

**THÈSE DE DOCTORAT
UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité : Physique

École doctorale : « La Physique de la Particule à la Matière Condensée »

réalisée

**au Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes
Atmosphériques**

présentée par

SIRONNEAU Vincent

pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse

**Spectroscopie de molécules d'intérêt
atmosphérique : HONO et CH₃ONO
Étude du mouvement de rotation
interne dans CH₃ONO**

Soutenue le 18 octobre 2011 devant le jury composé de :

M.	Vincent Boudon	Rapporteur
M.	Robert Georges	Rapporteur
M ^{me}	Nelly Lacome	Examinatrice
M ^{me}	Thérèse Huet	Examinatrice
M ^{me}	Pascale Roy	Examinatrice
M.	Michel Herman	Invité
M ^{me}	Pascale Chelin	Invitée
M ^{me}	Isabelle Kleiner	Directrice de thèse

Remerciements

Je souhaite remercier tous ceux qui, d'une façon ou d'une autre, m'ont soutenu et aidé pour mener à bien ce travail de thèse ainsi que les différentes personnes qui m'ont accueilli et entouré.

Je souhaite tout d'abord remercier l'école doctorale P2MC (La Physique de la Particule à la Matière Condensée) qui m'a accompagné durant ces trois années de thèse et permis d'assister à des écoles d'été, des séminaires et des cours à travers leur participation dans leur organisation ou plus simplement pour les aides financières qu'ils ont eu la gentillesse de m'allouer.

Ce travail de thèse a été effectué au LISA, Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques, à ce titre je voudrais remercier les directeurs Monsieur Jean-Marie Flaud et son successeur Monsieur Gilles Bergametti de m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire et de m'avoir donné la possibilité de participer aux congrès nationaux et internationaux de spectroscopie moléculaire.

Ma profonde gratitude va à Madame Isabelle Kleiner et Madame Pascale Chelin, mes directrices de thèse qui m'ont permis de mener à bien ce travail dans les meilleures conditions. Grâce à leurs compétences, leurs conseils et leurs critiques, j'ai eu la chance de pouvoir développer mes connaissances en spectroscopie moléculaire et de découvrir cette grande communauté. Un grand merci également pour leur soutien et encouragement qu'elles m'ont apportés pendant ces trois années et plus particulièrement lors des différentes présentations que j'ai eu l'opportunité de faire durant cette thèse. Merci pour la confiance que vous m'avez accordée.

Mes sincères remerciements à Monsieur Johannes Orphal pour ses conseils et pour m'avoir initié à la spectroscopie moléculaire lors de mon stage de fin de master. Discipline à laquelle j'ai pris goût lors de ce travail de thèse et que j'espère poursuivre dans le futur.

Je suis aussi très reconnaissant à Vincent Boudon et Robert Georges d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse ainsi qu'à Nelly Lacome, Thérèse Huet, Pascale Roy et Michel Herman d'avoir bien voulu juger ce travail.

Un grand merci aussi à Jean-Claude Guillemin pour la synthèse du nitrite de méthyle, à Fridolin Kwabia Tchana, Olivier Pirali, Pascale Roy et Laurent Manceron

pour les spectres enregistrés dans le domaine infrarouge au LISA et ceux enregistrés sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL. Je remercie aussi Laurent Margulès et Roman Motiyenko du laboratoire PhLAM de Lille pour avoir accepté d'enregistrer les spectres micro-ondes du nitrite de méthyle et de m'avoir permis de participer à ces mesures.

Je remercie aussi très chaleureusement toute l'équipe SpecAt du LISA de m'avoir accueilli et soutenu durant ce travail ainsi que pour toutes les discussions scientifiques et humaines que j'ai pu partager avec eux.

Table des matières

Table des matières	i
1 Introduction	1
2 Intérêts des molécules étudiées et travaux antérieurs	9
2.1 Intérêt atmosphérique	9
2.2 Dynamique moléculaire	15
2.3 Spectroscopie	17
3 Rappels théoriques	21
3.1 Hamiltonien général	21
3.2 Approximation de Born-Oppenheimer	22
3.3 Hamiltonien d'une molécule polyatomique semi-rigide	23
3.3.1 Conditions d'Eckart	23
3.3.2 Coordonnées normales	24
3.3.3 Hamiltonien d'une molécule polyatomique non linéaire	25
3.3.4 Résolution de l'équation aux valeurs propres de H_{vr}	28
3.3.5 Intensité des raies d'absorption	36
3.3.6 Règles de sélection	39
3.4 Mouvement de grande amplitude, rotation interne d'un groupe méthyle	40
3.4.1 Introduction	40
3.4.2 Structure des niveaux de torsion	44
3.4.3 Structure des niveaux de torsion-vibration	45
3.4.4 Choix des coordonnées	47
3.4.5 Energie cinétique	48
3.4.6 Energie potentielle	50
3.4.7 Hamiltonien de vibration-rotation-torsion	52
3.4.8 Séparation de la vibration du mouvement de rotation-torsion	53
3.4.9 Hamiltonien de rotation-torsion	54
3.4.10 Propriétés de symétrie	68

3.4.11 Règles de sélection	76
3.4.12 Intensités des raies en présence d'un rotateur interne	78
4 Programmes utilisés	81
4.1 Introduction	81
4.2 Programmes pour une molécule asymétrique semi-rigide	82
4.3 Programmes pour la rotation interne d'un groupe C_{3v}	83
4.3.1 Le code XIAM	83
4.3.2 Le code BELGI- C_s	84
5 Acide nitreux HONO	87
5.1 Introduction	87
5.2 Détails expérimentaux	89
5.3 Intensités	90
5.3.1 Intensités relatives	90
5.3.2 Intensités absolues	92
5.4 Différence d'énergie entre les niveaux fondamentaux des deux isomères	94
5.5 Discussion	97
5.6 Conclusions	102
6 Nitrite de méthyle CH_3ONO	103
6.1 Synthèse du nitrite de méthyle	104
6.2 Les deux premiers états de torsion du <i>cis</i> - CH_3ONO	105
6.2.1 Spectre micro-onde	106
6.2.2 Spectre infrarouge lointain	109
6.2.3 Ajustement global	115
6.2.4 Discussion	118
6.3 État fondamental de l'isomère <i>trans</i> - CH_3ONO , analyse préliminaire	122
6.4 Spectre infrarouge moyen : bandes ν_8 et ν_9 du <i>cis</i> - CH_3ONO	125
6.4.1 Détails expérimentaux	127
6.4.2 Bande ν_8 du <i>cis</i> - CH_3ONO	127
6.4.3 Bande ν_9 du <i>cis</i> - CH_3ONO	131
6.4.4 Conclusions	134
7 Conclusions	139
Appendices	145
A Éléments de matrice associés à H_{dist} et H_{int} dans le système RAM	147
A.1 Éléments de matrice de H_{dist}	147
A.2 Éléments de matrice de H_{int}	149
B Effets des opérateurs du groupe G_6	153

B.1	Sur les angles d'Euler et l'angle de torsion α	153
B.2	Sur les déplacements vibrationnels pour la molécule CH ₃ ONO	153
C	Exemples de fréquences observées et calculées pour $v_t = 0$ et 1	155
D	Fréquences observées et calculées pour l'isomère <i>trans</i>-CH₃ONO	161
E	Figures des résidus en fonction du nombre quantique J	165
	Bibliographie	169

Chapitre 1

Introduction

La spectroscopie permet non seulement d'obtenir des renseignements sur le système étudié (atome, molécule...), mais aussi de déduire des informations cruciales sur les milieux dans lesquels les atomes ou les molécules étudiés sont présents (atmosphères planétaires, milieu interstellaire...). La spectroscopie atomique ou moléculaire exploite le fait que ces différents systèmes possèdent des niveaux d'énergie discrets qui leur sont propres et que l'absorption ou l'émission du rayonnement électromagnétique ne peut se produire que pour des fréquences qui, elles aussi, leur sont propres. L'ensemble des transitions observées entre les niveaux d'énergie forment alors le spectre du système étudié et constitue une « empreinte digitale » caractéristique de cette espèce. La spectroscopie sert souvent de base pour différents types de travaux. Notamment, elle joue un rôle essentiel dans la détection à distance d'espèces atmosphériques ou interstellaires. Une fois la présence de diverses molécules prouvée, il s'agit ensuite de « remonter » au profil d'abondance de ces espèces, ce qui ne peut être effectué que par la mesure précise des intensités des raies et la connaissance des profils de raies. Les modèles d'astrochimie ou de chimie atmosphérique étudient ensuite les réactions chimiques possibles et tentent de restituer, dans les quantités ainsi contraintes, les espèces détectées, menant à une compréhension des mécanismes de formation et de destruction de ces espèces au sein de leur milieu respectif et donc, in fine, à des informations sur le fonctionnement même de ces différents milieux.

Ceci est rendu possible en grande partie grâce aux études de spectroscopie en laboratoire effectuées en amont. L'analyse des positions, intensités et profils de raies fournit au préalable les paramètres nécessaires à toute identification et quantification des espèces moléculaires dans les différents milieux. Cependant l'enregistrement des spectres seul ne suffit pas, car généralement, nous ne pouvons pas observer au laboratoire les spectres dans toutes les conditions des milieux étudiés. Il faut donc développer des modèles théoriques, qui diffèrent selon les caractéristiques des systèmes étudiés (symétrie, mouvements possibles...), afin de reproduire les spectres observés

au laboratoire, et d'en extraire les paramètres spectroscopiques (positions, intensités et profils de raies). Ces paramètres spectroscopiques permettent à leur tour de prédire des spectres en absorption et en émission, pour toutes les conditions de température et de pression désirées, et ils sont compilés dans différentes bases de données pour les atmosphéristes ou pour les astronomes.

Mon travail de thèse rentre dans le cadre des activités du groupe SpectAt au LISA qui est largement impliqué dans toutes les étapes décrites ci-dessus, c'est à dire l'enregistrement de spectres de laboratoire, le développement de modèles théoriques et de logiciels adaptés à la description des niveaux d'énergie et des transitions, l'analyse spectrale et enfin l'interprétation de spectres satellitaires de l'atmosphère terrestre. Les travaux de notre groupe servent aussi de support à l'analyse de spectres planétaires dans le domaine infrarouge des atmosphères de Jupiter, Saturne et Titan ou encore pour l'analyse des spectres micro-ondes et sub-millimétriques de molécules du milieu interstellaire. Les molécules étudiées jusqu'à présent sont très diverses (O_3 , H_2O , $HCCOH$, H_2CO , HNO_3 , CH_3CN , PH_3 , NH_3 , CH_3CHO , CH_3COOH ...).

La spectroscopie moléculaire est souvent divisée en plusieurs domaines relatifs aux fréquences (ou énergies) du spectre électromagnétique correspondant à des mouvements moléculaires différents. Par exemple, le domaine micro-onde ou millimétrique (1–450 GHz) correspond à l'étude des mouvements de basses énergies, comme la rotation pure d'une molécule. Les données ainsi acquises sont utilisées pour déterminer les paramètres de l'état fondamental de la molécule. Ce domaine spectral est beaucoup utilisé pour détecter, dans le milieu interstellaire froid, des molécules dont la taille varie entre 2 et une dizaine d'atomes. Le domaine infrarouge lointain ($10\text{--}400\text{ cm}^{-1}$), moins accessible dans le passé à cause de l'intensité relativement faible des sources disponibles, est maintenant plus ouvert à l'observation des bandes correspondant aux modes de vibration de basses énergies, comme les mouvements de torsion et de plissement dans les molécules considérées. Le domaine infrarouge, qui contient les bandes de vibration fondamentales, ainsi que harmoniques et combinaison de bandes, est beaucoup utilisé pour la détection atmosphérique des espèces concernées. Enfin, à plus hautes énergies, les domaines visible et ultraviolet, qui correspondent généralement aux transitions entre états électroniques, est également largement impliqué dans la détection d'espèces astrophysiques et atmosphériques.

Dans cette thèse, nous n'abordons que des problèmes relatifs aux domaines micro-onde, millimétrique et infrarouge.

Outre son impact sur la compréhension des atmosphères planétaires et du milieu interstellaire, les paramètres déduits par la spectroscopie moléculaire sont aussi souvent utilisés comme points de validation ou de calibration de la structure et des

propriétés intrinsèques des molécules et comparés aux résultats issus de calculs de chimie quantique. A travers les études des spectres à haute résolution, des informations utiles aux théoriciens peuvent être fournies comme les valeurs des moments d'inertie, les énergies de vibration, les barrières de potentiel, les moments dipolaires et quadrupolaires électriques, . . . Enfin la spectroscopie sert aussi de support pour des études de dynamique sur des phénomènes tels que l'isomérisation ou la redistribution intramoléculaire de l'énergie (IVR).

Au cours de ma thèse, j'ai étudié la molécule d'acide nitreux, HONO (et son isotope DONO), ainsi que la molécule de nitrite de méthyle, CH₃ONO. Ces deux molécules partagent un certain nombre de points communs : elles ont un intérêt pour la chimie atmosphérique et elles possèdent toutes deux un isomère *cis* et un isomère *trans*, et à ce titre ont fait l'objet de plusieurs travaux de dynamique moléculaire. Ces deux molécules sont en outre des espèces relativement réactives, de courte durée de vie dans l'atmosphère terrestre, et leur photolyse produit des radicaux importants pour la chimie atmosphérique, comme OH et NO. Pour les expériences de spectroscopie en laboratoire, HONO et CH₃ONO doivent être produites ou synthétisées de préférence juste avant d'enregistrer les spectres. Ces synthèses sont relativement aisées pour un chimiste mais il est nécessaire d'obtenir des échantillons de grande qualité sinon les impuretés présentes risquent d'absorber dans le domaine spectral considéré et de gêner l'extraction des informations relatives aux espèces étudiées.

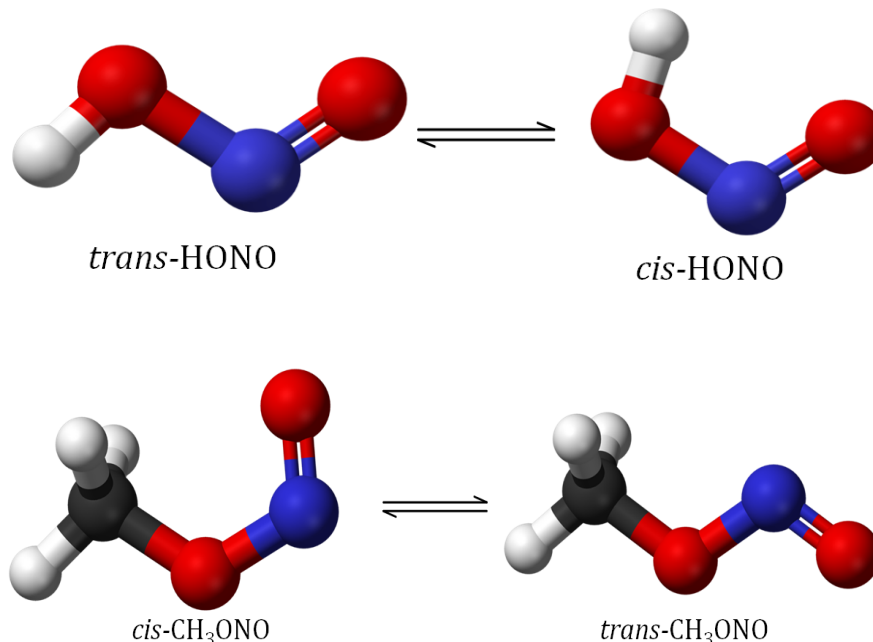


FIGURE 1.1: Molécules de *trans* et *cis*-HONO et de *trans* et *cis*-CH₃ONO.

Pour les molécules HONO et DONO, nous nous sommes intéressés à établir le

plus précisément possible la différence d'énergie entre les isomères *cis* et *trans*, en mesurant les intensités relatives dans le domaine infrarouge lointain et en les calibrant par les valeurs du moment dipolaire électrique permanent mesuré par spectroscopie Stark. Pour l'acide nitreux qui est une molécule semi-rigide, la modélisation théorique qui permet de reproduire les spectres est basée sur un hamiltonien de type « Watson », utilisé traditionnellement pour ce type de molécules. La situation est très différente pour la molécule de nitrite de méthyle CH_3ONO . En effet, une grande différence entre ces deux molécules est la substitution de l'atome d'hydrogène de l'acide nitreux par un groupe méthyle dans la molécule de nitrite de méthyle. Cette différence va entraîner de grands changements dans l'approche théorique entre les deux molécules, et va aussi avoir un impact significatif dans les spectres du nitrite de méthyle. En effet, le mouvement de rotation interne d'un groupe CH_3 relativement au reste de la molécule est un mouvement de grande amplitude qui ne peut être traité par les méthodes théoriques habituellement utilisées pour les molécules rigides ou semi-rigides. La présence d'une barrière de potentiel finie entravant le mouvement de rotation interne est responsable d'un dédoublement des niveaux d'énergie par effet tunnel, qui va entraîner à son tour un dédoublement des raies dans le spectre, augmentant ainsi la densité spectrale. Outre le mouvement de rotation interne (appelé aussi torsion), la molécule CH_3ONO possède d'autres modes de vibration de faible amplitude à basses fréquences qui peuvent interagir avec le mode de torsion et compliquer l'analyse des spectres pour cette molécule. La figure (1.2) montre une courbe de potentiel en fonction de la coordonnée de torsion du groupe CH_3 (qui comme montré plus loin possède trois minima entre 0 et 360°) et de la coordonnée de torsion NO (qui détermine les configurations *cis* et *trans*).

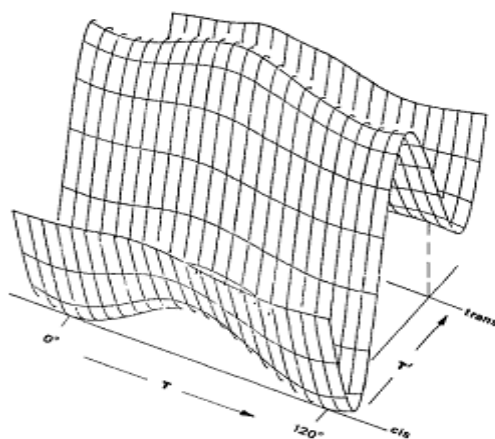


FIGURE 1.2: Courbe d'énergie potentielle en fonction de la coordonnée τ (torsion du groupe CH_3) et de la coordonnée τ' (torsion du groupe NO), d'après Ha et al. [1].

L'étude des mouvements de grande amplitude, comme la rotation interne est

également l'un des thèmes de recherche au LISA. Dans le cas de la molécule de nitrite de méthyle, on se trouve dans une situation un peu particulière du fait de l'existence des deux isomères, *cis* et *trans*, pour lesquels les barrières empêchant la rotation interne possèdent des valeurs très différentes. L'isomère *cis* possède en effet une barrière de rotation interne de 734 cm^{-1} [2] (qui apparaît sur le devant de la figure 1.2), tandis que l'isomère *trans* possède une barrière de 10 cm^{-1} [3], (cachée à l'arrière de cette figure). L'origine même de la hauteur des barrières de rotation interne est un problème assez complexe à étudier du point de vue de la structure électronique et nucléaire. Les calculs *ab initio* expliquent la faible valeur de la barrière du *trans*-CH₃ONO par une stabilisation de la forme éclipsée de cet isomère (voir figure 1.3) due à l'interaction entre la liaison C-H située dans le plan et la paire d'électrons non appariée de l'azote. Cette interaction rend la forme éclipsée presque aussi stable que la forme croisée du *trans*-CH₃ONO d'après ces calculs, et explique pourquoi la barrière de rotation interne qui est la différence entre les énergies de la forme éclipsée et de la forme croisée n'est donc pas très élevée pour l'isomère *trans*-CH₃ONO [4, 5]. Dans le cas de l'isomère *cis*, la forme la plus stable (la forme croisée, figure 1.4) est par contre stabilisée par un effet dit de «hyperconjugaison» qui implique les liaisons C-H hors plan du groupe méthyle et le fragment CONO.

trans-nitrite de méthyle

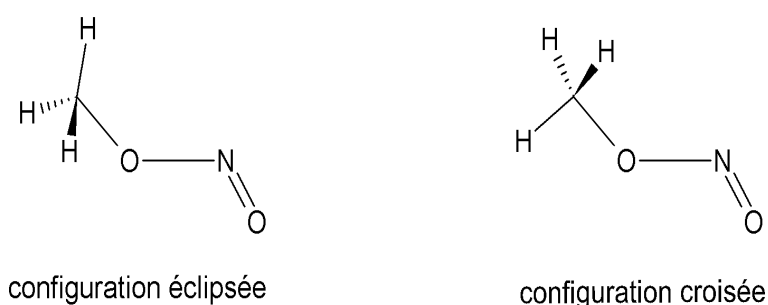


FIGURE 1.3: La configuration croisée correspond aux minima du potentiel alors que la configuration éclipsée est un peu moins stable et correspond aux maxima de ce potentiel pour le calcul HF-SCF [4, 5]. Notons toutefois pour être complet que la situation est inversée lors d'un calcul effectué avec la méthode MP2 6-311G^{**} [5].

Il faut par ailleurs noter que la situation rencontrée avec la molécule CH₃ONO (un isomère *cis* et un isomère *trans* avec des barrières de rotation interne d'un groupe CH₃ très différentes) n'est pas unique, mais les études spectroscopiques s'y rapportant représentent encore un défi tant au niveau expérimental que théorique. La molécule de formiate de méthyle HCOOCH₃ possède également deux isomères *cis* et *trans* (voir figure 1.5). La hauteur de la barrière d'isomérisation est de 60 kJ/mol (soit 5016 cm^{-1}). L'isomère *cis*, le plus stable, possède une barrière de rotation interne

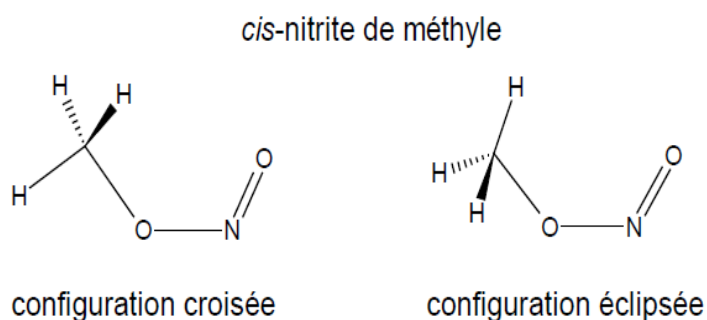


FIGURE 1.4: La configuration croisée correspond aux minima du potentiel de rotation interne du groupe CH_3 , alors que la configuration éclipsée est moins stable et correspond aux maxima de ce potentiel.

de 371 cm^{-1} [6] tandis que l'isomère *trans* situé à une énergie de 2090 cm^{-1} plus haut présente une barrière très basse 15 cm^{-1} [7]. L'isomère *trans* n'a été observé en phase gazeuse que très récemment en laboratoire par spectroscopie micro-onde, et cette étude a permis une possible détection dans le milieu interstellaire.

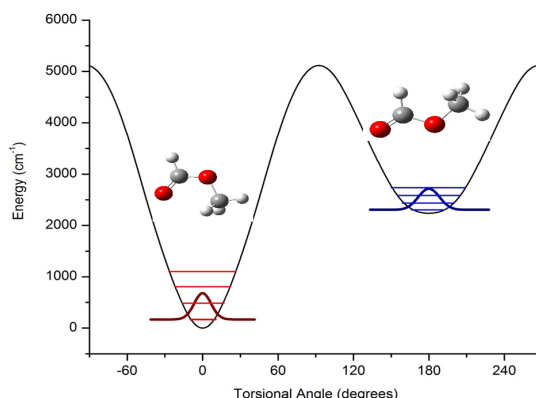


FIGURE 1.5: Potentiel d'isomérisation de la molécule de formiate de méthyle $HCOOCH_3$ d'après la référence [7].

Un autre exemple est la molécule de N-méthyle formamide CH_3NHCHO qui possède également un isomère *cis* et un isomère *trans*. Dans le cas de cette molécule, d'intérêt prébiotique, les appellations *cis* ou *trans* diffèrent suivant les auteurs (dans la figure 1.6 la convention de Fantoni *et al.* a été adoptée [8]). L'isomère *cis* est le plus stable d'environ 466 cm^{-1} par rapport à l'isomère *trans*. La barrière de rotation interne de l'isomère *cis* est de 54 cm^{-1} tandis que celle de l'isomère *trans* est de 301 cm^{-1} [9].

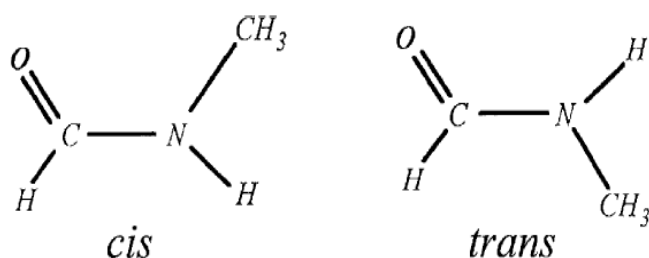


FIGURE 1.6: *Isomères cis et trans de la molécule de N-méthyle formamide d'après Fantoni et al. [8].*

Les études sur ce sujet sont donc encore assez pionnières et c'est pourquoi nous nous y sommes intéressés.

