B. Delcroix, C. Demuynck, A. F. Krupnov, J. Quiguer, M. Y. Tretyakov et A. Walters (1997). « Microwave spectrum up to 900 GHz of SO created in highly excited states by electric discharge and UV-laser photolysis ». *J. Mol. Spectrosc.* 182, p. 85.

Bogey, M., C. Demuynck et J. L. Destombes (1982). « Millimeter wave spectrum of SO in highly excited vibrational-states – vibrational and isotopic dependence of molecular-constants ». *Chem. Phys.* 66, p. 99–104.

— (1983). « Λ-doubling spectrum of the CH free-radical in a RF glow-discharge ». *Chem. Phys. Lett.* 100, p. 105–109.

Bouchez, A., L. Margulés, R. A. Motiyenko, J.-C. Guillemin, A. Walters, S. Bottinelli, C. Ceccarelli et C. Kahane (2012). « The submillimeter spectrum of deuterated glycolaldehydes ». *Astron. Astrophys.* 540, A51.

Brazier, C. R. et J. M. Brown (1983). « The microwave-spectrum of the CH free-radical ». *J. Chem. Phys.* 78, p. 1608–1610.

Brown, J. M. et A. Carrington (2003). *Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecules*. Cambridge University Press.

Brown, J. M. et K. M. Evenson (1983[a]). « The far-infrared laser magnetic-resonance spectrum of the CH radical and determination of ground-state parameters ». *J. Mol. Spectrosc.* 98, p. 392–403.

— (1983[b]). « The microwave and far-infrared spectra of the CH radical ». *Astrophys. J.* 268, p. L51–L56.

Brown, J. M. et A. J. Merer (1979). « Lambda-type doubling parameters for molecules in π electronic states of triplet and higher multiplicity ». *J. Mol. Spectrosc.* 74, p. 488–494.

Brown, J. M., L. R. Zink, D. A. Jennings, K. M. Evenson, A. Hinz et I. G. Nolt (1986). « Laboratoty measurement of the rotational spectrum of the OH radical with tunable far-infrared radiation ». *Astrophys. J.* 307, p. 410–413.

Burenin, A. V., T. M. Fevralskikh, E. N. Karyakin, O. L. Polyansky et S. M. Shapin (1983). « Effective pade hamiltonian operator and its application for treatment of $H_2^{16}O$ rotational spectrum in the ground-state ». *J. Mol. Spectrosc.* 100, p. 182–192.

Burkholder, J. B., E. R. Lovejoy, P. D. Hammer, C. J. Howard et M. Mizushima (1987). « High-resolution infrared Fourier-transform spectroscopy of SO in the $X^3\Sigma^-$ and $a^1\Delta$ electronic states ». *J. Mol. Spectrosc.* 124, p. 379–392.

Carlotti, M., P. A. R. Ade, B. Carli, M. Chipperfield, P. A. Hamilton, F. Mencaraglia, I. G. Nolt et M. Ridolfi (2001). « Diurnal variability and night detection of stratospheric hydroxyl radical from far infrared emission measurements ». *J. Atmos. Sol.-Terr. Phys.* 63, p. 1509–1518.

Cazzoli, G., L. Cludi, G. Cotti, C. D. Esposti et L. Dore (1994). « Far-infrared spectrum of SO in the $^3\Sigma$ and $^1\Delta$ electronic states ». *J. Mol. Spectrosc.* 167, p. 468.

Cazzoli, G., C. Puzzarini, G. Buffa et O. Tarrini (2009). « Pressure-broadening of water lines in the THz frequency region: Improvements and confirmations for spectroscopic databases. Part II ». *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 110, p. 609–618.

Cazzoli, G., C. Puzzarini, M. E. Harding et J. Gauss (2009). « The hyperfine structure in the rotational spectrum of water: Lamb-dip technique and quantum-chemical calculations ». *Chem. Phys. Lett.* 473, p. 21–25.

CDMS, The Cologne Database for Molecular Spectroscopy (mai 2012). *Molecules in the Interstellar Medium or Circumstellar Shells*. URL : `http://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules`.

Chance, K. V., K. Park et K. M. Evenson (1998). « Pressure broadening of far infrared rotational transitions: 88.65 cm^{-1} H_2O and 114.47 cm^{-1} O_3 ». *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 59, p. 687–688.

Charo, A., K. V. L. N. Sastry, E. Herbst et F. C. De Lucia (1981). « Laboratory measurements of millimeter and submillimeter rotational transitions of NH_2 ». *Astrophys. J.* 244, p. L111–L112.

Chen, P., J. C. Pearson, H. M. Pickett, S. Matsuura et G. A. Blake (2000). « Submillimeter-wave measurements and analysis of the ground and $\nu_2 = 1$ states of water ». *Astrophys. J., Suppl. Ser.* 128, p. 371–385.

Cheskis, S., I. Derzy, V. A. Lozovsky, A. Kachanov et D. Romanini (1998). « Cavity ring-down spectroscopy of OH radicals in low pressure flame ». *Appl. Phys. B Laser. Optic.* 66, p. 377–381.

Cheung, A. S.-C., J. P. L. Li, T. W. Wong, L. Mingguang et H. E. Radford (1991). « Far-infrared laser magnetic resonance spectrum of SO in the $X^3\Sigma^-$ state ». *J. Mol. Spectrosc.* P. 468.