Les différents chapitres de ma thèse sont organisés de la manière suivante. Dans le chapitre 2, les deux molécules étudiées, HONO et CH₃ONO, sont présentées avec leurs intérêts pour la chimie de l'atmosphère et pour les études de dynamique. Les travaux antérieurs sont aussi résumés. Dans les chapitres 3 et 4, les différents modèles théoriques et les codes informatiques utilisés dans ce travail sont décrits. Une fois les aspects théoriques décrits pour les deux molécules, les résultats obtenus sur l'acide nitreux, HONO et son isotope DONO, sont présentés dans le chapitre 5, dans lequel la mesure des intensités relatives et le calcul des intensités absolues des transitions de rotation pure sont détaillés. La détermination de la différence d'énergie entre les niveaux fondamentaux des deux isomères est ensuite déduite de ces premiers résultats. Dans le chapitre 6, consacré à la molécule de nitrite de méthyle, CH₃ONO, l'analyse des deux états de torsion les plus bas de l'état fondamental de l'isomère *cis* est exposée, suivie de résultats préliminaires sur l'état fondamental de l'isomère *trans*. En vue de fournir des données pour une éventuelle détection atmosphérique de cette molécule, deux bandes de vibrations (les bandes ν_8 et ν_9 vers 841 et 628 cm⁻¹ respectivement) pour l'isomère *cis* ont été étudiées et les résultats correspondants sont rapportés dans la suite de ce chapitre 6. Enfin le chapitre 7 rassemble les conclusions de notre travail de thèse et les perspectives qu'ouvre celle-ci.

Chapitre 2

Intérêts des molécules étudiées et travaux antérieurs

2.1 Intérêt atmosphérique

Molécule HONO

L'acide nitreux a été observé pour la première fois dans l'atmosphère par Perner et Platt en 1979 [10]. Depuis sa détection, beaucoup de travaux se sont succédés pour étudier cette molécule et en particulier pour élucider les phénomènes menant à sa formation, sa destruction et son rôle dans la physico-chimie de l'atmosphère terrestre. Si le mécanisme principal de dissociation de HONO est connu depuis longtemps, les différents modes de production le sont moins. En effet en 1980, Platt *et al.* [11] ont montré que la photolyse est la principale cause de destruction de HONO dans la troposphère (couche la plus basse de l'atmosphère).



La production de radicaux hydroxyles donne une grande importance à la présence de l'acide nitreux dans les environnements pollués. En effet les radicaux OH provenant de différentes sources peuvent oxyder des hydrocarbures et amorcer un cycle de production de l'ozone troposphérique (Fig. 2.1, [12]). Les radicaux hydroxyles, OH oxydent des hydrocarbures du type C_xH_y menant à la production de radicaux peroxydes notés RO_2 sur la figure (2.1), où R représente soit un atome d'hydrogène, soit un squelette contenant au moins un atome de carbone. En présence d'espèce du type NO_x , les radicaux peroxydes convertissent les NO en NO_2 puis l'ozone est formé à partir de la photolyse de NO_2 en présence de O_2 .

Dès lors, de nombreuses campagnes de mesures ont été menées pour observer et quantifier la concentration de HONO dans la troposphère et déterminer l'importance

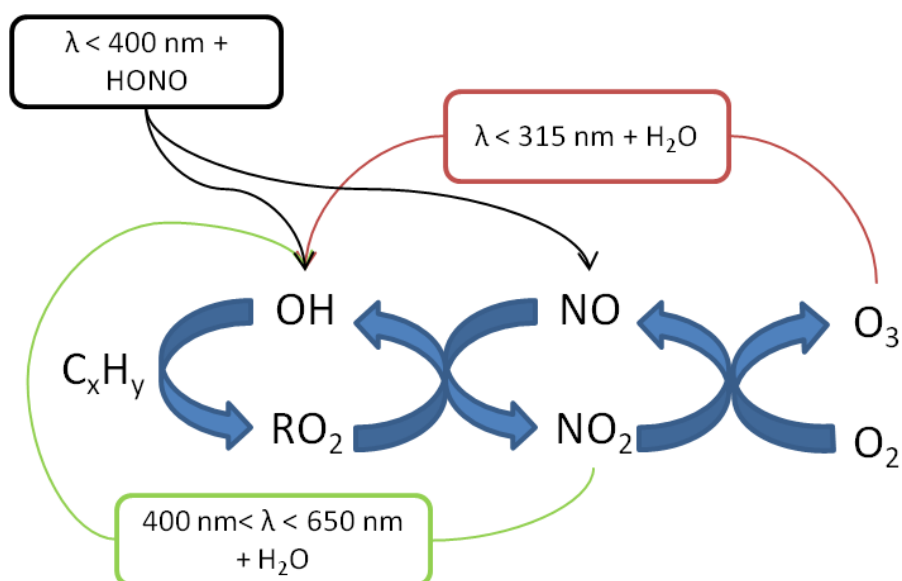


FIGURE 2.1: Un exemple de cycle troposphérique simplifié de production de l’ozone incluant l’acide nitreux inspiré d’une illustration de la référence [12]. R représente soit un atome d’hydrogène soit un squelette contenant au moins un atome de carbone.

de la photolyse de cette espèce pour la production de OH et de l’ozone. Les résultats montrent une grande différence entre la valeur maximale de la concentration de HONO enregistrée durant la nuit par rapport à celle enregistrée le jour. Par exemple, Vecera et Dasgupta [13] ont mesuré à Lubbock, au Texas, une concentration nocturne de 1 à 2 ppbv (parts per billion by volume*) alors que le jour elle n’était que de 100 à 500 pptv (parts per trillion by volume). Plusieurs autres études ont confirmé que c’était effectivement le cas. Les atmosphères d’autres villes ont également été sondées. Alicke *et al.* se sont intéressés à Milan, Berlin ou encore Harris *et al.* à Los Angeles (où la concentration nocturne est d’environ 5 ppbv) [14, 15, 16]. Ces différents travaux ont déterminé que la photolyse de HONO est la principale source de production de OH aux premières heures du jour et contribue à la production de toute une journée à hauteur de 10 à 35% [14, 15]. Il est donc fondamental de comprendre le cycle de HONO. Notons que jusque très récemment, toutes ces mesures ont été réalisées dans le domaine de l’UV-visible à l’aide de la méthode DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy). Cette méthode utilise deux spectres, un spectre de référence et un spectre pour lequel le rayonnement traverse une grande quantité d’espèce absorbante. Le rapport des deux signaux est ensuite effectué pour obtenir la différence des densités de colonnes.

*. Dans un cm^3 d’air il y a environ $2,5 \times 10^{19}$ molécules dans les conditions standards (0°C et 1 atm). Un ppbv correspond à ce nombre multiplié par 10^{-9} et un pptv par 10^{-12} .

L'un des problèmes auxquels les atmosphéristes sont confrontés pour la molécule HONO est que d'une part sa concentration dans l'atmosphère est faible, et que d'autre part elle présente de fortes variations jour/nuit ainsi que de fortes variations géographiques comme le montrent les travaux cités plus haut. Il est donc difficile de mesurer avec précision la quantité globale de HONO dans l'atmosphère. Les recherches actuelles se font aussi dans cette direction, afin de développer de nouvelles techniques de mesures extrêmement précises comme la technique d'absorption dite «incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy» (IBBCEAS) [17], qui permet la détection *in-situ* de gaz-traces atmosphériques, ou encore de nouvelles méthodes chimiques comme celle décrite dans la référence [18]. Dans la première étude, Gherman *et al.* ont développé une expérience en cavité dans le domaine du proche UV, pour mesurer simultanément les concentrations de HONO et de NO₂ en utilisant l'absorption entre 360 et 380 nm. Mesurer ces deux espèces en même temps est en effet intéressant car leurs photochimies sont interdépendantes. La limite de détection atteinte dans les travaux de Gherman *et al.* est de 0,13 ppbv pour HONO et de 0,38 ppbv pour NO₂ avec un temps d'acquisition de 10 min et une cavité de 4,5 m. Dans la méthode chimique [18], HONO réagit avec la molécule de 2,3-diaminonaphtalène et forme du 1-naphthotriazole qui est ensuite détecté par une méthode fluorescente. La limite de détection de HONO est de 8,1 pptv avec une résolution en temps de 2 min.

Kleffmann *et al.* [19] ont comparé les résultats de la méthode optique DOAS, mentionnée ci-dessus, avec ceux d'une méthode chimique appelée LOPAP, (Long Path Absorption Photometer) où HONO est mesuré via une réaction chimique sélective et rapide qui le convertit en une molécule qui est ensuite détectée photométriquement dans une cellule d'absorption. Dans cette méthode chimique, les interférences dues à diverses impuretés comme NO₂ et à SO₂ sont minimisées et les auteurs donnent une valeur de détection limite de 0,2 pptv pour HONO avec une résolution en temps de 7 min. Cette comparaison entre méthode optique et chimique a eu lieu lors d'une campagne de mesures menée à Milan où les auteurs rapportent un très bon accord pour la concentration de HONO entre ces deux méthodes que ce soit la nuit ou le jour.

Quant aux travaux dans le domaine infrarouge, très peu de mesures de HONO ont été effectuées jusqu'à présent dans l'atmosphère. Une étude de Schiller *et al.* à Toronto a permis sa détection grâce à une diode laser accordable autour de 1263 cm⁻¹ (bande ν_3) [20] avec des concentrations de l'ordre de 300 pptv à 1,9 ppbv. En 2010 seulement, Coheur *et al.* ont détecté pour la première fois l'acide nitreux dans les spectres de feux survenus en Australie en 2009 [21]. Ces spectres ont été enregistrés par l'instrument IASI (Interféromètre Atmosphérique de Sondage Infrarouge), embarqué à bord du satellite MetOP-A, dans le domaine de l'infrarouge. La détection de HONO a pu être effectuée à l'aide des bandes ν_4 du *trans* et *cis*-HONO situées respectivement vers 790 cm⁻¹ et 852 cm⁻¹. Cette nouvelle détection démontre la

qualité des données spatiales obtenues par les satellites en observation terrestre et surtout l'importance de la télédétection dans le domaine infrarouge pour des espèces telles que l'acide nitreux.

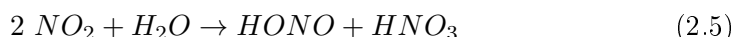
Parallèlement aux détections de la molécule de HONO sur le terrain, des travaux en laboratoire ont vu le jour pour tenter de déterminer les sources de HONO et faire des comparaisons entre concentrations observées et simulées. Plusieurs réactions de formation de HONO ont été identifiées :

- Des réactions homogènes :



Ces réactions semblent ne pas contribuer énormément à la production de l'acide nitreux [22].

- Des réactions hétérogènes qui elles jouent un rôle important [16, 23, 24] :



Cependant, tous les résultats sont univoques : la concentration diurne ainsi que la concentration journalière de HONO dans l'atmosphère sont grandement sous-estimées par les modèles [25, 26, 27]. En rajoutant une source de photolyse artificielle qui est proportionnelle à la vitesse de photolyse de NO_2 , les concentrations prédites par les modèles sont en meilleur accord avec les mesures sur le terrain [25]. Il semble donc qu'il y ait des sources inconnues de HONO et/ou que les sources connues soient mal quantifiées.

L'émission directe due à la combustion et aux moteurs diesel a aussi été mesurée [28]. De nouvelles sources de production de l'acide nitreux dans la troposphère ont aussi été découvertes [29, 30, 31]. Par exemple, la décomposition et la transformation de la matière organique biogène (matière provenant d'êtres vivants, sédiments, amines...) aboutissent à la transformation de substances humiques (matières organiques issues de la décomposition de végétaux se trouvant dans la couche superficielle du sol). Ces dernières absorbent une fraction du rayonnement lumineux, ce qui facilite à leur surface la photoréduction (dans le visible) du dioxyde d'azote (NO_2) à l'origine de la production d'acide nitreux [32]. De même Li *et al.* [33] ont mis à jour la réaction impliquant la molécule NO_2 dans un état électronique excité :



Une récente simulation résume l'importance de ces différents procédés (hormis la réaction (2.6) qui n'avait pas encore été identifiée) durant la nuit et le jour et compare la simulation et l'observation [22]. Ces derniers auteurs ont montré que la réaction hétérogène correspondant à l'équation (2.5) est la plus grande source de HONO (54% en moyenne sur toute la journée et 90% la nuit). Il est démontré que la photolyse sur une surface d'acide nitrique mise en évidence par Zhou *et al.* [34] est la deuxième source de HONO avec 32% en moyenne sur la journée, et enfin les émissions contribuent respectivement pour 9% et 5% (Fig. 2.2). Toutes ces contributions sont des valeurs issues d'une simulation.

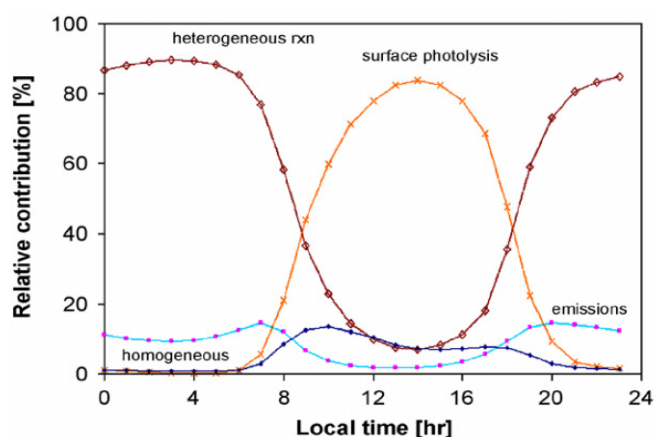


FIGURE 2.2: Contribution des différentes sources de HONO au nord-est de Philadelphie, figure issue de la Ref. [22].

Les prédictions sont néanmoins encore loin de la réalité comme le montre la figure (2.3) issue de la référence [22]. Le cas «A» utilise les sources typiques du modèle CMAQ (Community Multiscale Air Quality) c'est à dire les réactions homogènes (Eqs. (2.2) et (2.3)). Le cas «D» correspond à la simulation avec les quatre sources citées ci-dessus (réactions homogènes, hétérogènes, émissions directes et photolyse sur la surface de l'acide nitrique). Cette dernière simulation améliore la situation mais produit des concentrations de HONO encore sous-estimées par rapport aux observations.

Finalement, l'impact de HONO sur la production de l'ozone en particulier a été également montré dans une simulation contenant un grand nombre de réactions chimiques [35]. Les auteurs rapportent une plus grande influence de HONO en hiver dans une atmosphère polluée. Durant l'été elle ne change la concentration de O_3 que de quelques ppbv (4 ppbv contre 10 ppbv en hiver dans un scénario d'atmosphère de ville polluée).

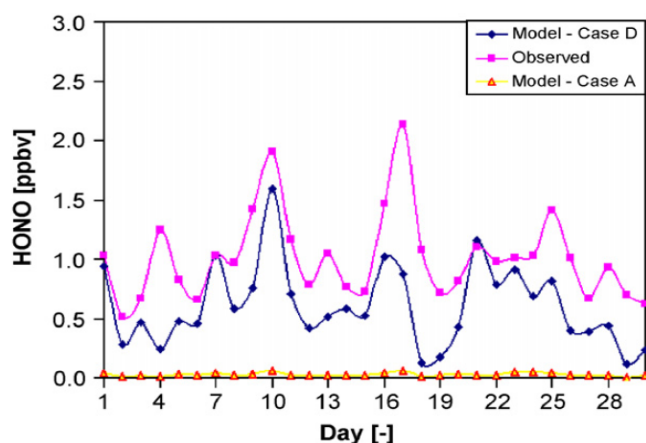


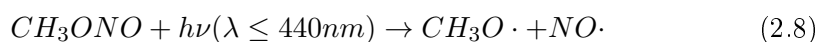
FIGURE 2.3: Comparaison entre les données observées de NEOPS (Northeast Oxidant and Particle Study) en 2001 et les prédictions faites avec le modèle CMAQ (Community Multiscale Air Quality). Figure issue de la Ref. [22]. Le cas «A» correspond à la production de HONO par les réactions homogènes alors que le cas «D» utilise les réactions homogènes, hétérogènes, émissions directes et photolyse sur une surface de l'acide nitrique. Les concentrations de HONO ont été mesurées par une technique de chromatographie et sont moyennées pour fournir des données journalières.

Molécule CH₃ONO

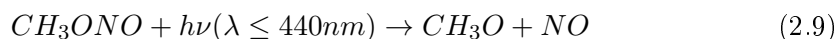
La molécule de nitrite de méthyle quant à elle est produite essentiellement dans l'atmosphère par les feux de biomasses et intervient dans le processus d'oxydation des composés organiques volatiles (COV). Elle est formée par la réaction entre les radicaux méthoxy et le monoxyde d'azote [36].



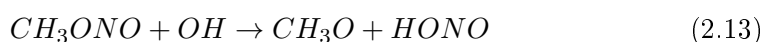
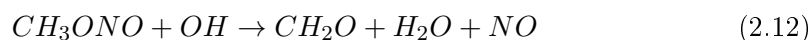
Cette molécule est rapidement photolysée durant la journée puisque selon une étude menée dans les années 1980, sa durée de vie dans l'atmosphère est estimée à seulement deux minutes [36].



De plus un récent travail en laboratoire de Djehiche *et al.* [37] montre que l'acide nitreux est un produit de la photolyse du nitrite de méthyle. En effet en premier lieu lors de cette photolyse, la chaîne de réaction ci-dessous est produite :



Ensuite la réaction de radicaux hydroxyles avec le nitrite de méthyle produit l'acide nitreux :



Les molécules HONO et CH₃ONO ont donc un lien dans la chimie de l'atmosphère et leur photolyse produit des radicaux importants pour la chimie atmosphérique comme OH et NO qui interviennent tous les deux dans le cycle de la figure (2.1). Le radical CH₃O est aussi un composé intermédiaire important pour la chimie atmosphérique ainsi que pour les études de combustion [38]. Cependant contrairement à la molécule d'acide nitreux, la faible concentration et la courte durée de vie du nitrite de méthyle dans l'atmosphère ainsi que le manque de données spectroscopiques n'ont pas permis sa détection à l'heure actuelle dans l'atmosphère.

2.2 Dynamique moléculaire

Les molécules étudiées dans cette thèse possèdent toutes deux un isomère *trans* et un isomère *cis*. Pour la molécule de *trans*-HONO, l'atome d'hydrogène est situé de l'autre côté de la double liaison N = O et pour l'isomère *cis*, l'atome d'hydrogène est du même côté que cette double liaison (Figs. 2.4–2.5).

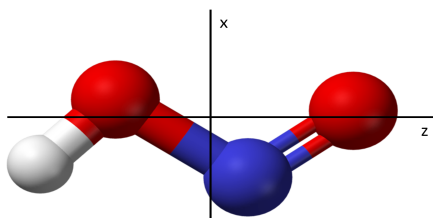


FIGURE 2.4: *Isomère trans-HONO*

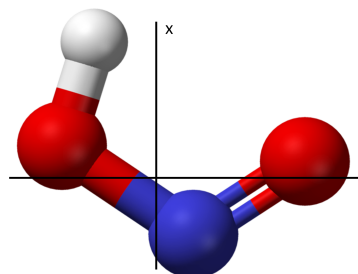


FIGURE 2.5: *Isomère cis-HONO*

Pour l'acide nitreux, l'isomère le plus bas en énergie est l'isomère *trans*. L'état fondamental de l'isomère *cis*-HONO est en effet estimé à environ 180 cm⁻¹ au dessus de celui de l'isomère *trans*. Cependant la valeur de la différence d'énergie entre les isomères *cis* et *trans* de HONO diffère considérablement dans la littérature, s'échelonnant de 141(35) cm⁻¹ d'après une étude micro-onde [39], à 225(20) cm⁻¹ si l'on en croit les travaux dans le domaine UV [40]. Quant à la barrière d'isomérisation elle est estimée par des calculs *ab initio* à 4100 cm⁻¹ [41].

La situation est différente dans le cas de la molécule de nitrite de méthyle où cette fois, l'isomère le plus bas en énergie est l'isomère *cis*. La différence d'énergie entre les

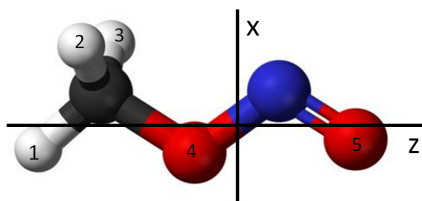


FIGURE 2.6: *Isomère trans- CH_3ONO*

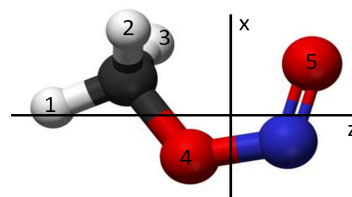


FIGURE 2.7: *Isomère cis- CH_3ONO*

états fondamentaux des deux isomères du nitrite de méthyle est d'environ 300 cm^{-1} . A nouveau, cette différence déterminée à partir de mesures d'intensités relatives dans des spectres présente des valeurs qui diffèrent largement suivant les études (275 cm^{-1} [42] et $314(22)\text{ cm}^{-1}$ [2] dans le domaine micro-onde, 279 cm^{-1} dans le domaine infrarouge [43] et 292 cm^{-1} en matrice d'argon [44]). Les calculs *ab initio* ont confirmé que l'isomère *cis* est plus stable que l'isomère *trans* et ont fourni une valeur pour la barrière d'isomérisation d'environ 3786 cm^{-1} [5].

L'acide nitreux est l'une des plus petites molécules stables possédant deux isomères. Cette molécule sert donc souvent de modèle pour les calculs d'isomérisation. Ces études de dynamique moléculaire sont basées sur la détermination d'une surface d'énergie potentielle la plus précise possible. Cette surface est calculée par des méthodes de chimie quantique. La valeur de la différence d'énergie entre les états fondamentaux des deux isomères ainsi que la barrière d'isomérisation jouent toutes les deux un rôle crucial dans le processus d'isomérisation puisqu'elles influencent la position des niveaux d'énergie et la composition des états vibrationnels dans une région où la probabilité pour passer d'un isomère à un autre est plus grande. Il est donc utile de comparer les valeurs des différences d'énergie fournies par les calculs *ab initio* avec les valeurs déduites expérimentalement afin de valider ces calculs. De la même manière les valeurs des centres de bandes des différents modes de vibration de la molécule déduites de la surface de potentielle peuvent être comparées à celles obtenues expérimentalement.

Une fois la surface de potentielle validée, les études de dynamique moléculaire sur le phénomène d'isomérisation peuvent être entrepris. Une fois encore il est possible de comparer les résultats *ab initio* avec des résultats expérimentaux obtenus majoritairement en matrice. Par exemple pour HONO des expériences ont été menées sur la photo-isomérisation induite par rayonnement infrarouge dans des matrices de N_2 , d'argon ou de krypton [45, 46, 47], et celles-ci ont permis de montrer que l'isomérisation *cis* vers *trans* est plus rapide que l'inverse, *trans* vers *cis*.

Richter *et al.* ont calculé une surface d'énergie potentielle pour la molécule d'acide

nitreux qu'ils ont ensuite utilisée pour étudier la redistribution de l'énergie après une excitation, fournissant ainsi des informations sur la dynamique intramoléculaire et donc sur l'isomérisation [48]. Ces études ont confirmé les résultats expérimentaux obtenus en matrice sur les vitesses d'isomérisation. Ils ont aussi montré que le taux d'isomérisation est très dépendant du mode de vibration excité et que ce phénomène a lieu principalement avec des modes de vibrations excités au dessus de la barrière d'isomérisation, laissant un rôle mineur à l'effet tunnel à travers celle-ci. Ce résultat a été confirmé par Luckhaus [49]. Une autre conclusion de leurs travaux est que le processus d'isomérisation pour l'acide nitreux est dominé par des résonances de type Fermi (états de vibrations quasi dégénérés entre l'isomère *cis* et *trans*) d'où l'importance de déterminer la surface d'énergie potentielle avec précision.

Pour la molécule de nitrite de méthyle, la vitesse d'isomérisation *cis*→*trans* a été déterminée de quatre à cinq fois supérieure à la vitesse d'isomérisation *trans*→*cis*. En outre le taux d'isomérisation dépend, comme dans le cas de la molécule HONO, du mode de vibration initialement excité. Par exemple l'excitation des harmoniques du mode de pliage ONO comme condition initiale mène à un taux d'isomérisation deux fois plus important que ceux obtenus quand l'énergie initiale est distribuée équitablement dans les différents modes de vibrations de la molécule ou localisée dans le mouvement d'élongation des liaisons C–H [50]. Ces résultats sont très similaires à ceux obtenus pour la molécule d'acide nitreux.

2.3 Spectroscopie

Molécule HONO

Comme nous l'avons vu précédemment, l'acide nitreux est un composé important pour la chimie de l'atmosphère polluée mais aussi pour les études de dynamique moléculaire. De nombreux travaux spectroscopiques ont donc été menés pour cette molécule, aussi bien dans les domaines UV et infrarouge que dans le domaine micro-onde. Les constantes de rotation de l'état fondamental, les moments dipolaires permanents et les paramètres de la structure (angles et longueurs de liaisons à l'équilibre) pour les deux isomères ont été obtenus grâce à la spectroscopie micro-onde par Cox et ses collaborateurs [51, 52]. En 1982, Allegrini *et al.* ont étudié la bande ν_2 de HONO par spectroscopie laser Stark [53] et ont déterminé les valeurs des moments dipolaires dans l'état fondamental et dans l'état excité $\nu_2 = 1$. Enfin plusieurs travaux en spectroscopie infrarouge à haute résolution ont été effectués sur les bandes vibrationnelles fondamentales des deux isomères *trans* et *cis*-H¹⁶ON¹⁶O fournissant ainsi des valeurs pour les constantes de rotation et de distorsion centrifuge impliquées dans les différents états vibrationnels excités. La table (2.1) résume ces différents travaux.