Clark, W. W. et F. C. De Lucia (1976). « Microwave-spectrum and rotational structure of $^1\Delta$ and $^3\Sigma$ states of sulfur monoxide ». *J. Mol. Spectrosc.* 60, p. 332.

Coheur, P. F., P. F. Bernath, M. Carleer, R. Colin, O. L. Polyansky, N. F. Zobov, S. V. Shirin, R. J. Barber et J. Tennyson (2005). « A 3000 K laboratory emission spectrum of water ». *J. Chem. Phys.* 122, p. 074307.

Colin, R. (1968). « $B^1\Sigma^+$ - $X^3\Sigma^-$ band system of SO ». *Can. J. Phys.* 46, p. 1539.

Colin, R. et P. F. Bernath (2010). « Revised molecular constants and term values for the $X^2\Pi$ state of CH ». *J. Mol. Spectrosc.* 263, p. 120–122.

Cook, J. M., G. W. Hills et R. F. Curl (1977). « Microwave optical double-resonance spectrum of NH_2 .3. ^1H and ^{14}N hyperfine coupling-constants and spin rotation constants in X^2B_1 ». *J. Chem. Phys.* 67, p. 1450–1461.

Coudert, L. H., O. Pirali, M. Vervloet, R. Lanquetin et C. Camy-Peyret (2004). « The eight first vibrational states of the water molecule: measurements and analysis ». *J. Mol. Spectros.* 228, p. 471–498.

Coxon, J. A. (1980). « Optimum molecular-constants and term values for the $X^2\Pi$ ($v \leq 5$) and $A^2\Sigma^+$ ($v \leq 3$) states of OH ». *Can. J. Phys.* 58, p. 933–949.

Coxon, J. A., K. V. L. N. Sastry, J. A. Austin et D. H. Levy (1979). « Microwave-spectrum of the OH $X^2\Pi$ radical in the ground and vibrationnally-excited ($v \leq 6$) levels ». *Can. J. Phys.* 57, p. 619–634.

Crapsi, A., P. Caselli, M. C. Walmsley et M. Tafalla (2007). « Observing the gas temperature drop in the high-density nucleus of L 1544 ». *Astron. Astrophys.* 470, p. 221–230.

Dana, V., J. Y. Mandin, C. Camy-Peyret, J. M. Flaud, J. P. Chevillard, R. L. Hawkins et J. L. Delfau (1992). « Measurements of collisional linewidths in the ν_2 band of H_2O from Fourier-transformed flame spectra ». *Appl. Opt.* 31, p. 1928–1936.

Davidson, S. A., K. M. Evenson et J. M. Brown (2001). « A measurement of the rotational spectrum of the CH radical in the far-infrared ». *Astrophys. J.* 546, p. 330–337.

Davies, P. B., D. K. Russell, B. A. Thrush et H. E. Radford (1976). « Rotational and hyperfine parameters of $NH_2(X^2B_1)$ from LMR spectra ». *Chem. Phys. Lett.* 42, p. 35–38.

De Lucia, F. C., W. Gordy, P. Helminger et R. L. Cook (1972). « Submillimeter microwave-spectrum of $H_2^{16}O$ ». *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* 5, p. 487.

De Lucia, F. C., P. Helminger et W. H. Kirchhoff (1974). « Microwave Spectra of Molecules of Astrophysical Interest .V. Water Vapor ». *J. Phys. Chem. Ref. Data* 3, p. 211.

Dean, A. J. et R. K. Hanson (1989). « Development of a laser-absorption diagnostic for shock-tube studies of CH ». *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 42, p. 375–384.

Demtröder, W. (2005). *Molecular Physics*. Wiley-VCH.

DeNatale, P., L. Lorini, M. Inguscio, I. G. Nolt, J. H. Park, G. DiLonardo, L. Fusina, P. A. R. Ade et A. G. Murray (1997). « Accurate frequency measurements for H_2O and $^{16}O_3$ in the 119 cm^{-1} OH atmospheric window ». *Appl. Opt.* 36, p. 8526–8532.

Destombes, J. L., G. Journel, C. Marliere et F. Rohart (1975). « Microwave-spectrum of hydroxyl radical in $^2\Pi_{3/2}$ and $^2\Pi_{1/2}$ ». *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. B* 280, p. 809–811.

Destombes, J. L., B. Lemoine et C. Marliere-Demuynck (1979). « Microwave-spectrum of the hydroxyl radical in the $v = 1$ $^2\Pi_{3/2}$ state ». *Chem. Phys. Lett.* 60, p. 493–495.

Destombes, J. L. et C. Marlieres (1975). « Measurement of hyperfine splitting in OH radical by a radio-frequency microwave double-resonance method ». *Chem. Phys. Lett.* 34, p. 532–536.

Dixon, R. N., S. J. Irving et J. R. Nightingale (1991). « Transitions between states of high angular-momentum in the electronic-spectrum of NH_2 ». *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 87, p. 2121–2133.

Dousmanis, G. C., T. M. Sanders et C. H. Townes (1955). « Microwave spectra of the free radicals OH and OD ». *Phys. Rev.* 100, p. 1735–1755.

Endo, Y., H. Kanamori et E. Hirota (1987). « Submillimeter-wave spectroscopy of $a^1\Delta$ SO in excited vibrational-states produced by 193-nm photolysis of Cl_2SO ». *Chem. Phys. Lett.* 141, p. 129–132.

Esplin, M. P., R. B. Wattson, M. L. Hoke et L. S. Rothman (1998). « High-temperature spectrum of H_2O in the 720–1400 cm^{-1} region ». *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 60, p. 711–739.

Evenson, K. M., H. E. Radford et M. M. Moran (1971). « CH free radicals detected by infrared laser magnetic resonance ». *Appl. Phys. Lett.* 18, p. 426.

Evenson, K. M., J. S. Wells, L. M. Matarres et L. B. Elwell (1970). « Absolute frequency measurements of 28 µm and 78 µm CW water vapor laser lines ». *Appl. Phys. Lett.* 16, p. 159.

Farhoomand, J., G. A. Blake et H. M. Pickett (1985). « Direct measurement of the fundamental rotational transitions of the OH radical by laser sideband spectroscopy ». *Astrophys. J.* 291, p. L19–L22.

Fowler, A. (1918). « The presence in the solar spectrum of the water-vapour band lambda 3064 ». *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 94, p. 472–475.

FRENKEL, L., T. SULLIVAN, M. A. POLLACK et T. J. BRIDGES (1967). « Absolute frequency measurement of 118.6 µm water-vapor laser transition ». *Appl. Phys. Lett.* 11.11, p. 344.

FROSCH, R. A. et H. M. FOLEY (1952). « Magnetic Hyperfine Structure in Diatomic Molecules ». *Phys. Rev.* 88 (6), p. 1337–1349.

GENDRIESCH, R., F. LEWEN, G. WINNEWISSER et H. S. P. MÜLLER (2001). « Far-infrared laser-sideband measurements of the amidogen radical, NH_2, near 2 THz with microwave accuracy ». *J. Mol. Struct.* 599, p. 293–304.

GENDRIESCH, R., K. PEHL, T. GIESEN, G. WINNEWISSER et F. LEWEN (2003). « Terahertz spectroscopy of linear triatomic CCC: High precision laboratory measurement and analysis of the ro-vibrational bending transitions ». *Zeitschrift fur Naturforschung Sect. A-A J. Phys. Sciences* 58, p. 129–138.

GERIN, M., N. MARCELINO, N. BIVER, E. ROUEFF, L. H. COUDERT, M. ELKEURTI, D. C. LIS et D. BOCKELEE-MORVAN (2009). « Detection of $^{15}NH_2D$ in dense cores: a new tool for measuring the $^{14}N/^{15}N$ ratio in the cold ISM ». *Astron. Astrophys.* 498, p. L9–L12.

GOLDEN, S., T. WENTINK, R. HILLGER et M. W. P. STRANDBERG (1948). « Stark spectrum of H_2O ». *Phys. Rev.* 73, p. 92–93.

GOLUBIATNIKOV, G. Yu. (2005). « Shifting and broadening parameters of the water vapor 183 GHz line (3_{13}–2_{20}) by H_2O, O_2, N_2, CO_2, H_2, He, Ne, Ar, and Kr at room temperature ». *J. Mol. Spectrosc.* 230, p. 196–198.

GOLUBIATNIKOV, G. Yu., V. N. MARKOV, A. GUARNIERI et R. KNOECHEL (2006). « Hyperfine structure of $H_2^{16}O$ and $H_2^{18}O$ measured by Lamb-dip technique in the 180-560 GHz frequency range ». *J. Mol. Spectrosc.* 240, p. 251–254.

GORDY, W. et R. L. COOK (1984). *Microwave Molecular Spectra*. Wiley.

GOTTLIEB, C. A. et J. A. BALL (1973). « Interstellar sulfur monoxide ». *Astrophys. J.* 184, p. L59.

HANSEN, N., U. ANDRESEN, H. DREIZLER, J. U. GRABOW, H. MADER et F. TEMPS (1998). « Fourier transform microwave observation of SO ($X^3\Sigma$, $v = 0 - 2$) produced by 193 nm photodissociation of SO_2 in a pulsed supersonic jet expansion ». *Chem. Phys. Lett.* 289, p. 311.

HARDWICK, J. L. et G. C. WHIPPLE (1991). « Far infrared emission spectrum of the OH radical ». *J. Mol. Spectrosc.* 147, p. 267–273.

HARVARD, Smithsonian Center for Astrophysics (mai 2012). *Known Interstellar Molecules*. URL : `http://www.cfa.harvard.edu/mmw/mmwlab/ismmolecules_carbon.html`.

HEARD, D. E. et M. J. PILLING (2003). « Measurement of OH and HO_2 in the troposphere ». *Chem. Rev.* 103, p. 5163–5198.

HELMINGER, P., J. K. MESSER et F. C. DE LUCIA (1983). « Continuously tunable coherent spectroscopy for the 0.1–1.0 THz region ». *Appl. Phys. Lett.* 42, p. 309–310.

Herman, M., J. W. C. Johns et A. R. W. McKellar (1979). « High-resolution laser stark and infrared-radiofrequency double-resonance spectroscopy of H_2O at 6 µm ». *Can. J. Phys.* 57, p. 397–401.

Herzberg, G. (1950). *Molecular Spectra and Molecular Structure I: Spectra of Diatomic Molecules, Second Edition*. D. Van Nostrand Company, Inc.

Herzberg, G. et J. W. C. Johns (1969). « New spectra of CH molecule ». *Astrophys. J.* 158, p. 399.

Herzberg, G. et D. A. Ramsay (1952). « Absorption spectrum of free NH_2 radicals ». *J. Chem. Phys.* 20, p. 347.

Heurlinger, T. et E. Hulthén (1919). *Z. Wiss. Photogr. Photophys. Photochem.* 18, p. 241–248.