Holland *et al.* [54] et Guilmot *et al.* [55, 56] ont également enregistré et analysé plusieurs bandes harmoniques ($2\nu_1$, $3\nu_1$, $4\nu_1$, $2\nu_2$ pour le *trans* et $2\nu_1$, $2\nu_2$ pour le *cis*)

et plusieurs bandes de combinaison ($\nu_1+\nu_4$, $\nu_1+\nu_3$, $\nu_1+2\nu_3$ pour le *trans* et $\nu_1+\nu_4$, $\nu_2+\nu_4$ pour le *cis*).

La spectroscopie des isotopes de l'acide nitreux a également fait l'objet de diverses études par spectroscopie infrarouge à basse résolution [57, 58]. Différentes bandes vibrationnelles de l'espèce deutérée DONO, ont aussi été enregistrées et analysées [59, 60]. Enfin, plus récemment, les spectres de rotation pure de HONO et DONO ont été étudiés au LISA dans le domaine infrarouge lointain [61].

Mode	Symétrie	Mouvements	<i>trans</i> -HONO	<i>cis</i> -HONO	Références	Techniques
			Centres des bandes en cm^{-1}			
ν_1	A'	élongation O-H	3590,711	3426,218	[59]	FTS
			3590,770	3426,196	[55]	FTS
ν_2	A'	élongation N=O	1699,760	1640,517	[53]	LSS
			1699,760	1640,519	[55, 56]	FTS
			1699,760		[62]	TDL
ν_3	A'	pliage N-O-H	1263,207	pas observée	[63]	TDL
			1263,2071		[55]	FTS
ν_4	A'	élongation N-O	790,118	851,928	[64]	FTS
			790,1171	851,9431	[55, 56]	FTS
			790,117	851,943	[65]	FTS
				851,942	[62]	TDL
ν_5	A'	pliage O-N-O	595,6200	609,224	[66]	FTS
			595,62		[64]	FTS
ν_6	A''	torsion HONO	543,8797	639,7432	[66]	FTS
			543,88	639,5	[64]	FTS

TABLE 2.1: Bandes fondamentales de $H^{16}ON^{16}O$ et centres des bandes disponibles dans la littérature. Techniques expérimentales : FTS (spectroscopie par transformée de Fourier), LSS (spectroscopie laser Stark) et TDL (spectroscopie laser à diodes accordables). Les symétries A' et A'' sont établies dans le groupe ponctuel C_s de la molécule HONO.

Molécule CH_3ONO

Pour la molécule de nitrite de méthyle, la plupart des études spectroscopiques ont été réalisées dans le domaine de l'ultraviolet afin d'étudier la photo-dissociation et la redistribution de l'énergie, aussi bien expérimentalement [67, 68, 69] que théoriquement, par des calculs *ab initio* [70, 71, 72]. Beaucoup moins de travaux ont été effectués dans le domaine infrarouge ou dans le domaine micro-onde. Une des raisons est que la spectroscopie de cette molécule pose un certain nombre de difficultés. En effet, la molécule CH_3ONO possède un mouvement de grande amplitude, lié à la rotation interne du groupe méthyle CH_3 qui peut tourner relativement au reste de la molécule. Ce mouvement est empêché par une barrière de torsion. Par effet tunnel

quantique, la présence d'une barrière de rotation interne finie est responsable d'un dédoublement des niveaux d'énergie et par conséquent, d'un dédoublement des raies dans le spectre. Ce dédoublement des niveaux d'énergie est relié à la hauteur de la barrière de potentiel qui entrave le mouvement de rotation interne ; plus elle est basse, plus le dédoublement est grand. Or lorsque le dédoublement des raies dû à la rotation interne est important, l'analyse spectrale est compliquée car les modèles traditionnels qui décrivent les niveaux d'énergie pour des molécules rigides ne sont, en général, plus valables. Ce qui est intéressant pour la molécule de nitrite de méthyle, est qu'elle montre deux comportements : l'isomère *cis* possède une barrière élevée (environ 734 cm^{-1} [2]) mais celle pour l'isomère *trans* est très basse, environ 10 cm^{-1} [3].

Relativement peu de molécules possédant une barrière de rotation interne d'ordre trois aussi basse ont été étudiées jusqu'à présent. Citons par exemple la molécule d'acétamide CH_3CONH_2 qui possède une barrière de $24,34(1)\text{ cm}^{-1}$ [73], les molécules de *cis* et *trans*-méthylbenzaldéhyde possèdent une barrière de $35,925(3)$ et $4,64(3)\text{ cm}^{-1}$ respectivement [74] et la molécule de *trans*-formiate de méthyle avec une barrière d'environ 15 cm^{-1} [7].

Outre le mode de torsion de grande amplitude ν_{15} noté aussi ν_t , la molécule de nitrite de méthyle possède des modes de vibrations de basses fréquences peuplés à température ambiante comme les modes ν_{14} et ν_{10} (voir table (2.2)). Le spectre micro-onde de CH_3ONO a été analysé par Gwinn *et al.* en 1968 [42], puis par Turner *et al.* [3] en 1979 et complété en partie pour l'isomère *cis* par Ghosh *et al.* en 1980 [2]. Ces derniers auteurs ont reporté des mesures entre 12 et 40 GHz et proposé une attribution pour 69 raies appartenant à l'état fondamental de torsion $\nu_t = 0$. Pour l'isomère *trans*- CH_3ONO , il existe très peu de données spectroscopiques dans la littérature. Une douzaine de raies ont été attribuées par Turner *et al.* pour l'état fondamental de torsion [3]. Les spectres de l'isomère *trans*- CH_3ONO sont en effet beaucoup plus difficiles à analyser et à modéliser à cause de la très basse barrière de rotation interne.

Dans le domaine de l'infrarouge lointain [75] et infrarouge moyen [76, 77], quelques travaux effectués avec une basse résolution de $0,2$ à 1 cm^{-1} ont été publiés. En 1981, Ghosh et Günthard [78] ont attribué les modes fondamentaux des deux isomères entre 300 et 4000 cm^{-1} . En étudiant la progression des bandes chaudes, ils ont localisé approximativement le centre de bande du mode ν_{14} et celui du mode de torsion du groupe méthyle $\nu_t = \nu_{15}$ pour l'isomère *cis* à $269(16)\text{ cm}^{-1}$ et à $147(7)\text{ cm}^{-1}$ respectivement. Ces valeurs sont cependant assez différentes de celles dérivées d'une analyse micro-ondes, soit $210(31)\text{ cm}^{-1}$ pour le mode ν_{14} [2] et 170 cm^{-1} pour le mode de torsion ν_t [78]. Pour l'isomère *trans*- CH_3ONO , ces valeurs sont encore plus incertaines. Turner *et al.* [3] donne une valeur de $230 \pm 30\text{ cm}^{-1}$ pour le mode ν_{14} mais pas de valeur pour le mode de torsion ν_t .

Une seule étude à haute résolution a été effectuée dans le domaine infrarouge. Elle concerne la bande ν_8 du *cis*-CH₃ONO analysée par Goss *et al.* [79] vers 840 cm⁻¹. Dans la table (2.2) les différents modes de vibration fondamentaux du nitrite de méthyle sont indiqués avec leurs nombres d'ondes et leur symétrie.

Mode	Mouvement	Symétrie	<i>cis</i> -CH ₃ ONO	<i>trans</i> -CH ₃ ONO	Références
			Centres des bandes en cm ⁻¹		
ν_1	élongation symétrique C-H	A'	3038	2921	[78]
ν_2	élongation symétrique C-H	A'	2956	2829	[78]
ν_3	élongation N=O	A'	1620	1677,5	[78]
ν_4	déformation symétrique CH ₂	A'	1458,5	1463	[78]
ν_5	déformation symétrique CH ₂	A'	1410	1429	[78]
ν_6	oscillation dans le plan CH ₃	A'	1240	1190	[78]
ν_7	élongation C-O	A'	990,5	1046	[78]
ν_8	élongation N-O	A'	841,2868	812,2	[78, 79]
ν_9	pliage ONO	A'	628	564,2	[78]
ν_{10}	pliage CON	A'	346,2	379	[78]
ν_{11}	élongation asymétrique C-H	A''	2993	2887	[78]
ν_{12}	déformation asymétrique CH ₂	A''	1444,7	1451,2	[78]
ν_{13}	oscillation hors du plan CH ₃	A''	1003,5	1031	[78]
ν_{14}	torsion CONO	A''	269±16		[78]
			210±31	230±30	[2, 3]
$\nu_{15} = \nu_t$	torsion du groupe méthyle	A''	147±7		[78]
			170		[78]

TABLE 2.2: Bandes fondamentales du *cis* et *trans*-CH₃ONO ainsi que leur centre de bande et leur symétrie dans le groupe C_s. Toutes les valeurs sont en cm⁻¹.

Il ressort donc de l'examen de la littérature que, pour la molécule de nitrite de méthyle, ni l'état fondamental ni les états vibrationnels excités ne sont encore bien connus pour les deux isomères *cis* et *trans*.

Chapitre 3

Rappels théoriques

3.1 Hamiltonien général

L'état d'un système à N noyaux et n électrons est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde Φ satisfaisant à l'équation de Schrödinger :

$$H\Phi = i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} \quad (3.1)$$

En spectroscopie moléculaire, l'équation de Schrödinger indépendante du temps $H\psi = E\psi$ est le point de départ. La fonction d'onde Φ peut s'écrire comme le produit de deux fonctions : une fonction ψ qui dépend des coordonnées des noyaux R et des électrons r ; et une fonction θ qui dépend du temps.

$$\Phi(R, r, t) = \psi(R, r)\theta(t) \quad (3.2)$$

avec

$$\theta(t) = \exp\left(\frac{-iEt}{\hbar}\right) \quad (3.3)$$

Pour une molécule isolée, en l'absence de champ électrique ou magnétique extérieur, l'hamiltonien indépendant du temps et sans effet relativiste s'écrit dans un système de coordonnées fixées dans l'espace et ayant son origine au centre de masse comme suit :

$$H_{isolé} = T_N + T_e + V_{NN} + V_{eN} + V_{ee} \quad (3.4)$$

Avec T_N l'énergie cinétique des noyaux :

$$T_N = \sum_{\alpha} \frac{-\hbar^2}{2m_{\alpha}} \Delta_{\vec{R}_{\alpha}} \quad (3.5)$$

T_e l'énergie cinétique des électrons :

$$T_e = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_{\vec{r}_i} \quad (3.6)$$

V_{NN} le potentiel d'interaction noyaux-noyaux :

$$V_{NN} = \sum_{\alpha, \beta > \alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta q^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (3.7)$$

V_{eN} le potentiel d'interaction électron-noyaux :

$$V_{eN} = \sum_{\alpha, i} \frac{-Z_\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} \quad (3.8)$$

et V_{ee} le potentiel d'interaction électrons-électrons :

$$V_{ee} = \sum_{i, j < i} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.9)$$

Les deux premiers termes font respectivement intervenir la masse des noyaux et celle des électrons. Les vecteurs \vec{R} repèrent les positions des noyaux et les vecteurs \vec{r} celles des électrons. Les Z représentent le nombre de protons des noyaux et q la charge de l'électron. Cet hamiltonien moléculaire est trop complexe pour que l'équation aux valeurs propres puisse être résolue en l'état. Il faut donc recourir à plusieurs approximations. Born et Oppenheimer en ont proposé une en 1927 [80].

3.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Le rapport masse du proton sur masse de l'électron est d'environ 1836 et la vitesse de l'électron est beaucoup plus grande que celle des noyaux. Le mouvement des électrons peut donc être étudié (calcul de l'énergie électronique de la molécule) en considérant les noyaux comme fixes et le mouvement des noyaux peut être examiné avec un potentiel moyen créé par les électrons. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer. Dans cette approximation, l'hamiltonien se réécrit :

$$H = H_{el} + H_{vr} \quad (3.10)$$

où

$$\begin{aligned} H_{el} &= T_e + V_{eN} + V_{ee} \\ H_{vr} &= T_N + V_{NN} + E_{el}(\vec{R}) \end{aligned} \quad (3.11)$$

Ici $E_{el}(\vec{R})$ joue, dans l'équation nucléaire, le rôle de potentiel moyen créé par les électrons.

Les travaux effectués dans cette thèse concernent tous des transitions de rotation pure, de rotation-torsion ou de rotation-vibration qui se produisent dans l'état électronique fondamental isolé. L'approximation de Born-Oppenheimer reste donc valable dans ce cadre. Seule la résolution de l'équation aux valeurs propres de H_{vr} va nous intéresser dans ce qui suit.

Dans un premier temps nous nous sommes concentrés sur le cas d'une molécule dite semi-rigide (les molécules de *cis* et *trans*-HONO). Ce type de molécule possède une seule configuration d'équilibre autour de laquelle les noyaux n'effectuent que des petits déplacements de vibrations qui sont bien décrits par l'approximation harmonique pour les états vibrationnels les plus bas. Ce modèle sera décrit dans la section (3.3). Ensuite nous nous sommes intéressés à la molécule de nitrite de méthyle CH_3ONO , une molécule qui possède un mouvement de grande amplitude (la rotation interne du groupe méthyle par rapport au reste de la molécule). Pour de telles molécules, il n'est plus possible d'utiliser en toute rigueur le même traitement théorique que pour l'acide nitreux. En effet les atomes impliqués dans le mouvement de grande amplitude s'éloignent fortement de leur position d'équilibre. Le développement théorique pour ce type de molécules sera décrit dans la section (3.4).

3.3 Hamiltonien d'une molécule polyatomique semi-rigide

3.3.1 Conditions d'Eckart

Il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger pour les mouvements des noyaux. Une manière de simplifier ce problème est d'établir l'hamiltonien du système moléculaire dans un système d'axes liés à la molécule où les termes de couplages entre la translation, la vibration et la rotation des noyaux sont les plus faibles possibles, voire nuls. La première étape de simplification est de séparer la translation d'ensemble des noyaux du mouvement des noyaux par rapport au centre de masse. Pour ce faire, l'origine du système d'axes est placé au centre de masse de la molécule. Une molécule possédant N noyaux a $3N$ degrés de liberté. Cette première étape permet de diminuer le nombre de degrés de liberté à $3N-3$. La deuxième étape consiste à introduire 3 coordonnées de rotation (pour une molécule non-linéaire) et $3N-6$ coordonnées de vibration. Un système d'axes moléculaires mobiles (x, y, z) est défini à l'aide des conditions d'Eckart [81] :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^N m_i \vec{r}_i = \vec{0} \\ \sum_{i=1}^N m_i \vec{r}_i^e \times \vec{r}_i = \vec{0} \end{array} \right. \quad (3.12)$$

où \vec{r}_i et \vec{r}_i^e sont les vecteurs positions du noyau i à sa position instantanée et à l'équilibre respectivement. La première condition de l'équation (3.12) permet de

s'affranchir de la translation d'ensemble. La seconde condition d'Eckart exprime une quasi séparation des mouvements de vibration et de rotation. En effet à l'ordre zéro (à l'équilibre $\vec{r}_i = \vec{r}_i^e$), le moment angulaire de vibration est donc nul :

$$\vec{J}_{vib} = \sum_i m_i \left(\vec{r}_i^e \times \vec{v}_i \right) = \vec{0} \quad (3.13)$$

Dans le cas où les noyaux vibrent mais ne s'éloignent pas trop de leurs positions à l'équilibre, la deuxième condition d'Eckart permet, par le choix d'un système d'axes judicieux, de minimiser le couplage vibration-rotation.

3.3.2 Coordonnées normales

La théorie ci-après est développée en détail dans le livre de Wilson, Decius et Cross [82], ne sont données ici que les grandes lignes. Dans le cas de petites vibrations, l'énergie cinétique de vibration (classique) des noyaux est donnée par :

$$T_{vib} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} m_i v_i^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} m_i \left(\frac{dx_i^2}{dt^2} + \frac{dy_i^2}{dt^2} + \frac{dz_i^2}{dt^2} \right) \quad (3.14)$$

Cette expression est réécrite en utilisant les coordonnées cartésiennes pondérées par les masses q_i des atomes i :

$$T_{vib} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 \quad (3.15)$$

avec

$$\begin{cases} q_1 = \sqrt{m_1} (x_1 - x_1^e) \\ q_2 = \sqrt{m_1} (y_1 - y_1^e) \\ q_3 = \sqrt{m_1} (z_1 - z_1^e) \\ q_4 = \sqrt{m_2} (x_2 - x_2^e) \\ \vdots \end{cases} \quad (3.16)$$

Pour l'énergie potentielle, la formule est développée en série de Taylor autour des positions d'équilibre des noyaux (noté «eq» dans ce qui suit) en réutilisant les q_i .

$$V = V(q_i = 0) + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_{eq} q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{eq} q_i q_j + \dots \quad (3.17)$$

A l'équilibre, le premier terme est choisi arbitrairement égal à zéro, $V(q_i = 0) = 0$. Par définition, la première dérivée apparaissant dans le deuxième terme est nulle à l'équilibre. Dans un premier temps, les termes de ce développement avec une puissance supérieure à deux (approximation harmonique) sont négligés. Au lieu de traiter le problème de la vibration avec les coordonnées cartésiennes pondérées par les masses

q_i , il est plus pratique de travailler directement avec les coordonnées normales de vibration Q_k correspondant aux $3N-6$ degrés de liberté de la molécule. Le potentiel peut alors se ré-écrire comme :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} f_k Q_k^2 \quad (3.18)$$

et l'énergie cinétique :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \dot{Q}_k^2 \quad (3.19)$$

où k caractérise un mode normal de vibration de la molécule et f_k sont les constantes de forces du potentiel. Les coordonnées normales Q_k sont reliées aux coordonnées cartésiennes ($\alpha_i = x_i, y_i, z_i$) par :

$$Q_k = \sum_{i,\alpha} l_{ik}^\alpha m_i^{1/2} \Delta \alpha_i \quad (3.20)$$

Les coefficients l_{ik}^α qui apparaissent dans l'équation ci-dessus obéissent aux règles suivantes :

$$\sum_k l_{ik}^\alpha l_{i'k'}^{\alpha'} = \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{ii'} \quad (3.21)$$

$$\sum_{i,\alpha} l_{ik}^\alpha l_{i'k'}^{\alpha'} = \delta_{kk'} \quad (3.22)$$

Écrits en terme des coordonnées normales, ni l'énergie cinétique, ni le potentiel n'ont de termes croisés dans cette approximation harmonique. Le système se comporte comme une série de $3N-6$ oscillateurs harmoniques indépendants, chacun oscillant sans interaction avec les autres. Chaque mouvement de vibration peut donc être décrit comme une combinaison linéaire de ces coordonnées, ce sont les modes fondamentaux de vibration. Bien entendu, dans un système moléculaire réel les termes d'ordres supérieurs dans le potentiel (termes cubiques, quartiques...) jouent souvent un rôle important et couplent les modes entre eux (interactions anharmoniques) rendant l'approximation harmonique des modes normaux moins valide. Il faut donc être capable de calculer les ordres supérieurs.

3.3.3 Hamiltonien de vibration-rotation pour une molécule polyatomique non linéaire

Darling et Dennison [83] ont démontré que l'hamiltonien de vibration-rotation peut s'écrire à l'aide des $3N-6$ coordonnées normales Q_k :

$$H_{vr} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=x,y,z} \mu^{1/4} (J_\alpha - \pi_\alpha) \mu_{\alpha\beta} \mu^{-1/2} (J_\beta - \pi_\beta) \mu^{1/4} + \frac{1}{2} \sum_k \mu^{1/4} P_k \mu^{-1/2} P_k \mu^{1/4} + V \quad (3.23)$$

Watson a ensuite simplifié cette expression [84], ce qui donne :

$$H_{vr} = \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha, \beta=x,y,z} (J_\alpha - \pi_\alpha) \mu_{\alpha\beta} (J_\beta - \pi_\beta) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} P_k^2 + U + V \quad (3.24)$$

avec

- * $J_{\alpha=x,y,z}$ les composantes du moment angulaire total dans le système d'axes moléculaire (x, y, z)
- * $\pi_{\alpha=x,y,z}$ les composantes du « moment angulaire interne » ou moment de vibration, $\pi_\alpha = \sum_{kl} \zeta_{kl}^\alpha Q_k P_l$
- * $\zeta_{kl}^\alpha = -\zeta_{lk}^\alpha = e_{\alpha\beta\gamma} \sum_i l_{\beta i, k} l_{\gamma i, l}$ sont les constantes de couplage de Coriolis [84]
- * $\mu_{\alpha\beta}$ les composantes de l'inverse du tenseur d'inertie effectif $I_{\alpha\beta}$ par rapport au système d'axes (xyz) , μ est son déterminant
- * P_k le moment conjugué de la coordonnée Q_k : $P_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_k}$
- * V le potentiel exprimé avec les Q_k (dont le terme harmonique est défini dans l'équation (3.18))
- * $U = \frac{-\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}$

Toujours dans le cas de petites vibrations autour de la position d'équilibre, les composantes de l'inverse du tenseur d'inertie peuvent être développées en série de Taylor autour de celle-ci.

$$\mu_{\alpha\beta} = \mu_{\alpha\beta}^{eq} + \sum_{k=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial Q_k} \right)_{eq} Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,m=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial^2 \mu_{\alpha\beta}}{\partial Q_k \partial Q_m} \right)_{eq} Q_k Q_m + \dots \quad (3.25)$$

En faisant de même avec le potentiel jusqu'à l'ordre quatre, l'hamiltonien H_{vr} peut se séparer en :

$$H_{vr} = H_0 + H_1 + H_2 + \dots \quad (3.26)$$

dans lequel

$$H_0 = H_{0v} + H_{0r} = \frac{1}{2} \sum_k (P_k^2 + \lambda_k Q_k^2) + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha, \beta} \mu_{\alpha\beta}^{eq} J_\alpha J_\beta \quad (3.27)$$

Si le système d'axes principaux d'inertie est utilisé, alors $\alpha = \beta$, le tenseur d'inertie $\mu_{\alpha\beta}$ est diagonal et il n'y pas de terme croisé pour les moments d'inertie. L'hamiltonien ci-dessus s'exprime comme :

$$\frac{H_0}{hc} = \frac{1}{2} \sum_k \omega_k (p_k^2 + q_k^2) + \sum_\alpha B_\alpha J_\alpha^2 \quad (3.28)$$

Avec

- * $\omega_k = \frac{\lambda_k^{1/2}}{2\pi c}$, la fréquence harmonique en cm^{-1}
- * $q_k = \left(\frac{\lambda_k}{\hbar^2}\right)^{1/4} Q_k$, la coordonnée normale sans dimension
- * $p_k = \frac{P_k}{(\hbar^2 \lambda_k)^{1/4}}$, le moment conjugué de q_k : $p_k = -i \frac{\partial}{\partial q_k}$
- * $B_\alpha = \frac{h}{8\pi^2 c I_\alpha}$, les constantes de rotation en cm^{-1}

Le premier terme dans l'équation (3.28) est l'hamiltonien des $3N-6$ oscillateurs harmoniques ; le deuxième celui du rotateur rigide (les noyaux restant à leur position d'équilibre lors de la rotation). Dans le cadre de cette approximation, ces deux termes représentent les contributions principales à l'énergie de la molécule. La rotation et la vibration sont découplées à l'ordre zéro. L'hamiltonien à l'ordre zéro H_0 est néanmoins corrigé par les termes H_1 et $H_2 \dots$

Le premier terme correctif H_1 s'exprime comme [85] :

$$H_1 = \sum_k \sum_{\alpha, \beta} B_k^{\alpha\beta} J_\alpha J_\beta q_k - 2 \sum_{k,l} \left(\frac{\omega_l}{\omega_k}\right)^{1/2} q_k p_l \sum_\alpha B_\alpha \zeta_{kl}^\alpha J_\alpha + \frac{1}{6} \sum_{k \leq l \leq m} g_{klm} q_k q_l q_m \quad (3.29)$$

Ces termes correctifs représentent, dans l'ordre, la distorsion centrifuge, le couplage vibration-rotation (Coriolis premier ordre) et les termes anharmoniques.

- * $B_k^{\alpha\beta}$ sont les dérivées des moments d'inertie par rapport aux coordonnées normales définies dans [85, 86] : $B_k^{\alpha\beta} = B_k^{\beta\alpha} = \left(\frac{\hbar^2}{2hc}\right) \left(\frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial q_k}\right)_{eq}$
- * g_{klm} sont les constantes cubiques du potentiel

Le second terme correctif H_2 s'écrit comme [85] :

$$H_2 = \frac{3}{8} \sum_{k,l} q_k q_l \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \left(B_k^{\gamma\alpha} B_l^{\gamma\beta} + B_k^{\gamma\beta} B_l^{\gamma\alpha}\right) B_\gamma^{-1} J_\alpha J_\beta + \frac{1}{24} \sum_{k \leq l \leq m \leq n} h_{klmn} q_k q_l q_m q_n \quad (3.30)$$

- * h_{klmn} sont les constantes quartiques du potentiel

La forme explicite des termes H_n d'ordre supérieur n'est pas indiquée ici, elle est disponible dans la référence [85] ainsi que dans le livre de Amat, Nielsen et Tarrago

[87]. Ce traitement de type perturbatif ne peut s'appliquer que pour les molécules semi-rigides, qui possèdent une configuration à l'équilibre et dont les noyaux n'effectuent que des petits mouvements de vibration autour de cette configuration. C'est le cas pour la molécule d'acide nitreux HONO et de son isotope DONO étudiées ici.