Hills, G. W. et J. M. Cook (1982). « Fine and hyperfine parameters for NH_2 in X^2B_1 (000) ». *J. Mol. Spectrosc.* 94, p. 456–460.

Hills, G. W., R. S. Lowe, J. M. Cook et R. F. Curl (1978). « Microwave optical double-resonance spectrum of NH_2 .4. Observation of an unusual rotational transition in X^2B_1 ». *J. Chem. Phys.* 68, p. 4073–4076.

Hirota, H. (1985). *High-Resolution Spectroscopy of Transient Molecules*. Springer-Verlag.

Horneman, V. M., R. Anttila, S. Alanko et J. Pietila (2005). « Transferring calibration from CO_2 laser lines to far infrared water lines with the aid of the ν_2 band of OCS and the ν_2, ν_1-ν_2, and ν_1+ν_2 bands of $^{13}CS_2$: Molecular constants of $^{13}CS_2$ ». *J. Mol. Spectrosc.* 234, p. 238–254.

Hougen, J. T., D. A. Jennings et K. M. Evenson (1978). « Far infrared laser magnetic resonance spectrum of CH ». *J. Mol. Spectrosc.* 72, p. 463–483.

Hudson, E. R., H. J. Lewandowski, B. C. Sawyer et J. Ye (2006). « Cold molecule spectroscopy for constraining the evolution of the fine structure constant ». *Phys. Rev. Lett.* 96.

Huiszoon, C. (1971). « High resolution spectrometer for shorter millimeter wavelength region ». *Rev. Sci. Instrum.* 42, p. 477–&.

Jackson, M., L. R. Zink, M. C. McCarthy, L. Perez et J. M. Brown (2008). « The far-infrared and microwave spectra of the CH radical in the $v = 1$ level of the $X^2\Pi$ state ». *J. Mol. Spectrosc.* 247, p. 128–139.

Johns, J. W. C (1985). « High-resolution far-infrared (20 – 350 cm^{-1}) spectra of several isotopic-species of H_2O ». *J. Opt. Soc. Am. B* 2, p. 1340–1354.

Kanamori, H., J. E. Butler, K. Kawaguchi, C. Yamada et E. Hirota (1985). « Infrared diode-laser kinetic spectroscopy of transient molecules produced by excimer laser photolysis – Application to the SO radical ». *J. Mol. Spectrosc.* 113, p. 262–268.

Kauppinen, J., K. Jolma et V. M. Horneman (1982). « New wavenumber calibration tables for H_2O, CO_2, and OCS lines between 500 cm^{-1} and 900 cm^{-1} ». *Appl. Opt.* 21, p. 3332–3336.

Kawaguchi, K., K. Matsumura, H. Kanamori et E. Hirota (1989). « Diode-laser spectroscopy of C_3 – the $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$, $2\nu_2 + \nu_3 - 2\nu_2$, et $2\nu_2 + \nu_3$ bands ». *J. Chem. Phys.* 91, p. 1953–1957.

Kawaguchi, K., C. Yamada, E. Hirota, J. M. Brown, J. Buttenshaw, C. R. Parent et T. J. Sears (1980). « The laser magnetic-resonance spectrum of the ν_2 band of NH_2 ». *J. Mol. Spectrosc.* 81, p. 60–72.

King, W. C. et W. Gordy (1954). « One-to-2 millimeter wave spectroscopy .4. Experimental methods and results for OCS, CH_3F, and H_2O ». *Phys. Rev.* 93, p. 407–412.

Klaus, T., S. P. Belov, A. H. Saleck, G. Winnewisser et E. Herbst (1994). « Rotational spectrum of SO in the terahertz region ». *J. Mol. Spectrosc.* 168, p. 235–247.

Klaus, T., A. H. Saleck, S. P. Belov, G. Winnewisser, Y. Hirahara, M. Hayashi, E. Kagi et K. Kawaguchi (1996). « Pure rotational spectra of SO: Rare isotopomers in the 80-GHz to 1.1-THz region ». *J. Mol. Spectrosc.* 180, p. 197.

Klisch, E., T. Klaus, S. P. Belov, A. Dolgner, R. Schieder, G. Winnewisser et E. Herbst (1996). « The rotational spectrum of SH and SD ». *Astrophys. J.* 473, p. 1118–1124.

Kolbe, W. F., W. D. Zollner et B. Leskovar (1981). « Microwave spectrometer for the detection of transient gaseous species ». *Rev. Sci. Instrum.* 52, p. 523–532.

Kukolich, S. G. (1969). « Measurement of molecular g values in H_2O and D_2O and hyperfine structure in H_2O ». *J. Chem. Phys.* 50, p. 3751.

Kuze, H. (1980). « Microwave-spectrum of water in the ν_2 excited vibrational-state ». *Astrophys. J.* 239, p. 1131–1133.

Lanquetin, R., L. H. Coudert et C. Camy-Peyret (2001). « High-lying rotational levels of water: An analysis of the energy levels of the five first vibrational states ». *J. Mol. Spectrosc.* 206, p. 83–103.

Lemoine, B., M. Bogey et J. L. Destombes (1985). « Laboratory measurement of the solar OH lines in the 10 µm region ». *Chem. Phys. Lett.* 117, p. 532–538.

Lev, B. L., E. R. Meyer, E. R. Hudson, B. C. Sawyer, J. L. Bohn et J. Ye (2006). « OH hyperfine ground state: From precision measurement to molecular qubits ». *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* 74.