3.3.4 Résolution de l'équation aux valeurs propres de H_{vr}

Dans cette partie, l'acide nitreux HONO sert d'exemple. Cette molécule possède un plan de symétrie, tous les atomes dans la configuration d'équilibre sont dans un même plan (voir figures 2.4 et 2.5). Le groupe ponctuel des deux isomères *cis* et *trans* de l'acide nitreux est donc C_s . Il est composé de l'identité E et de l'opération $\sigma_{zx} = \sigma_{ab}$ qui représente la réflexion par rapport au plan (zx). La table de caractères de ce groupe est donnée ci-dessous.

C_s	E	σ_{zx}
A'	1	1
A''	1	-1

TABLE 3.1: Table de caractères du groupe C_s .

L'opération σ_{zx} correspond à une rotation équivalente (définie dans le livre de Bunker [88]) de 180° autour de l'axe y . Les angles d'Euler se transforment pour cette opération en $\theta \rightarrow \pi - \theta$, $\phi \rightarrow \pi + \phi$, $\chi \rightarrow \pi - \chi$. En exprimant les composantes J_x , J_y et J_z des moments angulaires de rotation en fonction de ces angles d'Euler [88] :

$$\begin{aligned}
 J_x &= -i\hbar \left(\sin\chi \frac{\partial}{\partial\theta} - \csc\theta \cos\chi \frac{\partial}{\partial\phi} + \cot\theta \cos\chi \frac{\partial}{\partial\chi} \right) \\
 J_y &= -i\hbar \left(\cos\chi \frac{\partial}{\partial\theta} + \csc\theta \sin\chi \frac{\partial}{\partial\phi} - \cot\theta \sin\chi \frac{\partial}{\partial\chi} \right) \\
 J_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial\chi},
 \end{aligned} \tag{3.31}$$

les propriétés de transformation de ces opérateurs et leur symétrie dans le groupe C_s peuvent être déduites (voir table 3.2). Les cosinus directeurs possèdent la même symétrie que les composantes du moment angulaire de rotation correspondant, par exemple ($\Gamma(\Phi_{Zz}) = \Gamma(J_z)$).

L'oscillateur harmonique

Comme nous l'avons vu dans la section (3.3.3), la rotation et la vibration sont séparées à l'ordre zéro. Les fonctions propres de H_0 sont donc le produit d'une fonction propre vibrationnelle et d'une fonction rotationnelle. La vibration se compose de 3N-6 oscillateurs harmoniques indépendants. Soit ici pour l'acide nitreux (HONO), 6

C_s	Moment dipolaire	Mo. angulaire, Cos. directeur	Coordonnées normales
A'	μ_x, μ_z	J_y, Φ_{Zy}	Q_1, Q_2, Q_3, Q_4, Q_5
A''	μ_y, μ_Δ	$J_x, J_z, \Phi_{Zx}, \Phi_{Zz}$	Q_6

TABLE 3.2: *Propriétés de symétrie des composantes du moment dipolaire électrique $\vec{\mu}$ dans le système d'axes moléculaires (x, y, z) et du laboratoire $\Delta = X, Y, Z$, ainsi que les propriétés de symétrie des composantes du moment angulaire J_x, J_y, J_z , des cosinus directeurs Φ et des coordonnées normales Q_{1-6} de la molécule HONO classées selon la table de caractères du groupe C_s .*

oscillateurs. De plus aucun de ces modes de vibration ne possèdent la même énergie, ils ne sont donc pas des modes dits dégénérés. La base de fonctions propres de l'oscillateur harmonique à une dimension $|v_1, v_2, v_3, \dots, v_6\rangle$ peut donc être utilisée pour dresser la matrice associée à l'hamiltonien de vibration :

$$H_{0v}|v_1, v_2, v_3, \dots, v_6\rangle = E_{0v}|v_1, v_2, v_3, \dots, v_6\rangle \quad (3.32)$$

Les valeurs propres sont les énergies de vibration à l'ordre zéro en cm^{-1}

$$E_{0v} = \sum_{i=1}^6 \omega_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \quad (3.33)$$

où ω sont les centres de bande dans l'analyse du spectre. Les fonctions propres de l'oscillateur harmonique à une dimension sont de la forme [89] :

$$\Psi_n(Q_n) = N_n e^{-\frac{Q_n^2}{2}} H_n(Q_n) \quad (3.34)$$

* N_n est le facteur de normalisation

$$N_n = \left[\frac{1}{n! 2^n \sqrt{\pi}} \right]^{1/2} \quad (3.35)$$

* H_n sont les polynômes d'Hermite de degré n [90]

$$H_n(Q_n) = (-1)^n e^{Q_n^2} \frac{d}{dQ_n} e^{-Q_n^2} \quad (3.36)$$

La symétrie de la fonction d'onde de vibration $\Psi_n(Q_n)$ dépend de la symétrie des coordonnées normales ($Q_1, Q_2 \dots Q_6$) qui sont indiquées dans la table (3.2). Le groupe C_s est un groupe abélien, tous les éléments commutent entre eux. La fonction d'onde $|n_1 v_1 \dots n_6 v_6\rangle$ associée à plusieurs excitations vibrationnelles différentes aura comme symétrie le résultat du produit direct des symétries des fonctions d'ondes $|n_i v_i\rangle$ la composant.

L'anharmonicité

Dans le développement du potentiel (Eq. 3.17), les termes cubiques, quartiques... ont été négligés pour dériver l'hamiltonien H_0 (Eq. 3.28). En tenant compte de ces termes d'ordre supérieur, l'énergie de vibration n'est plus la somme de $3N-6$ oscillateurs harmoniques indépendants. Des termes croisés entre les différents modes de vibration apparaissent et l'énergie de $3N-6$ oscillateurs anharmoniques non dégénérés peut alors s'écrire comme :

$$E_v = \sum_{i=1}^{3N-6} \omega_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) + \sum_{i=1}^l \sum_{l=1}^{3N-6} x_{il} \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \left(v_l + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (3.37)$$

L'effet le plus évident de ces termes d'ordres supérieurs se produit pour les fréquences des bandes harmoniques ou des bandes de combinaison. En effet, un oscillateur harmonique possède des énergies de vibrations régulièrement espacées. Les corrections anharmoniques vont avoir pour effet de rapprocher les niveaux d'énergie lorsque v augmente. De plus les transitions $\Delta v = \pm 2, \pm 3 \dots$ sont désormais autorisées alors que seules les transitions $\Delta v = \pm 1$ le sont pour un oscillateur harmonique.

Le rotateur rigide

La molécule HONO possède trois moments d'inertie différents, c'est une toupie asymétrique. La notation adoptée consiste à remplacer les constantes B_α introduits dans l'équation (3.28) par les constantes de rotation A, B et C de sorte que $A \geq B \geq C$. Ces constantes font référence aux trois axes principaux d'inertie a, b et c . Il existe plusieurs choix d'identification pour ces axes par rapport aux axes x, y et z du système lié à la molécule [86], choix en partie liés à l'asymétrie de la molécule. Elle est souvent donnée par le paramètre sans dimension κ qui est compris entre $-1 \leq \kappa \leq +1$. La valeur -1 correspond au rotateur symétrique allongé et $+1$ au rotateur symétrique aplati.

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (3.38)$$

Pour HONO, $B \approx C$, c'est une toupie asymétrique allongée (prolate) avec $\kappa \approx -0.95$ pour l'isomère *cis* et $\kappa \approx -0.96$ pour le *trans*. Pour ce type de toupie, la représentation qui convient le mieux est I^r ($x = b, y = c, z = a$). L'hamiltonien du rotateur rigide s'écrit :

$$H_{0r} = BJ_b^2 + CJ_c^2 + AJ_a^2 \quad (3.39)$$

Pour effectuer les calculs, il est généralement exprimé sous la forme :

$$H_{0r} = \frac{1}{2}(B + C)J^2 + [A - \frac{1}{2}(B + C)]J_a^2 + \frac{1}{4}(B - C)(J_+^2 + J_-^2) \quad (3.40)$$

Avec

$$\begin{aligned}
 * J_+ &= J_{x=b} + iJ_{y=c} \\
 * J_- &= J_{x=b} - iJ_{y=c}
 \end{aligned}$$

L'hamiltonien H_{0r} est diagonalisé dans la base des fonctions propres du rotateur rigide [91] :

$$\Psi_{JKM}(\theta, \phi, \chi) = \left(\frac{2J+1}{8\pi^2} \right)^{1/2} e^{iM\phi} d_{MK}^{(J)}(\theta) e^{iK\chi} \quad (3.41)$$

où J désigne le nombre quantique associé à l'opérateur moment angulaire de rotation, K désigne le nombre quantique associé à sa projection sur l'axe de symétrie de la molécule et M désigne sa projection sur l'axe Z du laboratoire. θ, ϕ, χ sont les trois angles d'Euler et $d_{MK}^{(J)}(\theta)$ sont des fonctions hypergéométriques de $\sin^2(\theta/2)$.

L'action des différents opérateurs sur ces fonctions donne les résultats suivants :

$$\begin{aligned}
 J^2|JKM\rangle &= J(J+1)\hbar^2|JKM\rangle \\
 J_Z|JKM\rangle &= M\hbar|JKM\rangle \\
 J_a|JKM\rangle &= K\hbar|JKM\rangle \\
 J_+|JKM\rangle &= \hbar\sqrt{J(J+1)-K(K-1)}|JK-1M\rangle \\
 J_-|JKM\rangle &= \hbar\sqrt{J(J+1)-K(K+1)}|JK+1M\rangle
 \end{aligned} \quad (3.42)$$

Dans cette base, les éléments de matrice de H_{0r} sont donc :

$$\begin{aligned}
 \langle JK-2M|\frac{1}{4}(B-C)J_+^2|JKM\rangle &= \frac{1}{4}(B-C) \\
 \times \hbar^2\sqrt{J(J+1)-K(K-1)}\sqrt{J(J+1)-(K-1)(K-2)} \\
 \langle JK+2M|\frac{1}{4}(B-C)J_-^2|JKM\rangle &= \frac{1}{4}(B-C) \\
 \times \hbar^2\sqrt{J(J+1)-K(K+1)}\sqrt{J(J+1)-(K+1)(K+2)} \\
 \langle JKM|\frac{1}{2}(B+C)J^2|JKM\rangle &= \frac{1}{2}(B+C)J(J+1)\hbar^2 \\
 \langle JKM|[A-\frac{1}{2}(B+C)]J_a^2|JKM\rangle &= [A-\frac{1}{2}(B+C)]K^2\hbar^2
 \end{aligned} \quad (3.43)$$

La matrice associée à l'hamiltonien de rotation d'une toupie asymétrique n'est pas diagonale (à cause du terme $(J_+^2 + J_-^2)$ qui est responsable des éléments de matrice en $\Delta K = \pm 2$). Par rapport à une molécule toupie symétrique où $B = C$ et pour laquelle la matrice associée à H_{0r} est diagonale avec des énergies de rotation qui sont de la forme :

$$E_{rot}(toupie\ symétrique) = BJ(J+1)\hbar^2 + (A-B)K^2\hbar^2 \quad (3.44)$$

les niveaux d'énergie d'une toupie asymétrique comme HONO ne sont pas dégénérés en $\pm K$ et doivent être obtenus par diagonalisation numérique de la matrice. Pour

une toupie asymétrique, K n'est donc plus un « bon » nombre quantique. C'est pourquoi deux autres « nombres quantiques » K_a et K_c sont introduits. Ils correspondent respectivement aux projections du moment angulaire total J sur l'axe a dans la limite prolate et c dans la limite oblate. K_a varie de 0 à J et K_c de J à 0 et $K_a + K_c = J$ ou $J + 1$. Les niveaux d'énergies sont alors repérés de façon univoque par $J_{K_a K_c}$.

La distorsion centrifuge

Watson a montré [86] que l'hamiltonien peut se mettre sous la forme :

$$H_{rot} = \sum_{p+q+r \text{ pair}} h_{pqr} (J_x^p J_y^q J_z^r + J_z^r J_y^q J_x^p) \quad (3.45)$$

où les coefficients h sont des nombres réels. Ce sont les constantes de rotation pour $p+q+r = 2$ et de distorsion centrifuge pour $p+q+r \geq 2$. En utilisant le principe des transformations unitaires, Watson a pu réduire le nombre de paramètres à utiliser en laissant les valeurs propres et vecteurs propres de cet hamiltonien inchangés. La transformation de contact est la suivante :

$$\tilde{H}_{rot} = U^{-1} H_{rot} U \quad (3.46)$$

$$\begin{cases} U = e^{iS} \\ S = \sum_{p+q+r \text{ impair}} s_{pqr} (J_x^p J_y^q J_z^r + J_z^r J_y^q J_x^p) \end{cases} \quad (3.47)$$

L'opérateur S , est choisi de manière à faire disparaître le plus de termes possibles dans cet hamiltonien. Les nouveaux paramètres ainsi obtenus sont des combinaisons linéaires des anciens paramètres. Watson définit deux réductions possibles pour les molécules toupies asymétriques notées A et S en posant différentes conditions sur certains paramètres. Pour la réduction de type A , les seuls éléments de matrices non nuls dans la base du rotateur symétrique satisfont à la règle $\Delta K = 0, \pm 2$. L'hamiltonien de rotation transformé s'exprime alors jusqu'à l'ordre quatre comme :

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{rot}^A &= B_x^A J_x^2 + B_y^A J_y^2 + B_z^A J_z^2 \\ &\quad - \Delta_J (J^2)^2 - \Delta_{JK} J^2 J_z^2 - \Delta_K J_z^4 - \frac{1}{2} \{ \delta_J J^2 + \delta_K J_z^2, J_+^2 + J_-^2 \} \\ &\quad + \Phi_J (J^2)^3 + \Phi_{JK} (J^2)^2 J_z^2 + \Phi_{KJ} J^2 J_z^4 + \Phi_K J_z^6 \\ &\quad + \frac{1}{2} \{ \phi_J (J^2)^2 + \phi_{JK} J^2 J_z^2 + \phi_K J_z^4, J_+^2 + J_-^2 \} \end{aligned} \quad (3.48)$$

Avec toujours $J_{\pm} = J_x \pm iJ_y$ et l'anti-commutateur $\{A, B\} = AB + BA$. La matrice est alors tridiagonale et le temps de calcul numérique est grandement diminué.

La réduction S s'obtient en supprimant tous les termes impliquant l'opérateur J_z dans les éléments non diagonaux de la matrice du rotateur asymétrique dans la base du rotateur symétrique $|JKM\rangle$. L'hamiltonien transformé s'écrit donc dans ce cas :

$$\begin{aligned}
 \tilde{H}_{rot}^S = & B_x^S J_x^2 + B_y^S J_y^2 + B_z^S J_z^2 \\
 & -D_J(J^2)^2 - D_{JK}J^2 J_z^2 - D_K J_z^4 + d_1 J^2(J_+^2 + J_-^2) + d_2(J_+^4 + J_-^4) \\
 & + H_J(J^2)^3 + H_{JK}(J^2)^2 J_z^2 + H_{KJ}J^2 J_z^4 + H_K J_z^6 \\
 & + h_1(J^2)^2(J_+^2 + J_-^2) + h_2 J^2(J_+^4 + J_-^4) + h_3(J_+^6 + J_-^6)
 \end{aligned} \quad (3.49)$$

Symétrie des fonctions d'onde de rotation

Intéressons-nous maintenant aux propriétés de symétrie de l'hamiltonien de rotation et des fonctions d'onde rotationnelles. L'hamiltonien de rotation d'une molécule pour un état de vibration isolé est invariant dans le groupe de symétrie D_2 . Ce groupe possède quatre éléments :

- * l'identité E.
- * C_2^x ou C_2^b rotation d'un angle π autour de l'axe $x(=b)$ pour la représentation I^r .
- * C_2^y ou C_2^c rotation d'un angle π autour de l'axe $y(=c)$ pour la représentation I^r .
- * C_2^z ou C_2^a rotation d'un angle π autour de l'axe $z(=a)$ pour la représentation I^r .

La table de caractères de ce groupe est donné dans la table (3.3).

D_2	E	C_2^x C_2^b	C_2^y C_2^c	C_2^z C_2^a	Opérateurs
A	1	1	1	1	μ_a, μ_b, μ_c
$B_x = B_b$	1	1	-1	-1	J_b, Φ_{Zb}
$B_y = B_c$	1	-1	1	-1	J_c, Φ_{Zc}
$B_z = B_a$	1	-1	-1	1	J_a, Φ_{Za}

TABLE 3.3: Propriétés de symétrie des composantes du moment angulaire, du moment dipolaire et des cosinus directeurs dans le groupe D_2 .

Les propriétés de symétrie de ces opérateurs peuvent se retrouver en regardant comment se transforment les angles d'Euler sous l'effet des différentes opérations de ce groupe.

$$\begin{aligned}
Ef(\chi, \theta, \phi) &= f(\chi, \theta, \phi) \\
C_2^a f(\chi, \theta, \phi) &= f(\pi + \chi, \theta, \phi) \\
C_2^b f(\chi, \theta, \phi) &= f(-\chi, \pi - \theta, \pi + \phi) \\
C_2^c f(\chi, \theta, \phi) &= f(\pi - \chi, \pi - \theta, \pi + \phi)
\end{aligned} \tag{3.50}$$

où f est une fonction quelconque de ces angles.

L'hamiltonien de rotation d'une molécule asymétrique ne contenant que des opérateurs J_a, J_b, J_c à des puissances paires est totalement symétrique dans le groupe D_2 . De plus la diagonalisation de H_{0r} s'effectuant dans la base des fonctions propres d'un rotateur symétrique $|JKM\rangle$, les états $|JK_a K_c\rangle$ s'expriment donc comme des combinaisons linéaires des états $|JKM\rangle$. La base symétrisée des fonctions d'onde rotationnelles, appelée base de Wang [92], est généralement introduite :

$$\begin{aligned}
|J0+\rangle &= |J0\rangle \\
|JK+\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|JK\rangle + |J-K\rangle), K > 0 \\
|JK-\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|JK\rangle - |J-K\rangle), K > 0
\end{aligned} \tag{3.51}$$

Dans cette base de Wang, les éléments de matrices de H_{0r} connectant les états $|JK+\rangle$ et $|JK-\rangle$ disparaissent ainsi que les éléments connectant des valeurs paires et impaires de K . La matrice peut donc être découpée en quatre sous-matrices indépendantes notées E^+, E^-, O^+, O^- pour chaque valeur de J (E pour K pair et O pour K impair). De plus, ces états se transforment de la manière suivante sous l'effet des opérations du groupe de symétrie D_2 :

$$\begin{aligned}
C_2^x |JK+\rangle &= (-1)^J |JK+\rangle \\
C_2^y |JK+\rangle &= (-1)^{J-K} |JK+\rangle \\
C_2^z |JK+\rangle &= (-1)^K |JK+\rangle \\
C_2^x |JK-\rangle &= (-1)^{J+1} |JK-\rangle \\
C_2^y |JK-\rangle &= (-1)^{J-K+1} |JK-\rangle \\
C_2^z |JK-\rangle &= (-1)^K |JK-\rangle
\end{aligned} \tag{3.52}$$

Les propriétés de symétrie de ces quatre sous-matrices dans le groupe D_2 sont résumées dans la table (3.4).

D'après les relations définies en (3.52),

* pour une molécule symétrique de type allongée, avec $K = K_a$:

$$C_2^{z=a} |JK_a\rangle = (-1)^{K_a} |JK_a\rangle \tag{3.53}$$

Etat	J	
	pair	impair
E^+	A	B_z
E^-	B_z	A
O^+	B_x	B_y
O^-	B_y	B_x

TABLE 3.4: Symétrie des fonctions de la base symétrisée de Wang dans le groupe D_2 .

* pour une molécule symétrique de type aplatie, avec $K = K_c$:

$$C_2^{z=c} |JK_c\rangle = (-1)^{K_c} |JK_c\rangle \quad (3.54)$$

La symétrie des fonctions d'onde d'une toupie asymétrique $|JK_a K_c\rangle$ peut être maintenant déterminée dans le groupe D_2 . Cette symétrie ne dépend en fait que de la parité de K_a et de K_c . En effet, si par exemple K_a et K_c sont tous les deux pairs alors le caractère pour C_2^a et C_2^c est 1 d'après les équations ci-dessus; et dans la table (3.3), seule la symétrie A possède le caractère 1 pour ces deux opérations. Cette procédure est répétée pour les quatre possibilités et les résultats sont donnés dans la table ci-dessous.

Symétrie	K_a	K_c
A	e	e
$B_x = B_b$	o	o
$B_y = B_c$	o	e
$B_z = B_a$	e	o

TABLE 3.5: Symétrie des états rotationnels dans le groupe D_2 . e =pair et o =impair.

Au début de la section (3.3.4), nous avons établi que le groupe de symétrie ponctuel correspondant à la configuration d'équilibre de HONO est le groupe C_s . Ce dernier étant un groupe homomorphe au groupe D_2 , les symétries de chaque groupe ont des correspondances dans l'autre groupe :

$$\begin{aligned} D_2 &\rightarrow C_s \\ A, B_c &\rightarrow A' \\ B_a, B_b &\rightarrow A'' \end{aligned} \quad (3.55)$$

A l'aide des équations (3.51), (3.52) et (3.55), les types de symétrie des fonctions $|JK\pm\rangle$ de la base symétrisée de Wang et les types de symétrie des niveaux rotationnels $|JK_a K_a\rangle$ sont déduites pour HONO. Ces résultats sont regroupés dans les tables

(3.6) et (3.7). Pour HONO, les niveaux rotationnels ont une symétrie qui dépendent uniquement de la parité de K_c .

Etat	J	
	pair	impair
E^+	A'	A''
E^-	A''	A'
O^+	A''	A'
O^-	A'	A''

TABLE 3.6: *Symétrie des fonctions de la base symétrisée de Wang dans le groupe C_s .*

Parité de K_c	Symétrie
paire	A'
impaire	A''

TABLE 3.7: *Symétrie des niveaux rotationnels $|JK_aK_c\rangle$ dans le groupe C_s pour la molécule HONO.*

Symétrie des fonctions d'onde rovibrationnelles

La symétrie des fonctions d'onde rovibrationnelles d'une molécule comme HONO ou DONO dans le groupe C_s s'obtient en regroupant les propriétés de symétrie des fonctions de vibration et de rotation (voir table 3.2 où la symétrie des coordonnées normales Q est donnée, Q_6 étant la seule de symétrie A'' et la table 3.7) :

$$\Gamma(|v_1 \dots v_6 JK_a K_c\rangle) = \Gamma(|v_1 \dots\rangle) \otimes \Gamma(|JK_a K_c\rangle) \quad (3.56)$$

Elle aura donc pour symétrie :

	K_c, v_6 pairs	K_c impair, v_6 pair
	K_c, v_6 impairs	K_c pair, v_6 impair
symétrie de $\Gamma(v_1 \dots v_6 JK_a K_c\rangle)$	A'	A''

TABLE 3.8: *Symétrie des niveaux rovibrationnels dans le groupe C_s pour la molécule HONO.*

3.3.5 Intensité des raies d'absorption

L'intensité d'une raie exprimée en $cm^{-1}/molecule\ cm^{-2}$ en l'absence d'un champ extérieur s'écrit comme :

$$k_{\nu}^N = \frac{8\pi^3\nu g_A}{4\pi\epsilon_0 3hcZ(T)} \left(1 - \exp\left(-\frac{hc\nu}{kT}\right)\right) \exp\left(-\frac{hcE_A}{kT}\right) R_A^B \quad (3.57)$$

où

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

La fonction de partition, la dégénérescence due au spin ainsi que le moment de transition sont brièvement discutés ci-dessous.

La fonction de partition

La fonction de partition $Z(T)$ s'exprime comme :

$$Z(T) = Q_R Q_V \quad (3.58)$$

Où Q_R est la fonction de partition rotationnelle et Q_V la fonction de partition vibrationnelle.

$$\begin{aligned} Q_R &= \sum_i g_i e^{-hcE_i/kT} \\ Q_V &= \sum_j e^{-hcE_j/kT} \end{aligned} \quad (3.59)$$

- * g_i est la dégénérescence du niveau de rotation i
- * h constante de Planck $h = 6.62606896 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
- * k constante Boltzmann $k = 1.3806504 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
- * c vitesse de la lumière $c = 299792458 \text{ m.s}^{-1}$
- * E_i et E_j sont les énergies de rotation et de vibration en cm^{-1}

La somme porte soit sur les énergies des niveaux de rotation pour Q_R soit sur les énergies de vibration pour Q_V . Les valeurs de la fonction de partition de vibration-rotation de HONO et DONO seront données dans le chapitre 5.

La dégénérescence de spin nucléaire

Le principe d'exclusion de Pauli implique une contrainte de symétrie supplémentaire sur la fonction d'onde moléculaire. En effet, les particules (ou noyaux atomiques

ici) identiques sont indiscernables et peuvent donc être échangées. Cette opération peut changer le signe de la fonction d'onde totale (incluant la partie due au spin nucléaire) :

$$P_{12}\Psi_{total} = \pm\Psi_{total} \quad (3.60)$$

Avec

$$\Psi_{tot} \approx \psi_{elec}\psi_{vib}\psi_{rot}\psi_{spin} \quad (3.61)$$

L'opérateur P_{12} échange les noyaux indiscernables de la molécule. Les particules qui possèdent un spin nucléaire entier (bosons) ont une fonction d'onde inchangée sous l'effet de l'opérateur P_{12} et ont donc un signe + dans l'équation du dessus. Les fermions (particules au spin nucléaire demi-entier) ont un signe négatif dans cette même équation.

Des états de spin symétriques (s) ou antisymétriques (a) sont construits pour respecter la relation ci-dessus selon que les particules considérées sont des fermions ou des bosons et selon les propriétés de transformations des fonctions d'onde électronique, vibrationnelles et rotationnelles sous l'effet de l'opérateur permutation P_{12} . Si I est le spin d'une des particules identiques, le nombre d'état de spin symétrique est de $(2I + 1)(I + 1)$, et de $(2I + 1)I$ pour les états antisymétriques [93].

Le moment de transition dipolaire électrique

L'intensité d'une raie (Eq. 3.57) en l'absence de champ extérieur est proportionnelle au moment de transition dipolaire électrique :

$$R_A^B = 3\langle A|\mu_Z|B\rangle^2 \quad (3.62)$$

où $|A\rangle$ et $|B\rangle$ représentent les fonctions propres associées aux états supérieurs et inférieurs de la transition. μ_Z , la composante du moment dipolaire sur l'axe Z dans le système d'axes du laboratoire est lié aux composantes μ_α ($\alpha = x, y, z$) du moment dipolaire dans le système d'axes moléculaires par la relation :

$$\mu_Z = \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \Phi_{Z\alpha} \quad (3.63)$$

où $\Phi_{Z\alpha}$ sont les cosinus directeurs qui dépendent des angles d'Euler. μ_α peut être exprimé sous la forme d'un développement en série des coordonnées normales Q_k autour de la position d'équilibre :

$$\mu_\alpha = \mu_\alpha^0 + \sum_k^{3N-6} \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_k} \right)_{eq} Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l}^{3N-6} \left(\frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_{eq} Q_k Q_l + \dots \quad (3.64)$$

Le premier terme, μ_α^0 correspond au moment dipolaire permanent de la molécule. Pour l'isomère *trans*-HONO les composantes de ce moment dipolaire permanent sont $\mu_{z=a}^0 = 1,383(7) D$, $\mu_{x=b}^0 = 1,347(17) D$ et $\mu_{y=c}^0 = 0 D$, pour l'isomère *cis* elles valent $\mu_{z=a}^0 = 0,307(4) D$, $\mu_{x=b}^0 = 1,394(6) D$ et $\mu_{y=c}^0 = 0 D$ [53].

Certains auteurs utilisent un moment dipolaire électrique transformé $\tilde{\mu}$ [94]. Ces auteurs appliquent un traitement théorique au moment dipolaire électrique qui permet d'inclure les mêmes transformations de contact que celles décrites pour les termes d'ordres supérieurs dans l'hamiltonien de rotation (Eqs. 3.48 et 3.49). Cela permet de déterminer la variation du moment dipolaire électrique avec la rotation (ces termes portent aussi le nom de termes correctifs d'Herman-Wallis). Pour les molécules HONO et DONO, nous avons utilisé les définitions données par Camy-Peyret et Flaud [94] qui définissent une forme a priori pour le moment dipolaire électrique qui s'exprime comme suit :

$$\tilde{\mu}_Z = \sum_{\alpha} \sum_i \sum_j \left\{ O_i^{vib} \cdot O_j^{rot}, \Phi_{Z\alpha} \right\} \quad (3.65)$$

où

- * O_i^{vib} est un opérateur vibrationnel
- * O_j^{rot} est un opérateur rotationnel
- * $\{A, B\} = AB + BA$ l'anticommutateur

Pour déterminer les opérateurs possibles de l'équation (3.65) il faut respecter la symétrie de la composante $\tilde{\mu}_Z$:

$$\Gamma(\mu_Z) = \Gamma(\tilde{\mu}_Z) = \Gamma \left(\sum_{\alpha} \sum_i \sum_j \left\{ O_i^{vib} \cdot O_j^{rot}, \Phi_{Z\alpha} \right\} \right) \quad (3.66)$$

Un exemple d'un tel traitement est effectué dans le chapitre 5. Pour une transition de vibration-rotation, il est donc nécessaire de connaître à la fois la symétrie des opérateurs de vibration, de rotation et celle des cosinus directeurs.

3.3.6 Règles de sélection

Pour une molécule isolée, une transition permise par le moment dipolaire électrique en absorption ou émission peut avoir lieu seulement entre certaines paires de niveaux d'énergie. Les restrictions qui définissent les paires pour lesquelles une telle transition est possible sont appelées règles de sélection. Il est possible de définir ces règles de sélection en utilisant les propriétés de symétrie des fonctions d'onde de l'hamiltonien et celles du moment dipolaire électrique. En effet, une transition entre un niveau i (initial) et f (final) a lieu si l'élément de matrice $M_{\Delta}^{if} \neq 0$.

$$M_{\Delta}^{if} = \langle f | \mu_{\Delta} | i \rangle \neq 0 \quad (3.67)$$

Le théorème de l'intégrale non nulle implique que cet élément matriciel est non nul, si et seulement si le produit direct des représentations des trois éléments de cette intégrale contient la représentation totalement symétrique. Les composantes du moment dipolaire électrique dans le système d'axes du laboratoire μ_{Δ} possèdent la symétrie A'' (voir table 3.2), ce qui impose que le produit direct $\Gamma(|i\rangle) \otimes \Gamma(|f\rangle)$ contienne la symétrie A'' . Les transitions entre états de vibration-rotation doivent donc respecter la règle suivante :

$$\Gamma(|i\rangle) \otimes \Gamma(|f\rangle) = \Gamma(|v_1'', \dots, v_6'', J'' K_a'' K_c''\rangle) \otimes \Gamma(|v_1', \dots, v_6', J' K_a' K_c'\rangle) = A'' \quad (3.68)$$

Les transitions de vibration-rotation permises par symétrie sont donc $A' \leftrightarrow A''$ pour les molécules de HONO et DONO.

Les transitions étudiées étant des transitions induites par le moment dipolaire électrique, la règle de sélection sur J se traduit par :

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (3.69)$$

Les trois possibilités forment les branches P, Q et R :

$$\text{branches} \begin{cases} P \Rightarrow \Delta J = J' - J'' = -1 \\ Q \Rightarrow \Delta J = J' - J'' = 0 \\ R \Rightarrow \Delta J = J' - J'' = +1 \end{cases} \quad (3.70)$$

La notation présentée ici est ($''$) pour les nombres quantiques de l'état inférieur et ($'$) pour ceux de l'état supérieur. Par convention les transitions faisant intervenir la composante du moment dipolaire :

- * sur l'axe a sont appelées transition de type a
- * sur l'axe b sont appelées transition de type b
- * sur l'axe c sont appelées transition de type c

Les règles de sélection sur les nombres quantiques K_a et K_c sont regroupées dans la table (3.9).

3.4 Mouvement de grande amplitude, rotation interne d'un groupe méthyle

3.4.1 Introduction

Une molécule est dite non-rigide lorsque les atomes de cette molécule sont toujours liés par des liaisons chimiques, mais au sein de laquelle un de ces atomes ou groupe

	ΔK_a	ΔK_c	$K_a' K_c' \leftrightarrow K_a'' K_c''$
type a $\mu_a \neq 0$	$0, \pm 2, \dots$	$\pm 1, \pm 3, \dots$	$ee \leftrightarrow eo$ ou $oo \leftrightarrow oe$
type b $\mu_b \neq 0$	$\pm 1, \pm 3, \dots$	$\pm 1, \pm 3, \dots$	$ee \leftrightarrow oo$ ou $eo \leftrightarrow oe$
type c $\mu_c \neq 0$	$\pm 1, \pm 3, \dots$	$0, \pm 2, \dots$	$ee \leftrightarrow oe$ ou $eo \leftrightarrow oo$

TABLE 3.9: Règles de sélection des transitions dipolaires électriques pour une molécule toupie asymétrique (e =paire et o =impaire).

d'atomes possède un (ou plusieurs) mouvement(s) de grande amplitude. L'inversion de l'atome d'azote dans NH_3 en est un exemple, ainsi que la rotation d'un groupe méthyle CH_3 par rapport au reste de la molécule (comme dans la molécule de nitrite de méthyle CH_3ONO étudiée ici). Il existe également des mouvements de grande amplitude plus compliqués comme les mouvements de «ring puckering» dans les composés cycliques, ou encore des mouvements de grande amplitude multidimensionnels comme la rotation interne du groupe méthyle et l'inversion du groupe amine dans la molécule de méthylamine CH_3NH_2 . Dans notre travail, seule la rotation interne d'un groupe CH_3 est abordée.

La relative simplicité du traitement théorique pour les molécules possédant des mouvements de faible amplitude vient du fait qu'il est possible de définir une position d'équilibre pour chaque atome de la molécule. Comme les déplacements vibrationnels sont petits par rapport aux distances à l'équilibre et aux longueurs de liaison, les différentes fonctions des coordonnées nucléaires peuvent être développées en série de Taylor, qui convergent autour de ces positions à l'équilibre. Par contre, dans le cas des molécules non-rigides, le concept de positions à l'équilibre des noyaux doit faire place à la notion de configuration de référence (notée a_i pour les atomes $i = 1, 2, \dots, N$) qui varie avec la coordonnée de grande amplitude. Tous les déplacements vibrationnels sont ensuite mesurés relativement à cette configuration de référence.

Par exemple, dans le cas des molécules contenant un rotateur interne symétrique (comme le groupe méthyle dans la molécule CH_3ONO par exemple), ce dernier peut tourner d'un angle de torsion α (angle entre l'un des hydrogènes du groupe CH_3 et le plan composé des atomes CONO). Lorsque le groupe méthyle tourne autour de la liaison C-O (c'est à dire lorsque α varie de 0 à 2π), il passe par trois configurations énergétiquement équivalentes par rapport au groupe des atomes ONO . Le passage d'une configuration à une autre est empêché par une barrière de potentiel d'environ 734 cm^{-1} pour l'isomère *cis*- CH_3ONO et de seulement 10 cm^{-1} pour l'isomère *trans*. Cette barrière de potentiel $V(\alpha)$ suit un comportement périodique en fonction de l'angle de torsion α . A chaque extrema du potentiel correspond soit une configuration où l'un des atomes d'hydrogène du groupe méthyle est en position dite «éclipsée» par rapport à la liaison O-N , c'est-à dire que les atomes ONO et l'un des atomes d'hydrogène du groupe CH_3 sont dans un même plan et les uns en face des autres, soit une

configuration «croisée» c'est-à dire que deux atomes d'hydrogène du groupe méthyle font face à la liaison O-N mais que ces atomes d'hydrogène ne sont pas dans le même plan que cette liaison (voir figures 1.3 et 1.4).

Les mouvements de grande amplitude donnent donc lieu à plusieurs configurations d'équilibre ou minima dans la surface d'énergie potentielle. Si la molécule passe d'un minimum à un autre par effet tunnel quantique dans un temps suffisamment court pour être observé expérimentalement, le dédoublement des niveaux d'énergie qui en résulte produit un dédoublement des raies observable dans le spectre. Les figures (3.1) et (3.2) montrent la fonction potentielle $V(\alpha)$ entravant la rotation interne en fonction de l'angle de torsion α pour le *cis*- et *trans*-nitrite de méthyle respectivement.

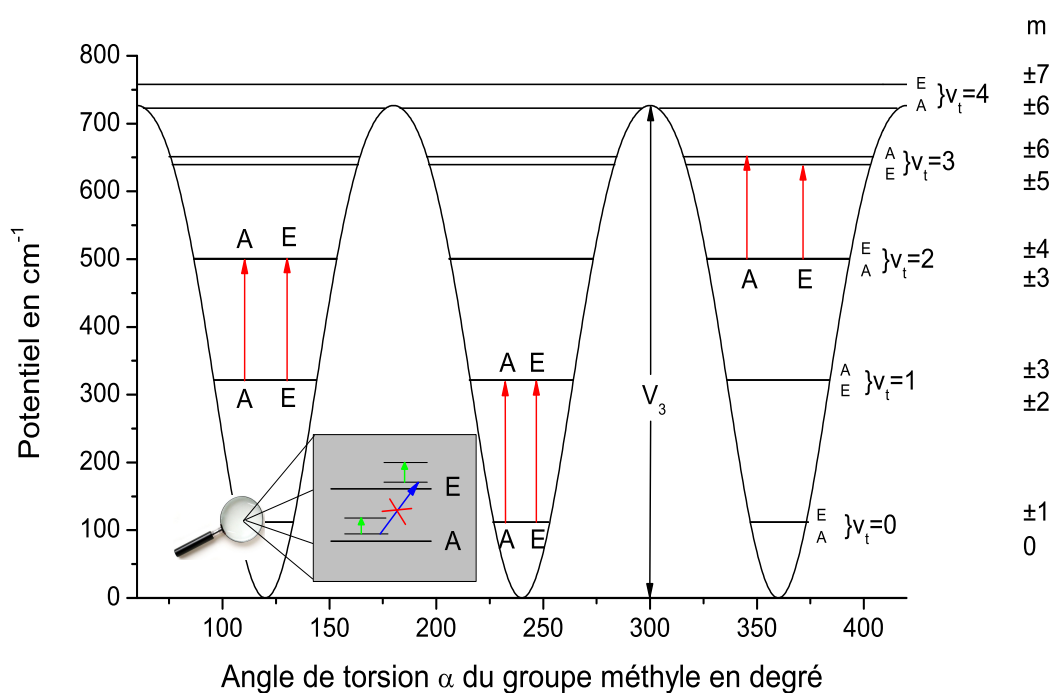


FIGURE 3.1: Barrière de potentiel $V(\alpha)$ du *cis*- CH_3ONO . Les niveaux de torsion notés par le nombre quantique principal de torsion v_t sont dédoublés en niveaux de symétrie A et E définies dans le groupe C_3 . Les transitions marquées d'une flèche rouge ont lieu dans l'infrarouge lointain et correspondent à la bande de torsion fondamentale $v_t = 1 - 0$ ou aux bandes chaudes $v_t = 2 - 1, 3 - 2 \dots$. Celles symbolisées par une flèche verte sont observées dans le domaine micro-onde et sont des transitions de rotation pure qui se produisent dans un état de v_t donné. Les dédoublements A-E des états de torsion $v_t = 0, 1, 2$ sont trop petits pour être observés à l'échelle de la figure.

La barrière de potentiel, qui empêche le mouvement de grande amplitude, découle

de manière complexe des attractions et répulsions entre les électrons et les noyaux de la molécule ainsi que de l'encombrement stérique. Elle peut prendre des valeurs très différentes selon les systèmes moléculaires. Pour le cas de la rotation d'un groupe méthyle par rapport au reste de la molécule, la littérature rapporte des valeurs très différentes pour la barrière, comme par exemple :

- * 653 cm^{-1} dans la molécule de trifluoropropène CF_3CHCH_2 [95].
- * 408 cm^{-1} pour l'acétaldéhyde CH_3CHO [96].
- * 374 cm^{-1} pour le méthanol CH_3OH [97].
- * 170 cm^{-1} pour l'acide acétique CH_3COOH [98].
- * seulement 24 cm^{-1} pour l'acétamide CH_3CONH_2 [73].

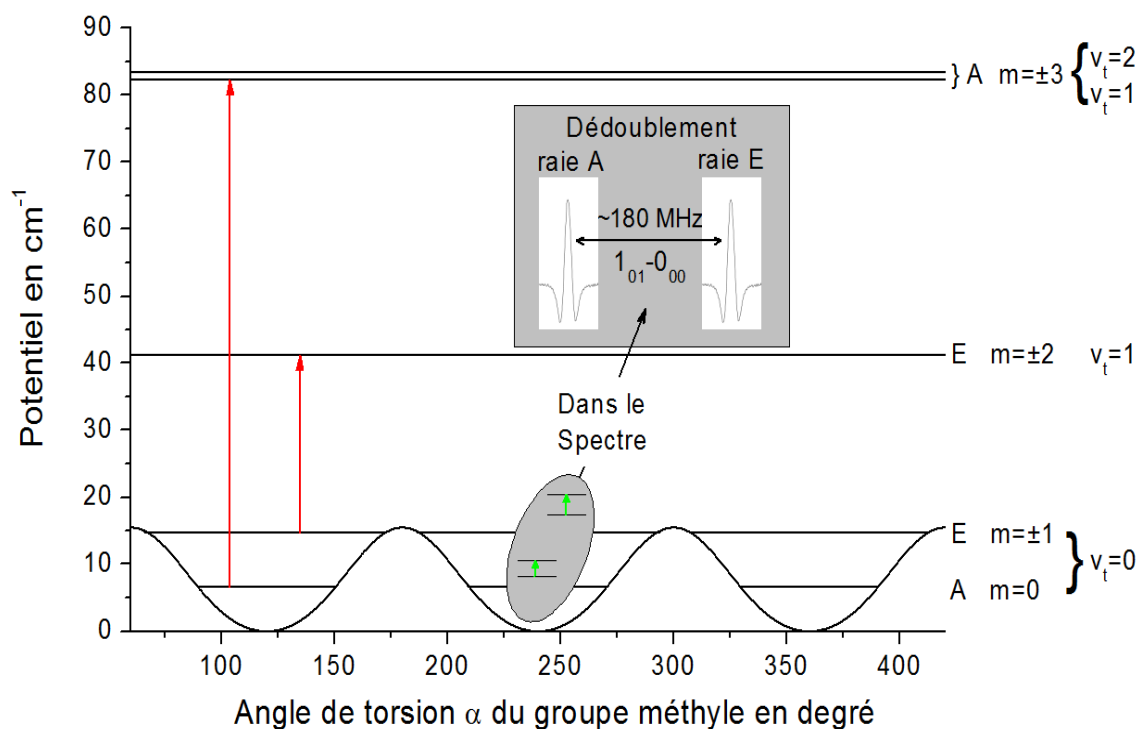


FIGURE 3.2: Barrière de potentiel $V(\alpha)$ du *trans*- CH_3ONO . Les transitions marquées d'une flèche rouge ont lieu dans l'infrarouge lointain et correspondent à la bande de torsion fondamentale $m = 0 \rightarrow 3$ pour les raies de symétrie A et de $m = \mp 1 \rightarrow \pm 2$ pour les raies de symétrie E. Les transitions symbolisées par une flèche verte sont observées dans le domaine micro-onde et sont des transitions de rotation pure qui se produisent dans un état m donné. L'encadré montre un exemple de dédoublement prédit dans le spectre micro-onde pour la transition $1_{01}-0_{00}$.

3.4.2 Structure des niveaux de torsion

Le problème de la rotation interne d'un groupe CH_3 peut être examiné en considérant deux cas limites. Si la barrière de potentiel entre chaque minima est quasi infinie, chaque niveau d'énergie est triplement dégénéré et peut être décrit par un modèle d'oscillateur harmonique centré en chacun des puits de potentiel. Le nombre quantique de l'oscillateur harmonique $v_t = 0, 1, 2, \dots$ peut être employé pour caractériser les niveaux de torsion. Les énergies de torsion sont décrites à l'ordre zéro par l'équation de l'oscillateur harmonique et l'énergie s'exprime comme :

$$E(v_t) = \omega_t \left(v_t + \frac{1}{2} \right) \quad (3.71)$$

avec ω_t la fréquence de torsion.

Lorsque la barrière de rotation interne est au contraire de faible valeur, le phénomène de rotation interne se rapproche du cas du rotateur libre et c'est le nombre quantique de rotation libre $m (= 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$ qui est utilisé avec des énergies décrites par l'expression suivante :

$$E(m) = Fm^2 \quad (3.72)$$

avec F la constante de rotation interne liée à l'inverse du moment d'inertie du groupe CH_3 .

L'effet d'une barrière de potentiel finie est de lever la dégénérescence des niveaux de torsion en un niveau non dégénéré de type A et un niveau dégénéré de type E . Ces symétries A et E sont définies dans le groupe C_3 dont les opérations laissent invariant l'hamiltonien de torsion. L'équation de torsion peut s'écrire [99] :

$$\left(-F \frac{d^2}{d\alpha^2} + V(\alpha) \right) U(\alpha) = EU(\alpha) \quad (3.73)$$

Après plusieurs substitutions dans cette équation, explicitées dans ce même article, elle peut se mettre sous la forme d'une équation de Mathieu. Les solutions de cette équation de torsion peuvent s'écrire comme :

$$\sum_k A_{3k} e^{i3k\alpha} \quad A \quad (3.74)$$

$$\sum_k A_{3k+1} e^{i(3k+1)\alpha} \quad E_1 \quad (3.75)$$

$$\sum_k A_{3k-1} e^{i(3k-1)\alpha} \quad E_2 \quad (3.76)$$

$$(3.77)$$

La première fonction d'onde correspond à la symétrie non dégénérée du groupe C_3 (A), alors que les deux dernières fonctions d'onde constituent la paire dégénérée deux

fois du groupe C_3 (symétrie E). Plus généralement on peut ré-écrire ces solutions sous la forme :

$$U_\sigma(\alpha) = \sum_k A_{3k+\sigma} e^{i(3k+\sigma)\alpha} \quad (3.78)$$

Ici σ est un indicateur de symétrie, $\sigma = 0$ et ± 1 pour les niveaux de symétrie A et E respectivement. Les niveaux de type A sont associés à un mouvement d'oscillation dans chacun des trois puits de potentiel, tandis que les niveaux de type E , doublement dégénérés, ont plutôt un caractère de rotation libre. La double dégénérescence des niveaux de type E est liée au fait que ce mouvement peut se produire dans les deux sens, sens des aiguilles d'une montre ou le sens contraire.

Pour les niveaux de torsion localisés dans le fond du potentiel (les trois premiers niveaux de l'isomère *cis*-CH₃ONO, voir figure 3.1), la situation est proche du cas «barrière élevée» et le nombre quantique de l'oscillateur harmonique v_t , introduit plus haut, peut être utilisé. Lorsque les niveaux de torsion sont par contre localisés au dessus ou très près du sommet de la barrière, le cas «barrière basse» est plus adapté et il vaut mieux alors utiliser le nombre quantique du rotateur libre m . Entre ces deux cas limites, c'est-à-dire près du sommet de la barrière, se trouve un domaine d'énergie pour lequel ni v_t ni m ne sont réellement de «bons» nombres quantiques et aucun des modèles «simples» mentionnés plus haut ne fonctionne.

Lorsque l'énergie de torsion augmente ou quand la barrière est très basse, le doublement des niveaux d'énergie augmente puisque l'effet tunnel à travers la barrière de potentiel est plus facile.

3.4.3 Structure des niveaux de torsion-vibration

A cette vision «à une dimension» de la structure des niveaux d'énergie pour les molécules possédant un rotateur interne, il faut ajouter les autres vibrations de faible amplitude existant dans les molécules (c'est à dire 14 modes normaux de vibration pour chacun des deux isomères du nitrite de méthyle). Dans la figure (3.3), les niveaux de vibration-torsion du *cis*-nitrite de méthyle sont représentés jusque 2000 cm⁻¹. La rotation n'est pas indiquée sur cette figure pour ne pas la rendre trop complexe. La colonne de gauche correspond aux vibrations de faible amplitude avec leur notation. La colonne de droite correspond aux sept premiers niveaux de torsion issus de l'état vibrationnel fondamental. Pour ces niveaux de torsion, seuls les deux premiers états ($v_t = 0$ et 1) sont placés avec certitude, suite aux résultats du chapitre 6, les autres ont été extrapolés. Au centre est montré le résultat d'un calcul impliquant à la fois toutes les vibrations de faible amplitude, les sept niveaux de torsion et toutes les combinaisons possibles entre ces niveaux. Il peut être aisément vu que même à des énergies modérées, la densité des niveaux (appelée aussi «bain de niveau») est déjà très importante. Cela signifie que les interactions de vibration-rotation-torsion sont probablement très importantes même assez bas en énergie.

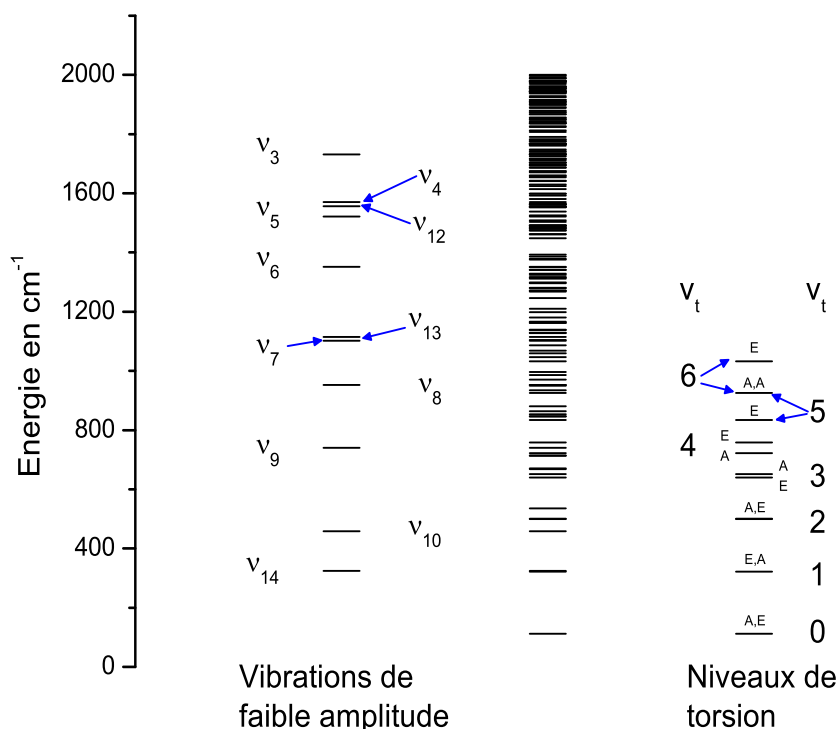


FIGURE 3.3: Niveaux d'énergie de vibration-torsion de la molécule de *cis*-CH₃ONO. La colonne de gauche correspond aux vibrations de faible amplitude, la colonne de droite représente les sept premiers états de torsion de l'état vibrationnel fondamental et la colonne du milieu illustre toutes les combinaisons entre différents niveaux de vibrations et de torsions. Trois niveaux d'énergie de vibration de faible amplitude ne sont pas représentés ici car ils sont au-dessus de 2000 cm⁻¹ (voir table 2.2).