Lichtenstein, M., V. E. Derr et J. J. Gallaghe (1966). « Millimeter wave rotational transitions and stark effect of water molecule ». *J. Mol. Spectrosc.* 20, p. 391.

Lis, D. C., A. Wootten, M. Gerin et E. Roueff (2010). « Nitrogen isotopic fractionation in interstellar ammonia ». *Astrophys. J.* 710, p. L49–L52.

Lodders, K. et B. Fegley (2002). « Atmospheric chemistry in giant planets, brown dwarfs, and low-mass dwarf stars - I. Carbon, nitrogen and oxygen ». *Icarus* 155, p. 393–424.

Lodyga, W., M. Kreglewski, P. Pracna et S. Urban (2007). « Advanced graphical software for assignments of transitions in rovibrational spectra ». *J. Mol. Spectrosc.* 243, p. 182–188.

Lovas, F. J. et R. D. Suenram (1989). « Microwave spectral tables .III. Hydrocarbons, CH to $C_{10}H_{10}$ ». *J. Phys. Chem. Ref. Data* 18, p. 1245–1524.

Lovas, F. J., R. D. Suenram, T. Ogata et S. Yamamoto (1992). « Microwave-spectra and electronic-dipole moments for low-J levels of interstellar radicals – SO, C_2S, C_3S, c-HC_3, CH_2CC, and c-C_3H_2 ». *Astrophys. J.* 399, p. 325.

Lubic, K. G. et T. Amano (1984). « Difference frequency spectroscopy of the fundamental-band of CH ($X^2\Pi$) ». *J. Chem. Phys.* 81, p. 1655–1660.

Maillard, J. P., J. Chauville et A. W. Mantz (1976). « High-resolution emission-spectrum of OH in an oxyacetylene flame from 3.7 to 0.9 µm ». *J. Mol. Spectrosc.* 63, p. 120–141.

Martin, E. V. (1932). « The band spectrum of sulphur monoxide ». *Phys. Rev.* 41, p. 167–193.

Marty, B., M. Chaussidon, R. C. Wiens, A. J. G. Jurewicz et D. S. Burnett (2011). « A ^{15}N-poor isotopic composition for the solar system as shown by genesis solar wind samples ». *Science* 332, p. 1533–1536.

Matsushima, F., H. Odashima, T. Iwasaki, S. Tsunekawa et K. Takagi (1995). « Frequency measurement of pure rotational transitions of H_2O from 0.5 to 5 THz ». *J. Mol. Struct.* P. 371–378.

Matsushima, F., N. Tomatsu, T. Nagai, Y. Moriwaki et K. Takagi (2006). « Frequency measurement of pure rotational transitions in the ν_2=1 state of H_2O ». *J. Mol. Spectrosc.* 235, p. 190–195.

McCarthy, M. C., S. Mohamed, J. M. Brown et P. Thaddeus (2006). « Detection of low-frequency lambda-doublet transitions of the free ^{12}CH and ^{13}CH radicals ». *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 103, p. 12263–12268.

McKellar, A. (1940). « Wave lengths of the CH band lines ». *Publ. Astron. Soc. Pac.* 52, p. 312–318.

McKellar, A. R. W., M. Vervloet, J. B. Burkholder et C. J. Howard (1990). « A combined analysis of the ν_1, ν_3, and $2\nu_2$ vibrational-states of the NH_2 radical using fourier-transform absorption and emission data ». *J. Mol. Spectrosc.* 142, p. 319–335.

Meerts, W. L., J. P. Bekooy et A. Dymanus (1979). « Vibrational effects in the hydroxyl radical by molecular-beam electric resonance spectroscopy ». *Mol. Phys.* 37, p. 425–439.

Meerts, W. L. et A. Dymanus (1974). « Hyperfine Lambda-doubling spectrum of sulfur hydride in $^2\Pi_{3/2}$ state ». *Ap. J.* 187, p. L45–L46.

— (1975). « Molecular-beam electric resonance study of hyperfine lambda-doubling spectrum of OH, OD, SH, and SD ». *Can. J. Phys.* 53, p. 2123–2141.

Mélen, F., N. Grevesse, A. J. Sauval, C. B. Farmer, R. H. Norton, H. Bredohl et I. Dubois (1989). « A new analysis of the vibration-rotation spectrum of CH from solar spectra ». *J. Mol. Spectrosc.* 134, p. 305–313.

Mélen, F., A. J. Sauval, N. Grevesse, C. B. Farmer, C. Servais, L. Delbouille et G. Roland (1995). « A new analysis of the OH radical spectrum from solar infrared observations ». *J. Mol. Spectrosc.* 174, p. 490–509.

Mikhailenko, S. N., V. G. Tyuterev, K. A. Keppler, B. P. Winnewisser, M. Winnewisser, G. Mellau, S. Klee et K. N. Rao (1997). « The $2\nu_2$ band of water: Analysis of new FTS measurements and high-K_a transitions and energy levels ». *J. Mol. Spectrosc.* 184, p. 330–349.

Mikhailenko, S. N. et al. (2002). « Water spectra in the region 4200–6250 cm^{-1}, extended analysis of $\nu_1+\nu_2$, $\nu_2+\nu_3$, and $3\nu_2$ bands and confirmation of highly excited states from flame spectra and from atmospheric long-path observations ». *J. Mol. Spectrosc.* 213, p. 91–121.