Une autre difficulté importante rencontrée par les spectroscopistes qui étudient les spectres des molécules non-rigides est que les groupes ponctuels construits à partir de la géométrie de la molécule ne sont plus utilisables. Pour pouvoir décrire les propriétés de transformation des opérateurs et des grandeurs physiques en présence d'un mouvement de grande amplitude, il convient d'utiliser les groupes de permutation-inversion proposés par Longuet-Higgins [100], et décrits aussi dans le livre de Bunker [88].

Nous allons maintenant nous concentrer sur les outils théoriques permettant d'analyser les spectres d'une molécule toupie asymétrique possédant un rotateur interne CH₃ symétrique (de symétrie C_{3v} ou proche de la symétrie C_{3v}) [99, 101]. Dans le cas de la molécule de nitrite de méthyle qui nous intéresse, le reste du squelette moléculaire

ou «frame» possède un plan de symétrie (C_s).

3.4.4 Choix des coordonnées

Pour les molécules présentant un mouvement de grande amplitude, le développement théorique traditionnel, dans lequel les différentes grandeurs physiques décrivant le système (les moments d'inertie, la fonction potentielle ou le moment dipolaire électrique) sont développées en série de Taylor autour d'une configuration d'équilibre, n'est plus valable. En effet dans les molécules non-rigides, il n'y a plus de configuration d'équilibre unique pour chaque atome. Pour surmonter ce problème, Hougen, Bunker et Johns ont défini pour le cas des molécules non-rigides la notion de configuration de référence qui dépend de la coordonnée de grande amplitude, ici l'angle de torsion α , qui est l'angle entre un atome d'hydrogène du groupe méthyle et le plan composé du reste de la molécule. Tous les déplacements vibrationnels sont estimés par rapport à la configuration de référence et restent donc petits par rapport aux longueurs de liaisons. Grâce à cette astuce, il a été démontré que l'hamiltonien du système moléculaire peut être formulé d'une manière proche de celui d'une molécule semi-rigide [102].

Comme dans le cas des molécules semi-rigides, l'approximation de Born-Oppenheimer qui conduit à séparer l'équation d'onde de Schrödinger pour le mouvement des électrons de celle décrivant le mouvement des noyaux (Eqs. 3.10 et 3.11) est appliquée. L'idée principale introduite par Hougen, Bunker et Johns [102] pour le mouvement de grande amplitude est de traiter la variable décrivant le mouvement de grande amplitude (c'est-à-dire l'angle de torsion) avec les variables de rotation plutôt qu'avec les variables liées aux mouvements des vibrations de faible amplitude de la molécule.

Les coordonnées des atomes i dans le système d'axes du laboratoire sont reliées aux coordonnées dans le système d'axes attaché à la molécule par l'équation suivante [103] :

$$\vec{R}_i = \vec{R} + S^{-1}(\chi, \theta, \phi) [\vec{a}_i(\alpha) + \vec{d}_i] \quad (3.79)$$

Cette équation ressemble beaucoup à celle utilisée pour les molécules semi-rigides. Cependant dans cette équation, les $\vec{a}_i(\alpha)$ désignent la position du i^{ieme} atome dans la configuration de référence (et non plus dans la configuration d'équilibre) qui varie avec la coordonnée de grande amplitude α . Les \vec{d}_i représentent les déplacements vibrationnels définis dans le système d'axes (x, y, z) attaché à la molécule avec pour origine le centre de masse de celle-ci. \vec{R} représente le vecteur position du centre de masse dans le système d'axes du laboratoire (X, Y, Z) et enfin, le vecteur \vec{R}_i est le vecteur position de l'atome i également dans le système d'axes du laboratoire.

La matrice $S(\chi, \theta, \phi)$ est celle des cosinus directeurs :

$$S(\chi, \theta, \phi) = \begin{pmatrix} \cos \chi \cos \theta \cos \phi - \sin \chi \sin \phi & \cos \chi \cos \theta \sin \phi + \sin \chi \cos \phi & -\cos \chi \sin \theta \\ -\sin \chi \cos \theta \cos \phi - \cos \chi \sin \phi & -\sin \chi \cos \theta \sin \phi + \cos \chi \cos \phi & \sin \chi \sin \theta \\ \sin \theta \cos \phi & \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (3.80)$$

La matrice orthogonale $S^{-1}(\chi, \theta, \phi)$ permet de convertir les composantes d'un vecteur du système d'axes attaché à la molécule en ses composantes dans le système d'axes du laboratoire.

3.4.5 Energie cinétique

L'énergie cinétique s'exprime donc comme :

$$2T = \sum_i m_i \dot{\vec{R}}_i \cdot \dot{\vec{R}}_i \quad (3.81)$$

En dérivant l'équation (3.79), nous obtenons :

$$\dot{\vec{R}}_i = \dot{\vec{R}} + \dot{S}^{-1}(\chi, \theta, \phi) \cdot \vec{t}_i + S^{-1}(\chi, \theta, \phi) \cdot \dot{\vec{t}}_i \quad (3.82)$$

Avec

$$\vec{t}_i = \vec{a}_i(\alpha) + \vec{d}_i \quad (3.83)$$

Soit l'énergie cinétique se réécrit comme :

$$\begin{aligned} 2T &= \sum_i m_i \dot{\vec{R}} \cdot \dot{\vec{R}} + 2\dot{\vec{R}} \sum_i m_i \left[\dot{S}^{-1}(\chi, \theta, \phi) \cdot \vec{t}_i + S^{-1}(\chi, \theta, \phi) \cdot \dot{\vec{t}}_i \right] \\ &+ \sum_i m_i \left[\dot{S}^{-1}(\chi, \theta, \phi) \cdot \vec{t}_i \right] \left[\dot{S}^{-1}(\chi, \theta, \phi) \cdot \vec{t}_i \right] \\ &+ 2 \sum_i m_i \left[\dot{S}^{-1}(\chi, \theta, \phi) \cdot \vec{t}_i \right] \left[S^{-1}(\chi, \theta, \phi) \cdot \dot{\vec{t}}_i \right] \\ &+ \sum_i m_i \left[S^{-1}(\chi, \theta, \phi) \cdot \dot{\vec{t}}_i \right] \left[S^{-1}(\chi, \theta, \phi) \cdot \dot{\vec{t}}_i \right] \end{aligned} \quad (3.84)$$

Cependant en explicitant les degrés de liberté de chaque côté de l'équation (3.79), il en apparaît $3N$ à gauche et $3N+7$ à droite de cette équation (où N est le nombre d'atomes de la molécule). En effet il y a $3N$ degrés de liberté pour les déplacements vibrationnels de faible amplitude \vec{d}_i , un degré de liberté pour le mouvement de grande amplitude (l'angle de torsion α), 3 degrés de liberté pour la rotation globale (les angles d'Euler) et 3 degrés de liberté pour les coordonnées du centre de masse. Il faut donc trouver sept équations de contraintes pour rétablir l'équilibre entre les deux parties de l'équation. Physiquement, ces équations de contraintes vont permettre de préciser comment le système d'axes attaché à la molécule va suivre le déplacement des atomes durant les vibrations de la molécule.

La première équation de contrainte est que les vecteurs \vec{d}_i doivent être choisis de telle manière que le centre de masse de la molécule ne bouge pas pendant les vibrations de faible amplitude, soit :

$$\sum_i m_i \vec{d}_i = 0 \quad (3.85)$$

De la même manière, il semble logique d'appliquer une équation similaire à celle-ci pour que tout changement dans la configuration de référence laisse inchangé le centre de masse à l'origine du système d'axes :

$$\sum_i m_i \vec{a}_i(\alpha) = 0 \quad (3.86)$$

Grâce à ces deux équations, le deuxième terme de l'équation (3.84) qui décrit l'interaction entre les mouvements de translation et de vibration-rotation disparaît. Le premier terme (l'énergie de translation) devient quant à lui, complètement découplé des autres termes et peut être mis à l'écart comme pour les molécules semi-rigides. Nous avons donc réduit les degrés de liberté supplémentaires de 7 à 4.

La deuxième équation de contrainte est la condition d'Eckart que nous avons déjà vue pour les molécules semi-rigides (Eq. 3.12) mais adaptée ici pour les molécules non-rigides :

$$\sum_i m_i \vec{a}_i(\alpha) \times \vec{d}_i = 0 \quad (3.87)$$

Cette équation signifie que les vecteurs représentant les petits déplacements vibrationnels \vec{d}_i doivent être colinéaires aux vecteurs des positions $\vec{a}_i(\alpha)$ pour toutes les valeurs de l'angle de torsion α . Grâce à cette contrainte, il ne nous reste plus qu'un seul degré de liberté en trop. Comme pour les molécules semi-rigides, les conditions d'Eckart nous permettent d'orienter les axes liés à la molécule et de minimiser autant que possible le couplage entre la vibration et la rotation.

La dernière équation de contrainte permettant de fixer le dernier des 7 degrés de liberté est la condition dite de Sayvetz [103] :

$$\sum_i m_i \left(\frac{d\vec{a}_i(\alpha)}{d\alpha} \right) \cdot \vec{d}_i = 0 \quad (3.88)$$

La coordonnée de large amplitude α doit être construite de telle manière que les vecteurs de déplacements vibrationnels soient orthogonaux aux variations de la configuration de référence en fonction de l'angle de torsion.

Maintenant nous pouvons simplifier l'expression de l'énergie cinétique (3.84). Le premier terme est laissé pour compte et le deuxième disparaît, comme expliqué plus haut. De plus en utilisant plusieurs expressions intermédiaires explicitées dans la référence [104], il est montré que l'énergie cinétique totale peut se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned}
2T &= \omega \cdot I \cdot \omega \\
&+ 2\dot{\vec{a}} \cdot \omega \cdot \sum_i m_i (\vec{a}_i + 2\vec{d}_i) \times \left(\frac{d\vec{a}_i}{d\alpha} \right) + 2\omega \cdot \sum_i m_i \vec{d}_i \times \dot{\vec{d}}_i \\
&+ \sum_i m_i \dot{\vec{d}}_i^2 + \dot{\alpha}^2 \sum_i m_i \left[\left(\frac{d\vec{a}_i}{d\alpha} \right)^2 - 2\vec{d}_i \frac{d^2 \vec{a}_i}{d\alpha^2} \right] \quad (3.89)
\end{aligned}$$

Où ω est le vecteur vitesse angulaire et I le tenseur d'inertie défini par :

$$I_{\beta\gamma} = \sum_i m_i (\delta_{\beta\gamma} t_i^2 - t_{i\gamma} t_{i\beta}) \quad (3.90)$$

avec γ et $\beta = x, y, z$ et où $\delta_{\beta\gamma}$ est le symbole de Kronecker.

La prochaine étape est, comme pour les molécules semi-rigides, de réécrire l'énergie cinétique en utilisant les coordonnées normales définies par l'équation (3.20). Mais cette fois les coefficients $l_{ik}(\alpha)$ dépendent de α , la coordonnée de grande amplitude. Ainsi l'expression de l'énergie cinétique devient :

$$2T = \sum_{\beta,\gamma} \omega_\beta I_{\beta\gamma} \omega_\gamma + \sum_{k=1}^{3N-7} \dot{Q}_k^2 + 2 \sum_{\beta} \omega_\beta \sum_{k,l} \zeta_{k,l}^\beta Q_k \dot{Q}_l \quad (3.91)$$

Les sommations se font désormais sur les trois coordonnées du système d'axes moléculaires plus sur la coordonnée de grande amplitude $\beta, \gamma = (x, y, z, \alpha)$. Le vecteur ω a maintenant quatre coordonnées et le tenseur d'inertie I est une matrice 4×4 . Les constantes de couplage de Coriolis faisant intervenir l'angle de torsion α sont définies par :

$$\zeta_{kl}^\alpha = \sum_{i,\beta=x,y,z} l_{ik}^\beta \left(\frac{dl_{ik}^\beta}{d\alpha} \right) \quad (3.92)$$

3.4.6 Energie potentielle

L'énergie potentielle peut s'exprimer en série de Taylor comme pour les molécules semi-rigides (Eq. 3.17) à la différence près que le développement se fait autour de la configuration de référence (notée avec l'indice 0) et pour chaque valeur de α .

$$V(\alpha, Q_k) = V_0(\alpha) + \sum_k \left(\frac{\partial V(\alpha)}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_k \left(\frac{\partial^2 V(\alpha)}{\partial Q_k^2} \right)_0 Q_k^2 + \dots \quad (3.93)$$

Dans le cas des molécules semi-rigides, le terme linéaire (deuxième terme de l'Eq. 3.93) disparaît puisqu'il correspond à la dérivée du potentiel à la configuration d'équilibre qui par définition est nulle. En présence d'un mouvement de grande amplitude,

cette dérivée n'est plus égale à zéro, la configuration de référence n'étant pas la configuration à l'équilibre pour toutes les valeurs de α . Cependant ce terme peut être considéré comme petit si la géométrie du groupe méthyle et celle du reste de la molécule ne se déforment que très peu durant le mouvement de grande amplitude. Le terme linéaire de l'équation (3.93) sera donc négligé par la suite. Tous les termes d'ordres supérieurs non indiqués dans l'équation (3.93) décrivent comment la barrière de potentiel change lors des vibrations de faible amplitude. Ces termes anharmoniques sont considérés comme des perturbations, comme dans le cas des molécules semi-rigides.

Le premier terme de l'énergie potentielle, $V_0(\alpha)$, dépend de la coordonnée de grande amplitude. Il peut être périodique ou apériodique. Dans le cas qui nous intéresse ici, la rotation interne d'un groupe méthyle, le potentiel est périodique. Toute fonction périodique d'une seule variable peut être exprimée à l'aide des séries de Fourier :

$$F(\alpha) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(n\alpha) + \sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin(n\alpha) \quad (3.94)$$

De plus, si le potentiel est pris comme une fonction paire de α avec une période de $2\pi/n$ alors :

$$V_0(\alpha) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(n\alpha) \quad (3.95)$$

Avec

$$a_0 = - \sum_{n=1}^{\infty} a_n \quad (3.96)$$

$V_0(\alpha)$ est nul pour $\alpha = 0, \pm 2\pi/n, \pm 4\pi/n \dots$. Pour un rotateur interne, ce potentiel se met sous la forme :

$$V_0(\alpha) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{V_n}{2} (1 - \cos(n\alpha)) \quad (3.97)$$

Et plus particulièrement pour un rotateur C_{3v} comme CH_3 , lorsque le groupe méthyle tourne, il passe par trois configurations équivalentes lorsque α varie de 0 à 2π soit :

$$V_0(\alpha) = \frac{V_3}{2} (1 - \cos(3\alpha)) + \frac{V_6}{2} (1 - \cos(6\alpha)) + \dots \quad (3.98)$$

Le potentiel exprimé ainsi pour les deux isomères du nitrite de méthyle est représenté dans les figures (3.1) et (3.2).

Le terme V_3 représente la hauteur de la barrière de potentiel qui empêche la rotation interne. Elle peut être calculée par des méthodes *ab initio* [5] ou déduite expérimentalement comme montré plus tard à partir des spectres micro-onde ou infrarouge lointain, grâce aux dédoublements des niveaux d'énergie induits par effet

tunnel qui sont liés à la hauteur de cette barrière ou grâce à la mesure des transitions de la bande fondamentale de torsion $v_t = 1 - 0$.

3.4.7 Hamiltonien de vibration-rotation-torsion

En utilisant les coordonnées décrites dans la section (3.4.4), l'hamiltonien de vibration-rotation-torsion garde une forme similaire à celle de l'Eq. (3.23) mais les sommations s'effectuent sur quatre coordonnées (x, y, z, α) et celles sur les coordonnées de vibration de faible amplitude portent sur $k = 1, 3N - 7$. L'énergie potentielle dépend des coordonnées de faible amplitude Q_k et de l'angle de torsion α .

$$H_{vrt} = \frac{1}{2} \sum_{\beta, \gamma} \mu^{1/4} (J_\beta - \pi_\beta) \mu_{\beta\gamma} \mu^{-1/2} (J_\gamma - \pi_\gamma) \mu^{1/4} + \frac{1}{2} \sum_k \mu^{1/4} P_k \mu^{-1/2} P_k \mu^{1/4} + V(\alpha, Q_k) \quad (3.99)$$

Les moments angulaires de rotation globale qui interviennent dans cet hamiltonien ont la même forme que celle décrite par les équations (3.31). De plus le moment angulaire de rotation interne est défini comme :

$$J_\alpha = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \alpha} \quad (3.100)$$

Les autres moments impliqués dans l'équation (3.99) sont :

$$P_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_k} \\ \pi_\beta = \sum_{kl} \zeta_{kl}^\beta Q_k P_l \quad (3.101)$$

Comme dans le cas des molécules semi-rigides, la matrice $\mu_{\beta\gamma}$ représente toujours l'inverse du tenseur d'inertie I' mais devient dans le cas d'une molécule non-rigide un tenseur 4×4 . Le tenseur d'inertie s'exprime comme :

$$I'_{\beta\gamma} = I_{\beta\gamma} - \sum_{klm} \zeta_{km}^\beta \zeta_{lm}^\gamma Q_k Q_l \quad (3.102)$$

μ est le déterminant de la matrice $\mu_{\beta\gamma}$ et les constantes de Coriolis ζ_{kl}^β sont définies par :

$$\zeta_{kl}^\beta = \sum_i \left(l_{ik}^\gamma l_{il}^\delta - l_{ik}^\delta l_{il}^\gamma \right) \\ \zeta_{kl}^\alpha = \sum_{i\beta} l_{ik}^\beta \frac{dl_{ik}^\beta}{d\alpha} \quad (3.103)$$

Il est important de noter que par rapport à l'hamiltonien de Darling-Dennison utilisé pour les molécules semi-rigides, toutes les quantités apparaissant dans l'équation (3.99) dépendent de la coordonnée de grande amplitude.

3.4.8 Séparation de la vibration du mouvement de rotation-torsion

Dans le cas des molécules semi-rigides, l'hamiltonien complet de Darling-Dennison est difficile à traiter. Différentes approximations sont donc utilisées, approximations basées sur le développement en série de l'inverse du tenseur d'inertie $\mu_{\beta\gamma}$ et de la fonction potentielle $V(Q_k)$ en termes de coordonnées normales autour de la configuration d'équilibre. L'utilisation des méthodes de perturbation pour traiter les termes d'ordres supérieurs de ces développements en série est justifiée car les amplitudes de vibration sont faibles par rapport aux distances inter-atomiques et les développements en série de $\mu_{\beta\gamma}$ et de $V(Q_k)$ convergent vite. Ceci n'est pas vrai bien sûr pour les molécules non-rigides. L'hamiltonien de l'équation (3.99) évite cette difficulté en utilisant une configuration de référence qui suit le mouvement de grande amplitude. Tous les déplacements vibrationnels sont mesurés par rapport à cette configuration et restent donc petits.

Comme pour les molécules semi-rigides, une expression approchée de l'équation (3.99) peut être obtenue en négligeant les moments angulaires de vibration π_β et en négligeant la dépendance dans les coordonnées normales Q de la matrice μ d'inertie.

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_k P_k P_k + \frac{1}{2} \sum_{\beta\gamma=x,y,z,\alpha} \mu_0^{1/4} J_\beta \mu_{\beta\gamma}^0 \mu_0^{-1/2} J_\gamma \mu_0^{1/4} + V(\alpha, Q_k) \quad (3.104)$$

Utilisant un argument du même type que celui proposé par Born-Oppenheimer pour séparer le mouvement électronique du mouvement nucléaire, le problème vibrationnel peut être séparé (à l'ordre zéro) du mouvement de torsion-rotation. Le problème vibrationnel est supposé résolu en utilisant α comme un paramètre :

$$\left[\frac{1}{2} \sum_k P_k P_k + V(\alpha, Q_k) \right] \Psi_{vib}(\alpha, Q_k) = E_{vib}(\alpha) \Psi_{vib}(\alpha, Q_k) \quad (3.105)$$

L'approche proposée par Kirtman [105] utilise différentes transformations de van Vleck où les termes de couplages entre la vibration, la rotation globale et la rotation interne sont considérés comme une perturbation *. Un hamiltonien effectif est déduit par cette approche pour le mouvement de rotation-torsion pour chaque état vibrationnel de faible amplitude v :

$$\tilde{H}_v = \tilde{H}_0 + \tilde{H}_1 + \tilde{H}_2 + \dots \quad (3.106)$$

Où

$$\tilde{H}_0 = E_{vib}(\alpha) \quad (3.107)$$

*. L'application du traitement de perturbation de van Vleck suppose que les différences entre les niveaux d'énergie de rotation-torsion sont petites par rapport aux différences entre les niveaux d'énergie de vibration.

$$\tilde{H}_1 = \langle \Psi_v | \sum_{\beta\gamma=x,y,z,\alpha} \mu_0^{1/4} J_\beta \mu_{\beta\gamma}^0 \mu_0^{-1/2} J_\gamma \mu_0^{1/4} + V(\alpha) | \Psi_v \rangle \quad (3.108)$$

$$\tilde{H}_2 = \sum_{v \neq v'} \frac{|\langle \Psi_v | \sum_{\beta\gamma=x,y,z,\alpha} \mu_0^{1/4} J_\beta \mu_{\beta\gamma}^0 \mu_0^{-1/2} J_\gamma \mu_0^{1/4} + V(\alpha) | \Psi_{v'} \rangle|^2}{E_v(\alpha) - E_{v'}(\alpha)} \quad (3.109)$$

Les transformations proposées par Kirtman ne sont pas décrites plus en détail dans ce document. Si les états vibrationnels de faible amplitude sont bien séparés les uns des autres, chaque état de vibration peut être décrit par un hamiltonien effectif H_v et l'influence des autres modes de vibration se fait sentir implicitement via des paramètres d'ordre supérieur dont nous parlons plus tard. Nous allons nous pencher à présent sur l'étape suivante qui est de résoudre le problème de la torsion-rotation pour un état vibrationnel donné.

3.4.9 Hamiltonien de rotation-torsion

Classification des méthodes et des codes traitant la rotation-torsion

Seul le cas de la rotation interne d'un groupe C_{3v} et d'un squelette de symétrie C_s est abordé dans cette partie. Beaucoup de détails sur cette partie peuvent être trouvés dans l'excellente revue de Lin et Swalen [99].

Dans le paragraphe (3.4.4), nous avons introduit la notion de configuration de référence $\vec{a}_i(\alpha)$ pour chaque valeur de l'angle de torsion α . Il existe cependant plusieurs façons d'orienter la configuration de référence par rapport au système d'axes. Ce choix influence la forme de l'opérateur hamiltonien ainsi que les propriétés de transformation de la théorie des groupes qui y sont associées. Il est donc important que nous les détaillons ici, d'autant plus qu'une certaine confusion règne parfois dans la littérature quant à la classification de ces différentes méthodes.

Traditionnellement, la classification des méthodes traitant de l'hamiltonien de rotation-torsion dépend du système d'axes dans lequel cet hamiltonien est établi. Dans cette thèse, nous avons bien sûr gardé cette classification historique, mais nous désirons aussi introduire un autre concept de classification qui dépend de la sélection des états inclus dans le modèle plutôt que des systèmes d'axes et de l'hamiltonien. De nos jours, les performances des ordinateurs permettent de traiter l'ensemble des états associés au mouvement de grande amplitude (dans notre cas la torsion) jusqu'à un certain degré de troncation. Nous qualifions ces méthodes de «méthodes globales» [106]. Elles fournissent un seul jeu de paramètres caractérisant tous les niveaux de torsion v_t appartenant à un niveau de vibration donné. D'autres méthodes existent qui séparent au contraire les états en groupes (de symétrie A et E ou par ordre énergétique des états v_t) et traitent chaque groupe d'états en utilisant un hamiltonien pour chaque groupe. Nous appellerons ces méthodes qui fournissent un jeu de paramètres

par groupe d'états les «méthodes locales ou effectives».