Morino, I. et K. Kawaguchi (1995). « Fourier-transform far-infrared spectroscopy of the SH radical ». *J. Mol. Spectrosc.* 170, p. 172–177.

— (1997). « Fourier transform far-infrared spectroscopy of the NH_2, NHD, and ND_2 radicals ». *J. Mol. Spectrosc.* 182, p. 428–438.

Morino, I., K. Takagi et K. Kawaguchi (2007). « Fourier transform emission spectroscopy of the $\Delta v = 1$ bands of the ^{18}OH radical ». *Mol. Phys.* 105, p. 841–848.

Müller, H. S. P., H. Klein, S. P. Belov, G. Winnewisser, I. Morino, K. M. T. Yamada et S. Saito (1999). « Terahertz spectroscopy of the amidogen radical, NH_2 ». *J. Mol. Spectrosc.* 195, p. 177–184.

Müller, H. S. P., S. Thorwirth, D. A. Roth et G. Winnewisser (2001). « The Cologne Database for Molecular Spectroscopy, CDMS ». *Astron. Astrophys.* 370, p. L49–L52.

Neufeld, D. A., E. Falgarone, M. Gerin, B. Godard, E. Herbst, G. Pineau des Forêts, A. I. Vasyunin, R. Güsten, H. Wiesemeyer et O. Ricken (2012). « Discovery of interstellar mercapto radicals (SH) with the GREAT instrument on SOFIA ». *Astron. Astrophys.* 542, p. L6.

Ozeki, H. et S. Saito (1998). « Far-infrared laser sideband spectroscopy of the NH_2 radical ». *J. Mol. Spectrosc.* 192, p. 183–190.

Paso, R. et V. M. Horneman (1995). « High-resolution rotational absorption-spectra of $H_2^{16}O$, $HD^{16}O$, and $D_2^{16}O$ between 110 and 500 cm^{-1} ». *J. Opt. Soc. Am. B* 12, p. 1813–1838.

Pearson, J. C. (1995). Thèse de doct. Duke University.

Pearson, J. C., T. Anderson, E. Herbst, F. C. De Lucia et P. Helminger (1991). « Millimeter-wave and submillimeter-wave spectrum of highly excited-states of water ». *Astrophys. J.* 379, p. L41–L43.

Persson, C. M. et al. (2010). « Nitrogen hydrides in interstellar gas Herschel/HIFI observations towards G10.6-0.4 (W31C) ». *Astron. Astrophys.* 521, p. L45.

Pickett, H. M. (1991). « The fitting and prediction of vibration-rotation spectra with spin interactions ». *J. Mol. Spectrosc.* 148, p. 371–377.

Pickett, H. M., J. C. Pearson et C. E. Miller (2005). « Use of Euler series to fit spectra with application to water ». *J. Mol. Spectrosc.* 233, p. 174–179.

Pickett, H. M., R. L. Poynter, E. A. Cohen, M. L. Delitsky, J. C. Pearson et H. S. P. Müller (1998). « Submillimeter, millimeter, and microwave spectral line catalog ». *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 60, p. 883–890.

Pollack, M. A., L. Frenkel et T. Sullivan (1968). « Absolute frequency measurement of 220 µm water vapor laser transition ». *Phys. Lett. A* A 26, p. 381.

Polyansky, O. L., J. R. Busler, B. J. Guo, K. Q. Zhang et P. F. Bernath (1996). « The emission spectrum of hot water in the region between 370 and 930 cm^{-1} ». *J. Mol. Spectrosc.* 176, p. 305–315.

Polyansky, O. L., J. Tennyson et P. F. Bernath (1997). « The spectrum of hot water: Rotational transitions and difference bands in the (020), (100), and (001) vibrational states ». *J. Mol. Spectrosc.* 186, p. 213–221.

Polyansky, O. L., N. F. Zobov, S. Viti, J. Tennyson, P. F. Bernath et L. Wallace (1997). « High-temperature rotational transitions of water in sunspot and laboratory spectra ». *J. Mol. Spectrosc.* 186, p. 422–447.

Powell, F. X. et D. R. Lide (1964). « Microwave spectrum of SO radical ». *J. Chem. Phys.* 41, p. 1413.

Poynter, R. L. et R. A. Beaudet (1968). « Prediction of several OH Lambda doubling transitions suitable for radio astronomy ». *Phys. Rev. Lett.* 21, p. 305.

Radford, H. E. (1961). « Microwave Zeeman effect of free hydroxyl radicals ». *Phys. Rev.* 122, p. 114.

— (1962). « Microwave Zeeman effect of free hydroxyl radicals – $^2\Pi_{1/2}$ levels ». *Phys. Rev.* 126, p. 1035.

— (1968). « Scanning microwave echo box spectrometer ». *Rev. Sci. Instrum.* 39, p. 1687.

Ram, R. S., P. F. Bernath, R. Engleman et J. W. Brault (1995). « Fourier-transform infrared-emission spectroscopy of SH ». *J. Mol. Spectrosc.* 172, p. 34–42.

Rydbeck, O. E. H., J. Ellder et W. M. Irvine (1973). « Radio detection of interstellar CH ». *Nature* 246, p. 466–468.

Rydbeck, O. E. H., E. Kollberg, A. Hjalmarson, A. Sume, J. Ellder et W. M. Irvine (1976). « Radio observations of interstellar CH – I ». *Astrophys. J., Suppl. Ser.* 31, p. 333–415.