Dans un premier temps, un système d'axes arbitraires (xyz) lié à la molécule est défini. Dans cette molécule, le plan de symétrie contient les coordonnées x et z . Les interactions de type Coriolis entre le moment angulaire de rotation interne du groupe méthyle p_α et le moment angulaire de rotation globale vont être présentes sous la forme de termes $p_\alpha J_{\beta=x,y,z}$. Mais dans les cas où l'axe du rotateur interne se trouve dans le plan de symétrie (xz), les termes du type $J_x J_y$, $J_z J_y$ et $p_\alpha J_y$ sont nuls et ne restent que les termes $p_\alpha J_x$ et $p_\alpha J_z$. Historiquement trois systèmes d'axes ont été utilisés :

1. Le système d'axes principal d'inertie, qui s'appelle PAM dans la littérature pour «Principal Axis Method». Les codes basés sur cette méthode PAM sont tous (à notre connaissance) de types effectifs ou locaux comme, par exemple, le programme JB95 écrit par Plusquellic [107] qui a été appliqué à plusieurs molécules d'intérêt biologique [108, 109]. Ce code traite séparément non seulement chaque état de torsion v_t mais aussi chaque état de symétrie A et E . Comme nous n'avons pas utilisé nous-même cette méthode, nous n'en décrivons ici que ses aspects importants. Cette méthode locale fonctionne bien lorsque la toupie est de faible masse par rapport au reste de la molécule et lorsque les valeurs étudiées du nombre quantique K associé à la projection du moment angulaire de rotation J sur l'axe de symétrie sont faibles.
2. En partant du système PAM et en appliquant une rotation autour de l'axe y d'un angle judicieusement choisi, le terme $p_\alpha J_x$ qui empêche la séparation de la torsion et de la rotation est éliminé à l'ordre zéro. Ce système est appelé RAM «Rho Axis Method». Le code BELGI que nous avons utilisé est basé sur cette méthode et il appartient à la méthode globale [106]. Il a été appliqué sur de nombreuses molécules avec des barrières de torsion tant élevées que basses [73, 96, 98, 6]. Cette méthode sera décrite en détails ci-après. Un autre programme qui utilise à présent le système d'axes RAM est SPFIT/SPCAT écrit par Pickett, et très populaire parmi les spectroscopistes pour les molécules semi-rigides [110]. Au départ ce code appartenait à la catégorie des méthodes locales mais récemment, avec l'ajout du code IAMCALC, les interactions entre les plus bas niveaux de torsion ont été prises en compte donnant à ce code un caractère plus global.
3. Dans le troisième système d'axes, après avoir effectué une première rotation autour de l'axe y comme pour le système RAM, on effectue une deuxième rotation autour de l'axe z qui dépend cette fois de l'angle de torsion. Les deux termes $p_\alpha J_x$ et $p_\alpha J_z$ sont alors éliminés. C'est le système d'axes IAM «Internal Axis Method». Le système IAM requiert l'introduction de groupes de permutation-inversion étendus [111] entre autres difficultés. A notre connaissance, il n'existe

pas de version moderne d'un code basé sur cette méthode, probablement en raison de ces complications liées à la théorie des groupes.

Toutes les méthodes et codes disponibles actuellement † ne sont pas faciles à classer, certaines entrent dans une quatrième catégorie qualifiée de méthodes combinées d'axes ou CAM «Combined Axis Methods» parce qu'elles établissent l'hamiltonien (ou une partie) dans le système RAM mais ensuite effectuent une transformation de retour au système d'axes principaux PAM. L'une de ces méthodes a été développée par Groner pour un ou deux rotateurs internes et s'appelle «ERHAM : Effective Rotational-torsional Hamiltonian» [112]. Cette procédure a été appliquée à des molécules contenant deux rotateurs internes comme le diméthyle éther (CH_3OCH_3) [113] ou l'acétone (CH_3COCH_3) [114]. . . Plus récemment ERHAM a été aussi appliquée à des molécules contenant un rotateur interne comme l'acide pyruvique ($\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$) [115] ou le carbamate de méthyle $\text{NH}_2\text{COOCH}_3$ [116]. Le code ERHAM est de type effectif et traite chaque état de torsion séparément, en négligeant les éléments de matrice de l'hamiltonien entre différents états de torsion. Il fonctionne donc surtout pour des barrières de torsion assez élevées.

Une autre méthode combinée RAM-PAM (ou CAM «Combined Axis Method»), bien qu'historiquement appelée IAM, a été développée par Woods [117, 118]. La méthode de Woods a eu différentes filiations, notamment un code écrit à Lille que nous ne détaillons pas ici (van Eijck *et al.* [119], Vacherand *et al.* [120], Maes *et al.* [121], Nair *et al.* [122]). Finalement la méthode de Woods a été aussi utilisée dans le code XIAM écrit à Kiel par Hartwig et Dreizler, qui peut calculer les positions des raies pour un, deux ou trois rotateurs internes [123]. Il peut aussi calculer les dédoublements dus aux moments quadripolaires des noyaux et ceux dus aux effets de spin rotation (pour les termes diagonaux dans le nombre quantique de rotation J). Ce code est très utilisé par les spectroscopistes à cause de sa facilité d'utilisation et de sa rapidité [124, 125, 126]. XIAM établit l'hamiltonien dans le système d'axes principaux de la molécule entière, mais ensuite l'opérateur de rotation interne de chaque groupe méthyle est exprimé dans son propre système d'axes RAM. Après diagonalisation de la matrice associée à l'hamiltonien, les paramètres de rotation sont transformés dans le système d'axes principaux. XIAM appartient également aux méthodes effectives qui traitent chaque état de torsion séparément. Seuls quelques termes de couplages du 4^{ème} ordre entre la rotation interne et la rotation globale sont introduits dans le code, ce qui explique la vitesse de XIAM (et son succès), en tous cas dans les premières étapes d'attribution des spectres.

La méthode PAM

Le point de départ est l'une des configurations à l'équilibre pour les atomes i , \vec{a}_i définie dans un système d'axes arbitraire (x', y', z') . Cette configuration est choisie de

†. Voir le site web PROSPE de Z. Kisiel, <http://www.ifpan.edu.pl/kisiel/prospe.htm>

Prog.	Syst. d'axes	Méthode	Avantages	Limites	Références
JB95	PAM	Effective, perturbative v_t séparément A et E séparément	Rapide Efficace Interface graphique	ρ et K petits Pas d'infos directes sur la barrière	[107]
BELGI	RAM	Globale v_t ensemble A et E ensemble	Hauts et basses barrières Bonne prédiction états de torsion supérieurs Interaction entre différents v_t Info direct sur la barrière	Relativement lent pour J et K élevés	[106]
V6code	RAM	Globale v_t ensemble A et E ensemble	Les mêmes que BELGI mais plus rapide Peut aussi traiter une barrière d'ordre six	Non disponible sur le web	[127]
SPFIT SPCAT	RAM	Effective Récemment changement vers la méthode globale avec IAMCALC	Beaucoup utilisé pour molécules semi-rigides Utilisé pour prédiction base de données JPL et CDMS	Problème pour évaluer la qualité des prédictions peu d'infos disponibles publiées	[110]
ERHAM	CAM	Effective v_t séparément	1 ou 2 rotateur(s) interne(s) Rapide	Pas d'infos directes sur la barrière	[112]
XIAM	CAM	Effective v_t séparément	Rapide Facile à utiliser Info direct sur la barrière Effet quadrupolaire Effet spin-rotation Jusqu'à 3 rotateurs internes	Moins bons résultats pour raies E des molécules avec basses barrières Uniquement travaux avec $v_t = 0$ publiés	[123]

TABLE 3.10: *Résumé des codes existants qui traitent la rotation interne d'un ou plusieurs groupes C_{3v} .*

telle sorte que l'axe z' se trouve le long de l'axe de symétrie du rotateur interne et la position du centre de masse de la molécule est notée A . Pour la molécule de nitrite de méthyle CH_3ONO , un atome d'hydrogène appartenant au groupe méthyle ainsi que les atomes CONO sont dans le plan $x'z'$.

Ainsi les coordonnées en PAM peuvent s'écrire [111] :

$$\vec{R}_i = \vec{R} + S^{-1}(\chi, \theta, \phi) \cdot T_{PAM}^{-1} \left\{ S^{-1}(\alpha, 0, 0) \cdot [\vec{a}_i + \vec{d}_i] - A \right\} \quad (3.110)$$

Où S est une matrice de transformation qui n'apparaît pas pour les molécules semi-rigides. Elle est unitaire pour les atomes appartenant au squelette (ONO) et fait tourner les positions et les vecteurs déplacements vibrationnels des atomes du groupe méthyle d'un angle α autour de z' .

$$S^{-1}(\alpha, 0, 0) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.111)$$

La matrice T_{PAM}^{-1} applique une rotation aux vecteurs positions et aux déplacements vibrationnels de tous les atomes de la molécule de sorte que les positions finales soient localisées dans un système d'axes principaux d'inertie notés (a, b, c) . Notons que les matrices A et T_{PAM} sont constantes car la rotation interne d'un groupe méthyle symétrique n'affecte ni le centre de masse ni l'orientation des axes principaux de la molécule. La matrice $S^{-1}(\chi, \theta, \phi)$ définie dans l'équation (3.80) permet d'orienter la molécule dans le système d'axes du laboratoire. Le vecteur \vec{R} représente la position du centre de masse dans le système d'axes du laboratoire. Enfin \vec{R}_i représentent les coordonnées des atomes i dans le repère du laboratoire.

Si les vibrations de petites amplitudes sont négligées, l'équation (3.110) permet de déduire l'énergie cinétique et l'hamiltonien de rotation-torsion ci-dessous [99, 111] :

$$H_{PAM} = F(p_\alpha - \rho J)^2 + V(\alpha) + AJ_a^2 + BJ_b^2 + CJ_c^2 \quad (3.112)$$

L'opérateur J est le moment angulaire de rotation de la molécule, p_α est le moment angulaire conjugué à la coordonnée de grande amplitude α . $V(\alpha)$ est la fonction potentielle pour un rotateur interne C_{3v} définie dans l'équation (3.98). Les constantes de rotation A, B, C , la constante de rotation associée au groupe méthyle F et le vecteur ρ sont reliés aux moments d'inertie de la molécule I_a, I_b, I_c et au moment d'inertie du groupe méthyle I_α par les expressions :

$$\begin{aligned} A &= \frac{\hbar^2}{2I_a} & \rho_a &= \frac{\lambda_a I_\alpha}{I_a} \\ B &= \frac{\hbar^2}{2I_b} & \rho_b &= \frac{\lambda_b I_\alpha}{I_b} \\ C &= \frac{\hbar^2}{2I_c} & \rho_c &= \frac{\lambda_c I_\alpha}{I_c} \\ F &= \frac{\hbar^2}{2rI_\alpha} & r &= 1 - I_\alpha \left(\frac{\lambda_a^2}{I_a} + \frac{\lambda_b^2}{I_b} + \frac{\lambda_c^2}{I_c} \right) \end{aligned} \quad (3.113)$$

Les $\lambda_a, \lambda_b, \lambda_c$ sont les cosinus directeurs de l'axe de symétrie i du groupe méthyle dans le système d'axes principaux de la molécule $\lambda_\beta = \cos(\theta(i, \beta))$ avec $\beta = x, y, z = b, c, a$.

Malgré l'utilisation du système d'axes principaux, notons que si nous développons l'hamiltonien de l'équation (3.112) en série de puissance de J , les termes croisés $(J_i J_j + J_j J_i)$ avec $i, j = a, b, c$ et les trois termes en $p_\alpha J_i$ apparaissent et le coefficient de J_i^2 n'est plus $\hbar/2I_i$. Pour une molécule comme CH_3ONO , où la rotation de

l'axe C_3 du groupe méthyle se trouve dans le plan de symétrie (a, b) de la molécule, $\lambda_c = \rho_c = 0$ dans les équations (3.113); et T_{PAM} de l'équation (3.110) prend la forme simple d'une rotation autour de l'axe $y = c$, $T_{PAM} = S(0, \theta_{PAM}, 0)$ avec la correspondance des axes $a, b, c \rightarrow z, x, y$.

En principe, un code basé sur la diagonalisation directe de la matrice associé à l'hamiltonien PAM de l'équation (3.112) serait aujourd'hui aisé à écrire, mais à notre connaissance un tel code n'est pas disponible. Historiquement, ce sont des traitements de type perturbatif qui ont été utilisés pour la méthode PAM. L'approximation principale qui est formulée dans la littérature consiste à traiter les termes croisés $-2F\rho_\alpha \left(\sum_{g=a,b,c} \rho_g J_g \right)$ comme des perturbations et à appliquer plusieurs transformations de van Vleck successives. Ces transformations permettent de réduire les éléments de matrice qui proviennent de ces termes croisés (et qui ne sont pas diagonaux dans le nombre quantique de torsion v_t) à un ordre suffisamment élevé afin qu'ils puissent être négligés en première approximation. L'hamiltonien ainsi transformé peut être factorisé en matrices effectives de rotation plus petites, une par état de v_t et une pour chaque état de symétrie $A(\sigma = 0)$ et $E(\sigma = \pm 1)$.

$$H_{v\sigma}^{PAM} = H_R + F \sum_n W_{v\sigma}^{(n)} \sum_g (\rho_g J_g)^n \quad (3.114)$$

Avec

$$H_R = AJ_a^2 + BJ_b^2 + CJ_c^2 \quad (3.115)$$

Les coefficients $W_{v\sigma}^{(n)}$ de l'équation (3.114) résultent du traitement perturbatif de van Vleck. Ils sont tabulés [128] et leurs valeurs dépendent d'un paramètre appelé «barrière réduite» $s = 4V_3/9F$. Clairement cette méthode comme nous l'avons décrite appartient aux méthodes dites effectives ou locales puisque chaque groupe d'états (chaque état A et E et chaque état de torsion) est traité avec son propre hamiltonien. C'est également une méthode perturbative.

Une limitation importante de la méthode PAM historique est que ce traitement de perturbation est valable si le paramètre de barrière réduite s n'est pas trop petit. En effet les coefficients $W_{v\sigma}^{(n)}$ augmentent rapidement quand s diminue [128]. Il est souvent dit, pour cette raison, que le système PAM est un système approprié dans le cas des hautes barrières. Cela signifie que le traitement perturbatif ou local de l'approche PAM n'est pas valable lorsque les dédoublements $A - E$ sont grands par rapport aux différences d'énergie entre deux états de torsion v_t , une situation qui se produit si la barrière de torsion est très basse ou si l'état de torsion considéré est proche ou situé au dessus du sommet de la barrière.

De plus, pour une hauteur de barrière donnée, la convergence de la série de perturbation est aussi mesurée par la grandeur du terme $\sum_g (\rho_g J_g)$, lequel peut être donné de manière approchée, à la limite d'une molécule toupie symétrique, par le rapport

$KI_\alpha/I_{a(c)}$ où K est le nombre quantique associé à la projection de l'opérateur de rotation J sur l'axe de symétrie a ou c de la molécule [128]. La convergence est rapide si la valeur du paramètre ρ est petite (c'est-à-dire si la partie du squelette de la molécule est beaucoup plus lourde que le rotateur interne puisque ρ dépend des rapports du moment d'inertie du rotateur interne par rapport aux moments d'inertie de la molécule entière) et si seules de basses valeurs de K sont étudiées.

Dans le traitement perturbatif ou local PAM, chaque état de torsion v_t est traité séparément, mais les états A et E sont aussi souvent traités séparément, pour des raisons d'efficacité essentiellement lorsque le traitement simultané de ces états ne donnent pas de bons résultats. Le comportement des niveaux d'énergie A et E est en effet très différent. Pour les états A , les coefficients $W_{vA}^{(n)}$ de l'équation (3.114) sont nuls pour les valeurs impaires de n [128]. Il n'y a donc pas de termes d'ordre impair dans l'hamiltonien (3.114) et il est possible de traiter les états A par un hamiltonien standard de type Watson. L'hamiltonien effectif pour un état A donné au second ordre est [108, 128] :

$$H_{v_t}^{PAM}(A) = A_{v_t A} J_a^2 + B_{v_t A} J_b^2 + C_{v_t A} J_c^2 + \sum_{g, g' = a, b, c} E_{A, gg'} (J_g J_{g'} + J_{g'} J_g) \quad (3.116)$$

Avec

$$E_{A, gg'} = F W_{v_t A}^{(2)}(\rho_g \rho_{g'}) \quad (3.117)$$

Pour les états E , les termes d'ordre impair peuvent être importants, et dans ce cas, il faut ajouter à l'hamiltonien de type Watson les termes linéaires et cubiques en J_g [108, 128] :

$$H_{v_t}^{PAM}(E) = A_{v_t E} J_a^2 + B_{v_t E} J_b^2 + C_{v_t E} J_c^2 + \sum_{g, g' = a, b, c} E_{E, gg'} (J_g J_{g'} + J_{g'} J_g) + \sum_g D_g J_g + G_a J_a^3 + \dots \quad (3.118)$$

Avec

$$\begin{aligned} E_{E, gg'} &= F W_{v_t E}^{(2)}(\rho_g \rho_{g'}) \\ D_g &= F \rho_g W_{v_t E}^{(1)} \\ G_a &= F \rho_a^3 W_{v_t E}^{(3)} \end{aligned} \quad (3.119)$$

Une propriété intéressante des coefficients $W_{v\sigma}^{(2n)}$ est que [128] :

$$W_{vA}^{(2n)} = -2W_{vE}^{(2n)} \quad (3.120)$$

Il est donc possible d'obtenir une approximation des valeurs pour les constantes du rotateur «rigide» (c'est-à-dire sans la contribution de la rotation interne) à partir des constantes A_A et A_E issues d'un calcul perturbatif ou local PAM [129] :

$$A_R = \frac{A_A + 2A_E}{3} \quad (3.121)$$

Avec des équations similaires pour B_R et C_R .

Les éléments de matrice de l'hamiltonien (3.112) peuvent s'écrire dans la base des fonctions d'onde :

$$|J \pm KM\rangle e^{i(3k+\sigma)\alpha} \quad (3.122)$$

Les fonctions d'onde d'une toupie symétrique $|JKM\rangle$ ont la forme des fonctions de Wigner [130] :

$$\left(\frac{2J+1}{8\pi^2}\right)^{\frac{1}{2}} D_{KM}^{(J)}(\chi, \theta, \phi) \quad (3.123)$$

Ce sont les fonctions propres des opérateurs moments angulaires J^2 et J_z . Les fonctions $e^{i(3k+\sigma)\alpha}$ sont les fonctions propres de l'opérateur moment angulaire de la rotation interne p_α avec σ l'indicateur de symétrie qui vaut 0 pour les espèces de type A et ± 1 pour les espèces de type E . L'indice k est un entier qui sert à indexer la base des fonctions de torsion ($k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$).

La méthode RAM

Cette méthode est celle que nous avons utilisée et pour cette raison nous la décrivons plus en détail. Le problème de la méthode perturbative ou locale PAM exposée ci-dessus est que l'hamiltonien de l'équation (3.114) converge très lentement (spécialement lorsque la barrière est basse et/ou lorsque ρ et K sont grands). La présence du terme croisé $2F\rho p_\alpha \cdot J$ dans l'hamiltonien (3.112) rend difficile la séparation entre la rotation et la torsion. Pour cette raison, comme décrit par Lin et Swalen dans leur article de revue [99], Dennison, Hecht et leurs collaborateurs [131, 132, 133, 134] ont proposé d'utiliser un système d'axes différent qui élimine les termes $-2F\rho_x p_\alpha \cdot J_x$ et $-2F\rho_y p_\alpha \cdot J_y$.

Dans le cas des molécules avec un plan de symétrie (a, b) et avec la correspondance $a, b, c \rightarrow z, x, y$, le terme croisé $-2F\rho_y p_\alpha \cdot J_y$ n'existe pas à cause des restrictions dues à la symétrie. Il suffit d'une rotation d'un angle θ_{RAM} autour de l'axe hors-plan $y = c$ pour éliminer le terme $-2F\rho_x p_\alpha \cdot J_x$. L'hamiltonien résultant contient donc seulement le terme $-2F\rho_z p_\alpha \cdot J_z$ qui ne donne lieu qu'à des éléments de matrice en $\Delta K = 0$. Le nouveau système d'axes est relié au système d'axes principaux d'inertie par une rotation et le nouvel axe z est parallèle au vecteur ρ , puisque par définition $\rho_x = \rho_y = 0$, d'où le nom du système d'axes «Rho Axis Method» [111].

Cette rotation peut être accomplie en appliquant la transformation de contact ci-dessous [111] :

$$H_{RAM} = e^{-i \arctan(\rho_x/\rho_z)J_y/\hbar} H_{PAM} e^{i \arctan(\rho_x/\rho_z)J_y/\hbar} \quad (3.124)$$

Puisque

$$e^{-i \arctan(\rho_x/\rho_z)J_y/\hbar} (p_\alpha \rho_x J_x + p_\alpha \rho_z J_z) e^{i \arctan(\rho_x/\rho_z)J_y/\hbar} = \rho p_\alpha J_z \quad (3.125)$$

Cette équation ne dépend pas explicitement des cosinus directeurs λ_x, λ_z qui précisent l'orientation du groupe méthyle dans le système d'axes PAM mais bien de l'angle noté θ_{RAM} qui est l'angle entre le système d'axes RAM et le système d'axes PAM, donné par :

$$\theta_{RAM} = \arctan\left(\frac{\rho_x}{\rho_z}\right) = \arctan\left(\frac{I_z \lambda_x}{I_x \lambda_z}\right) \quad (3.126)$$

L'hamiltonien de rotation-torsion à l'ordre zéro s'écrit donc dans le système RAM comme :

$$\begin{aligned} H_{RAM} = & F(p_\alpha - \rho J_z)^2 + V(\alpha) \\ & + A_{PAM}(\cos \theta_{RAM} J_z - \sin \theta_{RAM} J_x)^2 \\ & + B_{PAM}(\sin \theta_{RAM} J_z + \cos \theta_{RAM} J_x)^2 \\ & + C_{PAM} J_y^2 \end{aligned} \quad (3.127)$$

Le signe entre p_α et ρJ_z est arbitraire, il définit la direction de l'axe z_{RAM} .

L'hamiltonien (3.127) se réécrit pour les molécules asymétriques proches de la limite allongés ou «prolate» (c'est le cas pour le *trans*-CH₃ONO et le *cis*-CH₃ONO) en faisant la correspondance $x, y, z \rightarrow b, c, a$ ainsi qu'en rajoutant les termes d'ordre supérieurs comme :

$$H_{RAM} = H_{tor} + H_{rot} + H_{dis} + H_{int} \quad (3.128)$$

Avec

$$H_{tor} = F(p_\alpha - \rho J_a)^2 + V(\alpha) \quad (3.129)$$

$$H_{rot} = A(\cos \theta_{RAM} J_a - \sin \theta_{RAM} J_b)^2 + B(\sin \theta_{RAM} J_a + \cos \theta_{RAM} J_b)^2 + C J_c^2 \quad (3.130)$$

En groupant les termes on obtient pour H_{rot} :

$$H_{rot} = A_{RAM} J_a^2 + B_{RAM} J_b^2 + C_{RAM} J_c^2 + D_{ab}(J_a J_b + J_b J_a) \quad (3.131)$$

H_{dist} représente les termes habituels de distorsion centrifuge. H_{int} contient les interactions torsion-rotation d'ordres plus élevés. Ces opérateurs sont le produit d'un opérateur de la partie de torsion du type p_α , $(1 - \cos(3\alpha))$, $(1 - \cos(6\alpha))$,... et de la rotation globale J^2 , J_a , J_b , J_c à différentes puissances, comme montré dans la table (3.11). Cette table peut être étendue aux ordres supérieurs dans les opérateurs de rotation ou de torsion.

torsion rotation	1	$1 - \cos(3\alpha)$	p_α^2	$J_a p_\alpha$	$1 - \cos(6\alpha)$	p_α^4	$J_a p_\alpha^3$...
1		$V_3/2$	F	ρ	$V_6/2$	k_4	k_3	
J^2	$(B + C)/2$	F_v	G_v	L_v	N_v	M_v	k_{3J}	
J_a^2	$A - (B + C)/2$	k_5	k_2	k_1	K_2	K_1	k_{3K}	
$J_b^2 - J_c^2$	$(B - C)/2$	c_2	c_1	c_4	c_{11}	c_3	c_{12}	
$J_a J_b + J_b J_a$	D_{ab}	d_{ab}	Δ_{ab}	δ_{ab}	d_{ab6}	$\Delta\Delta_{ab}$	$\delta\delta_{ab}$	
$J_a J_c + J_c J_a$	D_{ac}							
$J_b J_c + J_c J_b$	D_{bc}							
$-J^4$	D_J	f_v	g_v	l_v	N_{vJ}	M_{vJ}	k_{3JJ}	
$-J^2 J_a^2$	D_{JK}	k_{5J}	k_{2J}	k_{1J}	K_{2J}	K_{1J}	k_{3JK}	
$-J_a^4$	D_K	k_{5K}	k_{2K}	k_{1K}		K_{1K}	k_{3KK}	
$-2J^2(J_b^2 - J_c^2)$	δ_J	c_{2J}	c_{1J}	c_{4J}		c_{3J}	c_{12J}	
$-\{J_a^2, (J_b^2 - J_c^2)\}$	δ_K	c_{2K}	c_{1K}	c_{4K}				
$J^2 \{J_b, J_c\}$	D_{bcJ}							
$J^2 \{J_a, J_c\}$	D_{acJ}							
$J^2 \{J_a, J_b\}$	D_{abJ}	d_{abJ}						
$J_a^2 \{J_a, J_b\}$	D_{abK}	d_{abK}						
J^6	H_J							
$J^4 P_a^2$	H_{JK}		k_{2JJ}	k_{1JJ}				
$J^2 P_a^4$	H_{KJ}		k_{2JK}	k_{1JK}				
J_a^6	H_K							
$2J^4(J_b^2 - J_c^2)$	h_J							
$J^2 \{J_a^2, (J_b^2 - J_c^2)\}$	h_{JK}							
$\{J_a^4, (J_b^2 - J_c^2)\}$	h_K							
$J^4 \{J_a, J_b\}$	D_{abJJ}							
$J^2 J_a^2 \{J_a, J_b\}$	D_{abJK}							

TABLE 3.11: Liste non exhaustive des termes permis par symétrie pour une molécule asymétrique C_s possédant un rotateur interne C_{3v} dans le système d'axes RAM et programmés dans le code BELGI- C_s .