Saito, S. (1970). « Microwave spectrum of SO radical in first electronically excited state, $^1\Delta$ ». *J. Chem. Phys.* 53, p. 2544.

Schleipen, J., J. J. Ter Meulen, L. Nemes et M. Vervloet (1992). « New vibronic states of NH_2 observed in ammonia photolysis ». *Chem. Phys. Lett.* 197, p. 165–170.

Steenbeckeliers, G. et J. Bellet (1971). « Microwave spectrum of molecules $H_2^{16}O$, $H_2^{17}O$ and $H_2^{18}O$ ». *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. B* 273, p. 471.

Swings, P., A. Mc Kellar et R. Minkowski (1943). « Cometary emission spectra in the visual region ». *Astrophys. J.* 98, p. 142–152.

Swings, P. et L. Rosenfeld (1937). « Considerations regarding interstellar molecules ». *Astrophys. J.* 86, p. 483–486.

Tennyson, J., N. F. Zobov, R. Williamson, O. L. Polyansky et P. F. Bernath (2001). « Experimental energy levels of the water molecule ». *J. Phys. Chem. Ref. Data* 30, p. 735–831.

Ter Meulen, J. J. et A. Dymanus (1972). « Beam-Maser measurements of ground-state transition frequencies of OH ». *Astrophys. J.* 172, p. L21.

Ter Meulen, J. J., W. L. Meerts, G. W. M Vanmierlo et A. Dymanus (1976). « Observations of population inversion between Lambda-doublet states of OH ». *Phys. Rev. Lett.* 36, p. 1031–1034.

Thissen, T., H. Spiecker et P. Andresen (2000). « The microwave spectrum of the OH $X^2\Pi$ radical in its first vibrationally excited ($v = 1$) ». *J. Mol. Spectrosc.* 200, p. 277–279.

Tiemann, E. (1974). « Isotope dependence of rotational constant of sulfur monoxide in $^3\Sigma$-ground state ». *J. Mol. Spectrosc.* 51, p. 316.

— (1982). « Isotope shifts of the molecular-parameters in the $X^3\Sigma^-$ state of sulfur monoxide ». *J. Mol. Spectrosc.* 91, p. 60.

Tonooka, M., S. Yamamoto, K. Kobayashi et S. Saito (1997). « The microwave spectrum of the NH_2 radical: The hyperfine structure of the $^2B_1$ ground electronic state ». *J. Chem. Phys.* 106, p. 2563–2568.

Toth, R. A. (1993[a]). « $\nu_1 - \nu_2$, $\nu_3 - \nu_2$, ν_1, and ν_3 bands of $H_2^{16}O$ – Line positions and strengths ». *J. Opt. Soc. Am. B* 10, p. 2006–2030.

— (1993[b]). « $2\nu_2 - \nu_2$ and $2\nu_2$ bands of $H_2^{16}O$, $H_2^{17}O$, and $H_2^{18}O$ – Line positions and strengths ». *J. Opt. Soc. Am. B* 10, p. 1526–1544.

— (1998). « Water vapor measurements between 590 and 2582 cm^{-1}: Line positions and strengths ». *J. Mol. Spectrosc.* 190, p. 379–396.

— (1999). « Analysis of line positions and strengths of $H_2^{16}O$ ground and hot bands connecting to interacting upper states: (020), (100), and (001) ». *J. Mol. Spectrosc.* 194, p. 28–42.

Turner, B. E. et B. Zuckerma (1974). « Microwave detection of interstellar CH ». *Astrophys. J.* 187, p. L59–L62.

Ubachs, W., G. Meyer, J. J. ter Meulen et A. Dymanus (1986). « Hyperfine-structure and lifetime of the $C^2\Sigma^+$, $v = 0$ state of CH ». *J. Chem. Phys.* 84, p. 3032–3041.

Ubachs, W., W. M. Van Herpen, J. J. ter Meulen et A. Dymanus (1986). « Hyperfine-structure and Λ-doubling in the $A^2\Delta$ state of CH – Observation of an internal hyperfine perturbation ». *J. Chem. Phys.* 84, p. 6575–6580.

Van Dishoeck, E. F., D. J. Jansen, P. Schilke et T. G. Phillips (1993). « Detection of the interstellar NH_2 radical ». *Astrophys. J.* 416, p. L83–L86.

Varberg, T. D. et K. M. Evenson (1993). « The rotational spectrum of OH in the $v = 0 - 3$ levels of its ground state ». *J. Mol. Spectrosc.* 157, p. 55–67.

Vervloet, M. et M. F. Merienne-Lafore (1978). « Molecular-constants for 010 level of X^2B_1 ground-state of NH_2 ». *Chem. Phys. Lett.* 57, p. 5–7.

Visscher, C., K. Lodders et Jr. Bruce Fegley (2006). « Atmospheric chemistry in giant planets, brown dwarfs, and low-mass dwarf stars. II. Sulfur and phosphorus ». *Astrophys. J.* 648, p. 1181–1195.

Wampfler, S. F. et al. (2011). « First hyperfine resolved far-infrared OH spectrum from a star-forming region ». *Astron. Astrophys.* 531, p. L16.

Weinreb, S., A. H. Barrett, J. C. Henry et M. L. Meeks (1963). « Radio observation of OH in interstellar medium ». *Nature* 200, p. 829.

Winkel, R. J. et S. P. Davis (1984). « Lambda-doubling in the infrared-spectrum of SH ». *Can. J. Phys.* 62, p. 1420–1425.

Winnewisser, M., W. Gordy, K. V. L. N. Sastry et R. L. Cook (1964). « Millimeter wave spectroscopy of unstable molecular species .II. Sulfur monoxide ». *J. Chem. Phys.* 41, p. 1687.

Winton, R. S. (1972). Thèse de doct. Duke University.

Yamamura, I., K. Kawaguchi et S. T. Ridgway (2000). « Identification of SH $\Delta v = 1$ ro-vibrational lines in R Andromedae ». *Astrophys. J.* 528, p. L33–L36.

Yu, S. et al. (2010). « Submillimeter-wave and far-infrared spectroscopy of high-J transitions of the ground and $\nu_2 = 1$ states of ammonia ». *J. Chem. Phys.* 133, p. 174317–174331.

Zahnle, K., M. S. Marley, R. S. Freedman, K. Lodders et J. J. Fortney (2009). « Atmospheric sulfur photochemistry on hot Jupiters ». *Astrophys. J.* 701, p. L20–L24.

Ziurys, L. M. et B. E. Turner (1985). « Detection of interstellar rotationally excited CH ». *Astrophys. J.* 292, p. L25–L29.

Zobov, N. F., O. L. Polyansky, J. Tennyson, J. A. Lotoski, P. Colarusso, K. Q. Zhang et P. F. Bernath (1999). « Hot bands of water up to $6\nu_2 - 5\nu_2$ in the 933-2500 cm^{-1} region ». *J. Mol. Spectrosc.* 193, p. 118–136.

Zobov, N. F., O. L. Polyansky, J. Tennyson, S. V. Shirin, R. Nassar, T. Hirao, T. Imajo, P. F. Bernath et L. Wallace (2000). « Using laboratory spectroscopy to identify lines in the K- and L-band spectrum of water in a sunspot ». *Astrophys. J.* 530, p. 994–998.

Zobov, N. F., S. V. Shirin, R. I. Ovsyannikov, O. L. Polyansky, S. N. Yurchenko, R. J. Barber, J. Tennyson, R. J. Hargreaves et P. F. Bernath (2011). « Analysis of high temperature ammonia spectra from 780 to 2100 cm^{-1} ». *J. Mol. Spectrosc.* 269, p. 104–108.

Zobov, N. F., S. V. Shirin, O. L. Polyansky, R. J. Barber, J. Tennyson, P.-F. Coheur, P. F. Bernath, M. Carleer et R. Colin (2006). « Spectrum

of hot water in the 2000-4750 cm^{-1} frequency range ». *J. Mol. Spectrosc.* 237, p. 115–122.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a porté sur le développement et l'utilisation de dispositifs expérimentaux basés sur la spectroscopie TF et dédiés à l'étude de molécules d'intérêt astrophysique sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL.

L'analyse des bandes vibrationnelles de quelques molécules dérivées du naphtalène a montré que l'IRL est une gamme spectrale où l'on peut distinguer des signatures propres entre des molécules d'une même famille. Les résultats obtenus permettent d'envisager des études à plus haute résolution pour sonder la structure rotationnelle, étape nécessaire à une identification dans le milieu interstellaire. Nous avons également étudié la spectroscopie rotationnelle d'espèces transitoires produites ou excitées par décharge. Nous avons mis en place les premiers dispositifs de décharge pour la spectroscopie d'absorption sur une ligne exploitant l'émission synchrotron infrarouge, ce qui a permis d'enregistrer les spectres TF à haute résolution d'un certain nombre de radicaux et ainsi de compléter la liste des niveaux d'énergie répertoriés de ces espèces.

Perspectives

Les résultats présentés dans ce manuscrit permettent d'envisager de nombreuses perspectives. D'une part, de nombreux résultats obtenus au cours de cette thèse n'ont pas pu être complètement analysés à ce jour. Les spectres ro-vibrationnels de l'acrylonitrile et du propionitrile, enregistrés dans la cellule d'absorption dédiée aux molécules stables, les spectres d'émission de HCN et des isotopes de H_2O (D_2O et HDO) ainsi que les spectres d'absorption de plusieurs radicaux (CN, NH, ND, OD, NHD, ND_2) seront analysés prochainement.

D'un point de vue instrumental, l'ensemble des dispositifs expérimentaux que nous avons présentés sont dorénavant ouverts à la communauté spectroscopique. Par exemple, concernant l'étude de molécules transitoires, nous avons collaboré avec D. Tokaryk (*University of New Brunswick*, Canada) et L. Margulès (PhLAM, Lille) pour l'étude de C_3 et de $^{15}NH_2$ respectivement. A. Azzam et J. Tennyson (*University College of London*, Grande Bretagne) ont enregistré un spectre d'émission dans l'IRL de la molécule H_2S, et plus récemment P. Kutzer et T. Giesen (*Universitat zu Kassel*, Allemagne) ont reçu du temps de faisceau pour l'étude de l'espèce instable HSOH. Une nouvelle cellule dédiée à l'étude d'espèces transitoires est actuellement en cours de développement et devrait permettre d'étudier des ions par TF dans l'IRL.

En ce qui concerne la spectroscopie de molécule lourdes, nous envisageons d'étudier d'autres dérivés du naphtalène, à plus faible pression de vapeur saturante que ceux observés au cours de ce travail, grâce à la future cellule à recondensation actuellement en cours de développement. Nous souhaitons également poursuivre nos étude à plus haute résolution afin d'observer la structure rotationnnelle de dérivés de PAHs.