Finalement, les relations qui permettent de convertir les constantes du système d'axes PAM au système d'axes RAM ou vice-versa sont établies en égalant les deux relations (3.130) et (3.131) :

$$\begin{aligned}
A_{RAM} &= A_{PAM} \cos^2 \theta_{RAM} + B_{PAM} \sin^2 \theta_{RAM} \\
B_{RAM} &= A_{PAM} \sin^2 \theta_{RAM} + B_{PAM} \cos^2 \theta_{RAM} \\
C_{RAM} &= C_{PAM} \\
D_{ab} &= \cos \theta_{RAM} \sin \theta_{RAM} (B_{PAM} - A_{PAM})
\end{aligned} \tag{3.132}$$

Et

$$\tan(2\theta_{RAM}) = \frac{2D_{ab}}{A_{RAM} - B_{RAM}} \tag{3.133}$$

L'avantage de l'hamiltonien (3.130) et (3.131) pour les calculs numériques est que tous les opérateurs contenant l'angle de torsion α ou son moment conjugué à l'ordre zéro sont diagonaux en K . Tous les éléments de matrice non diagonaux en K proviennent de la partie rotationnelle de cet hamiltonien. Les calculs peuvent donc être menés séparément, d'abord sur l'hamiltonien H_{tor} et ensuite sur les autres termes H_{rot} , H_{dist} et H_{int} .

C'est Herbst et ses collaborateurs qui ont les premiers utilisé cette propriété et proposé une version numérique «moderne» de la méthode RAM. Ces auteurs ont appliqué cette méthode à la molécule d'acétaldéhyde CH_3CHO [135], de méthanol CH_3OH [136, 137] et de méthyle mercaptan CH_3SH [138]. Cette variante, que nous appelons méthode globale est bien adaptée aux techniques modernes de calcul et s'est avérée très efficace pour reproduire les données spectrales à la précision expérimentale. Elle convient à un large éventail de molécules, avec des hauteurs de barrière de torsion diverses, mais aussi pour des valeurs différentes du paramètre ρ et des valeurs élevées de J et de K [‡]. Notons enfin que la méthode RAM est également utilisée par les chercheurs de l'Université de Toyama (Japon) qui ont écrit leur propre code et ont (malheureusement) appelé leur méthode IAM [139, 140], ce qui peut créer une certaine confusion.

Dans la méthode de Herbst *et al.* (qui est celle utilisée dans le code BELGI), la matrice associée à l'hamiltonien de rotation-torsion de l'équation (3.128) est diagonalisée suivant une procédure en deux étapes. Dans un premier temps, seule la matrice associée à H_{tor} est diagonalisée pour chaque valeur de K dans la base des fonctions suivantes :

$$|Kk\sigma\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} |K\rangle e^{i(3k+\sigma)\alpha} \tag{3.134}$$

[‡]. Il faut préciser que le code BELGI n'est cependant pas le plus rapide pour traiter les valeurs de $J > 65$. Un code de «nouvelle génération» basé sur la même méthode RAM globale a été écrit récemment par V. Ilyushin pour les toupies possédant une barrière d'ordre six mais qui peut être aussi utilisé pour les barrières d'ordre trois [127].

Les fonctions $|K\rangle$ sont les fonctions propres associées à l'opérateur de rotation J_z , les fonctions $e^{i(3k+\sigma)\alpha}$ sont les fonctions propres de l'opérateur moment angulaire de rotation interne p_α avec σ l'indicateur de symétrie qui vaut 0 pour les espèces de type A et ± 1 pour les espèces de type E . L'indice k est un entier qui sert à indexer la base des fonctions de torsion. En le faisant varier par exemple entre -10 et 10 , on forme une matrice à H_{tor} de dimension 21×21 .

En considérant l'expression (3.98) pour le potentiel $V(\alpha)$ et l'équation (3.129) pour H_{tor} , les éléments de matrice de H_{tor} dans cette base sont :

$$\begin{aligned} \langle Kk\sigma | H_{tor} | Kk\sigma \rangle &= F(3k + \sigma - \rho K)^2 + \frac{V_3}{2} + \frac{V_6}{2} \\ \langle Kk'\sigma | H_{tor} | Kk\sigma \rangle &= -\frac{V_3}{4} \delta_{k',k\pm 1} - \frac{V_6}{4} \delta_{k',k\pm 2} \end{aligned} \quad (3.135)$$

La diagonalisation de la matrice associée à H_{tor} fournit des valeurs propres qui correspondent aux énergies de torsion. Les vecteurs propres de torsion obtenus lors de cette première étape peuvent être écrits comme des combinaisons linéaires des fonctions de base :

$$|Kv_t\sigma\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} |K\rangle \sum_{k=-10}^{k=10} A_{3k+\sigma}^{K,v_t} e^{i(3k+\sigma)\alpha} \quad (3.136)$$

où $v_t = 0, 1, 2, \dots$ est le nombre quantique principal de torsion et les $A_{3k+\sigma}^{K,v_t}$ sont les coefficients des vecteurs propres pour une valeur donnée de K , σ et de v_t . Ces vecteurs propres sont ensuite stockés et indexés en fonction de ces nombres quantiques K , σ et v_t par ordre d'énergie croissant ou le plus souvent en regardant le pourcentage des niveaux v_t présent dans les fonctions d'ondes.

Dans un deuxième temps, les vecteurs propres issus de la première diagonalisation, multipliés par les fonctions habituelles du rotateur symétrique $|JKM\rangle$ vont ensuite servir de fonctions de base pour effectuer une deuxième diagonalisation de la matrice associée aux termes restants de l'hamiltonien, soit $H_{rot} + H_{dist} + H_{int}$:

$$|JKMv_t\sigma\rangle = |JKM\rangle |Kv_t\sigma\rangle \quad (3.137)$$

Les éléments de matrices de H_{rot} (Eq. 3.131) sont, jusqu'à l'ordre deux :

$$\begin{aligned} \langle JKv_t'\sigma | \frac{1}{2}(B+C)[J^2 + J_a^2] + AJ_a^2 | JKv_t\sigma \rangle = \\ \left(\frac{1}{2}(B+C)[J(J+1) - K^2] + AK^2 \right) \sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K,v_t} A_{3k'+\sigma}^{K,v_t'} \end{aligned} \quad (3.138)$$

$$\begin{aligned} \langle JK'v_t'\sigma | \frac{1}{4}(B-C)[J_+^2 + J_-^2] | JKv_t\sigma \rangle = \\ \frac{(B-C)}{4} \sqrt{J(J+1) - K(K\pm 1)} \sqrt{J(J+1) - (K\pm 1)(K\pm 2)} \\ \times \sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K,v_t} A_{3k'+\sigma}^{K\pm 2,v_t'} \delta_{K',K\pm 2} \end{aligned} \quad (3.139)$$

$$\begin{aligned} \langle JK'v_t'\sigma | \frac{1}{2} D_{ab} [J_a J_+ + J_a J_- + J_+ J_a + J_- J_a] | JKv_t\sigma \rangle = \\ D_{ab} (K \pm \frac{1}{2}) \sqrt{J(J+1) - K(K\pm 1)} \sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K,v_t} A_{3k'+\sigma}^{K\pm 1,v_t'} \delta_{K',K\pm 1} \end{aligned} \quad (3.140)$$

Les éléments de matrice de H_{dist} et H_{int} qui ont servi lors de nos analyses sont donnés dans l'appendice (A).

La méthode IAM

Cette méthode a aussi été historiquement développée par Hecht, Dennison *et al.* [131, 132, 133, 134] pour les molécules de type asymétrique contenant un rotateur interne. Dans leur article de revue, Lin et Swalen [99] se sont limités aux molécules qui possèdent un squelette de symétrie C_s . Le passage du système d'axes PAM en IAM se fait par deux transformations de contact successives.

$$H_{IAM} = e^{-iS_2} e^{-iS_1} H_{PAM} e^{iS_1} e^{iS_2} = e^{-iS_2} H_{RAM} e^{iS_2} \quad (3.141)$$

La première transformation qui sert à passer de PAM en RAM a déjà été donnée dans l'équation (3.124). La deuxième transformation sert à éliminer le terme $-2F\rho p_\alpha J_z$ qui est toujours présent dans l'hamiltonien H_{RAM} (Eq. 3.127). Physiquement cette transformation correspond à une rotation de la molécule d'un angle $-\rho\alpha$ autour de la direction du vecteur ρ (ou ce qui revient au même de l'axe z_{RAM}).

$$\begin{aligned} e^{-i\alpha\rho J_z/\hbar} [p_\alpha - \rho J_z] e^{i\alpha\rho J_z/\hbar} &= p_\alpha \\ e^{-i\alpha\rho J_z/\hbar} [f(\alpha)] e^{i\alpha\rho J_z/\hbar} &= f(\alpha) \\ e^{-i\alpha\rho J_z/\hbar} [J_x \pm iJ_y] e^{i\alpha\rho J_z/\hbar} &= e^{\pm i\alpha\rho} [J_x \pm iJ_y] \\ e^{-i\alpha\rho J_z/\hbar} J_z e^{i\alpha\rho J_z/\hbar} &= J_z \end{aligned} \quad (3.142)$$

Les égalités ci-dessus permettent d'écrire la deuxième transformation de contact comme :

$$\begin{aligned}
 H_{IAM} &= e^{-i\alpha\rho J_z/\hbar} H_{RAM} e^{i\alpha\rho J_z/\hbar} \\
 &= Fp_\alpha^2 + V(\alpha) \\
 &\quad + A [\cos\theta_{RAM} J_z - \sin\theta_{RAM} (\cos(\rho\alpha) J_x - \sin(\rho\alpha) J_y)]^2 \\
 &\quad + B [\sin\theta_{RAM} J_z + \cos\theta_{RAM} (\cos(\rho\alpha) J_x - \sin(\rho\alpha) J_y)]^2 \\
 &\quad + C [\sin(\rho\alpha) J_x + \cos(\rho\alpha) J_y]
 \end{aligned} \tag{3.143}$$

ce qui donne :

$$\begin{aligned}
 H_{IAM} &= \frac{1}{2} (B_{IAM} + C_{IAM}) (J_b^2 + J_c^2) + AJ_a^2 + Fp_\alpha^2 + V(\alpha) \\
 &\quad + \frac{1}{2} (B_{IAM} - C_{IAM}) [(J_b^2 - J_c^2) \cos(2\rho\alpha) - (J_b J_c + J_c J_b) \sin(2\rho\alpha)] \\
 &\quad + D_{ab} [(J_a J_b + J_b J_a) \cos(\rho\alpha) + (J_a J_c + J_c J_a) \sin(\rho\alpha)]
 \end{aligned} \tag{3.144}$$

Les fonctions d'onde qui peuvent être utilisées pour établir les éléments de matrice de H_{IAM} s'écrivent en fonction des angles d'Euler ($\chi' = \chi + \rho\alpha, \theta, \phi$)

$$|JKv_t\sigma\rangle = S_{JKM}(\theta, \phi) e^{iK\chi'} M(\alpha) \tag{3.145}$$

Avec

$$M(\alpha) = e^{-i\rho K\alpha} \sum_k A_{3k+\sigma}^{Kv_t} e^{i(3k+\sigma)} \tag{3.146}$$

les fonctions d'ondes de torsion solution de l'équation de torsion ci-dessous :

$$\left[-F \frac{d^2}{d\alpha^2} + V(\alpha) \right] M(\alpha) = E_{tor} M(\alpha) \tag{3.147}$$

Remarques

Dans les trois systèmes d'axes différents montrés ci-dessus (PAM, RAM, IAM), l'angle α est toujours l'angle qui mesure de combien le groupe méthyle peut tourner de sa configuration de référence par rapport au squelette de la molécule. Par contre les angles d'Euler (χ, θ, ϕ) changent de signification pour chaque système d'axes. Pour résumer, dans le système d'axes PAM l'orientation des axes ne change pas lorsque le groupe méthyle tourne, les angles d'Euler sont attachés au squelette («frame» de la molécule). Ces axes correspondent aux axes principaux d'inertie de la molécule. Dans le RAM, les axes sont toujours attachés au squelette mais ne sont plus les axes principaux d'inertie et pour la molécule CH_3ONO , $z_{RAM} \neq z_{PAM}$, $x_{RAM} \neq x_{PAM}$, $y_{RAM} = y_{PAM}$. Enfin en IAM, le système d'axes n'est plus fixé à aucune partie de la molécule (ni au groupe méthyle ni au squelette) mais il tourne de telle manière que le moment angulaire du groupe méthyle et le moment angulaire du squelette s'annulent pour un observateur situé dans ce système.

3.4.10 Propriétés de symétrie

Maintenant que nous connaissons l'hamiltonien de rotation-torsion, il nous reste à considérer ses propriétés de symétrie ainsi que celles des fonctions d'ondes utilisées. Le but est l'identification de la symétrie des niveaux d'énergie en fonction des nombres quantiques et l'établissement des règles de sélection régissant les transitions. Cependant lorsqu'un mouvement de grande amplitude est présent, il n'est pas toujours évident de savoir quel groupe de symétrie doit être utilisé pour identifier les niveaux d'énergie. Hougen *et al.* discutent ce problème dans la référence [111] et mentionnent quatre groupes de symétrie utilisables pour identifier les niveaux d'énergie d'une molécule toupie asymétrique possédant un groupe méthyle C_{3v} et un squelette de symétrie C_s (comme le nitrite de méthyle ou l'acétaldéhyde pris pour exemple dans leur travail). Ces quatre groupes sont D_2 , C_s , $C_{3v} = G_6$ et $G_6^{(m)}$ qu'il convient d'utiliser suivant le type de mouvement considéré. Il y a donc des «limitations» à l'utilisation de chacun de ces groupes que nous allons maintenant aborder.

Groupe D_2

Le groupe D_2 est utilisé seulement lorsque la rotation d'ensemble de la molécule est considérée. Les propriétés de symétrie de l'hamiltonien de rotation et de ses fonctions d'ondes pour une toupie dite asymétrique (avec trois moments d'inertie différents), ont déjà été discutées dans le paragraphe (3.3.4). La table de caractères de ce groupe et les propriétés de symétrie des composantes du moment angulaire, du moment dipolaire et des cosinus directeurs ont été données dans la table (3.3).

La signification des nombres quantiques K_a et K_c choisis par les spectroscopistes pour repérer les niveaux d'énergie de rotation d'une toupie asymétrique apparaît facilement du point de vue de la théorie des groupes puisque $(-1)^{K_a}$ et donc la parité de K_a donne le caractère ± 1 de l'opération $C_2(a)$ de la table (3.3), tandis que $(-1)^{K_c}$ et donc la parité de K_c donne le caractère ± 1 de l'opération $C_2(c)$.

Notons enfin que si pour une molécule semi-rigide asymétrique, l'hamiltonien de rotation qui contient uniquement des puissances paires de J_a , J_b , J_c , est totalement symétrique dans le groupe D_2 ; on constate par contre que les termes de couplage (comme le terme $-2F\rho J_a p_\alpha$) ou encore le terme $J_a J_b$ qui interviennent dans l'hamiltonien de rotation-torsion RAM pour une molécule non-rigide n'appartiennent pas à la représentation totalement symétrique (A) du groupe D_2 . C'est également le cas pour les termes du type $\pi_a J_a$ où π désigne le moment angulaire de vibration (défini dans l'Eq. 3.99) qui ne peut pas être classé dans le groupe D_2 .

Groupe C_s

Lorsque les vibrations de petite amplitude et la rotation d'ensemble de la molécule sont toutes deux considérées en même temps, le traitement habituel de la théorie des

groupes pour repérer les niveaux d'énergie de vibration-rotation implique l'utilisation du groupe ponctuel correspondant à la géométrie d'équilibre de la molécule.

En considérant le mouvement de grande amplitude (la torsion) comme « figé », le groupe ponctuel de la molécule de nitrite de méthyle est C_s . La table de caractères de ce groupe ainsi que les propriétés de symétrie des différents opérateurs sont données ci-dessous.

C_s	E	$\sigma_{zx=ab}$	Opérateurs
A'	1	1	μ_a, μ_b, J_c, π_c
A''	1	-1	$\mu_c, J_a, J_b, \pi_a, \pi_b$

TABLE 3.12: *Propriétés de symétrie des composantes du moment dipolaire électrique μ , du moment angulaire J , du moment vibrationnel π classées suivant la table de caractères du groupe C_s .*

Les opérations de symétrie dans le groupe C_s sont, en toute rigueur, définies à la fois pour les déplacements vibrationnels de faible amplitude d_i et pour les angles d'Euler qui décrivent la rotation globale de la molécule.

$$\sigma_v f(\pi, \theta, \phi) = f(\pi - \chi, \pi - \theta, \pi + \theta) \quad (3.148)$$

Et

$$\sigma_v \begin{pmatrix} d_i^x \\ d_i^y \\ d_i^z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_i^x \\ -d_i^y \\ d_i^z \end{pmatrix} \quad (3.149)$$

Les états de rotation-vibration de la molécule CH_3ONO , en l'absence de rotation interne, peuvent être classés en utilisant les espèces A' et A'' du groupe C_s . En effet, ce sont des combinaisons linéaires des vecteurs d_i qui sont utilisées pour former les coordonnées normales $Q_j = 1 - 10$ (espèce A') et $j = 11 - 15$ (espèce A'') correspondant aux modes normaux $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_{10}$ et $\nu_{11}, \nu_{12}, \dots, \nu_{15}$. C'est cette nomenclature qui est utilisée dans la table (2.2) pour classer les différents modes normaux de vibration de CH_3ONO .

Enfin notons que les termes de couplages entre la vibration et la rotation de type $\pi_a J_a$ sont totalement symétriques dans ce groupe. L'hamiltonien de rotation-vibration est aussi totalement symétrique dans C_s ce qui permet une classification rigoureuse de ses fonctions propres.

Groupe G_6

Quand la torsion est rajoutée à la vibration et à la rotation (ou simplement la torsion à la rotation), les groupes ponctuels ne peuvent plus être utilisés. Les groupes de permutation-inversion de Longuet-Higgins [100] prennent le relais. Ces groupes et

leurs utilisations sont également décrits en détail dans le livre de Bunker [88]. Ici nous allons considérer des échanges entre les noyaux de la molécule et ignorer ceux des électrons. L'énergie d'un système moléculaire reste inchangée sous l'effet de certaines opérations qui nous intéressent ici :

- * permutation des coordonnées de noyaux identiques.
- * remplacement des coordonnées de toutes les particules par leur opposé, une opération appelée «inversion» par rapport à un point de l'espace et notée E^* .

Le groupe de permutation est obtenu en numérotant les noyaux identiques et en trouvant toutes les permutations identiques entre eux. Dans le livre de Bunker [88], ces groupes sont appelés CNP pour «Complete Nuclear Permutation group». Le nombre d'éléments d'un tel groupe est donc donné par le produit des factoriels de chaque groupe de noyaux identiques ($n_i! \times n_j! \times \dots$). Pour la molécule de nitrite de méthyle représentée dans les figures (2.6) et (2.7), il y a 3 atomes d'hydrogène, 2 atomes d'oxygène, 1 de carbone et 1 d'azote. Il y a donc $3! \times 2! \times 1! \times 1! = 12$ éléments dans le groupe CNP. Si 1, 2, 3 désignent les atomes d'hydrogène et 4 et 5 ceux d'oxygène, les éléments sont notés $\{E, (12), (23), (13), (123), (45), \dots\}$. Ce sont, en fait, des permutations circulaires entre les coordonnées des atomes i et j . Par exemple :

$$(12)f(X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2) = f(X_2, Y_2, Z_2, X_1, Y_1, Z_1) \quad (3.150)$$

Le groupe complet de permutation-inversion noté CNPI est obtenu en faisant le produit direct entre le CNP et le groupe d'inversion $\{E, E^*\}$. Le CNPI contient deux fois plus d'éléments que le CNP et sont notés $\{E, (12), (12)^*, (23), (23)^*, \dots\}$. L'inversion a pour effet de changer toutes les coordonnées en leurs opposées :

$$(12)^*f(X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2) = f(-X_2, -Y_2, -Z_2, -X_1, -Y_1, -Z_1) \quad (3.151)$$

Cependant les groupes complets de permutation-inversion sont souvent beaucoup trop grands pour pouvoir facilement travailler avec eux. Longuet-Higgins [100] a donc proposé de restreindre les CNPI aux éléments de permutations-inversions «réalisables», c'est à dire aux opérations qui permettent de passer d'une configuration à une autre sans passer par une barrière de potentiel infranchissable (ou en d'autres termes, lorsqu'une opération de symétrie est menée sur une échelle de temps plus courte que le temps d'observation de l'appareil de mesure). Rapporté dans le domaine de l'énergie, cela signifie qu'une opération réalisable correspond à un mouvement qui mène à un dédoublement (ou à un déplacement) des niveaux d'énergie qui peut être résolu par l'appareil. Des dédoublements peuvent, bien sûr, ne pas être observables avec des spectromètres à basse résolution, mais observables avec des appareils à haute résolution. Le groupe de symétrie moléculaire à utiliser sera donc différent suivant le type de données spectrales à analyser.

Les seules opérations de permutations-inversions réalisables pour le nitrite de méthyle sont $\{E, (123), (132), (12)^*, (23)^*, (13)^*\}$ dont les opérations (123) et (132) qui représentent en fait la rotation interne du groupe méthyle autour de l'axe C-O. Ce groupe est appelé G_6 et est isomorphe au groupe ponctuel C_{3v} . La table de caractères pour ces deux groupes est donnée dans la table (3.13).

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	Opérateurs
	E	(123) (132)	(12)* (23)* (13)*	
A_1	1	1	1	$\mu_x, \mu_z, J_y, \Phi_{Zy}$
A_2	1	1	-1	$\mu_y, \mu_z, J_x, J_z, \Phi_{Zx}, \Phi_{Zz}$
E	2	-1	0	

TABLE 3.13: Table de caractères pour les groupes C_{3v} et G_6 et propriétés de symétrie pour les composantes du moment angulaire $J_{\delta=x,y,z}$, du moment dipolaire électrique μ_α et des cosinus directeurs $\Phi_{Z\alpha}$.

H_{PAM} (Eq. 3.112) et H_{RAM} (Eq. 3.127) sont totalement symétriques dans le groupe G_6 . Les effets sur les angles d'Euler des opérations de permutation-inversion peuvent être décrits par des rotations équivalentes (introduites par Bunker [88]). En utilisant ce concept, la rotation équivalente de $(23)^*$ est R_c^π dans la notation de Bunker ou plus simplement C_2^c en terme d'opération de groupe ponctuel. La table (3.3) montre que le caractère de l'opération C_2^c (et donc celui de l'opération $(23)^*$) est défini par la parité de K_c (+1 si il est pair et -1 si il est impair). K_c est donc un nombre quantique qui a une signification dans le groupe G_6 alors que K_a n'en a pas à strictement parler. Cependant sa valeur est toujours utile pour identifier les niveaux d'énergie d'une toupie asymétrique et la plupart des spectroscopistes notent les niveaux de rotation-torsion en utilisant K_a et K_c .

Les propriétés de symétrie des fonctions propres de l'hamiltonien de rotation-torsion (PAM ou RAM) dans le groupe G_6 peuvent être obtenues en considérant la valeur moyenne de l'opérateur $(23)^*$ soit $\langle \Psi_{vibr} | (23)^* | \Psi_{vibr} \rangle$. Dans les deux systèmes d'axes, les vecteurs propres Ψ_{rt} sont des combinaisons linéaires contenant des produits du type $|e^{i(3k+\sigma)\alpha} | J \pm KM \rangle$ (avec $K = K_a$ pour une molécule presque «prolate» et $K = K_c$ pour une molécule presque «oblate»). En utilisant les relations données dans l'appendice (B), l'effet des opérateurs (123) et $(23)^*$ sur ces fonctions d'onde sont :

$$(123) \begin{pmatrix} |e^{i(3k+\sigma)\alpha} | J + KM \rangle \\ |e^{i(3k+\sigma)\alpha} | J - KM \rangle \end{pmatrix} = e^{i2\pi\sigma/3} \begin{pmatrix} |e^{i(3k+\sigma)\alpha} | J + KM \rangle \\ |e^{i(3k+\sigma)\alpha} | J - KM \rangle \end{pmatrix} \quad (3.152)$$

Et

$$(23)^* \begin{pmatrix} |e^{i(3k+\sigma)\alpha}\rangle |J+KM\rangle \\ |e^{i(3k+\sigma)\alpha}\rangle |J-KM\rangle \end{pmatrix} = (-1)^{J-K} \begin{pmatrix} |e^{-i(3k+\sigma)\alpha}\rangle |J-KM\rangle \\ |e^{-i(3k+\sigma)\alpha}\rangle |J+KM\rangle \end{pmatrix} \quad (3.153)$$

Evaluons à présent la valeur moyenne de l'opérateur (23)* en considérant les fonctions de base écrites comme un produit des fonctions rotationnelles de Wang :

$$\Psi_{K\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{|JKM\rangle \pm |J-KM\rangle\} \quad (3.154)$$

multiplié par la fonction de vibration-torsion $\Psi_{vib}\Psi_t$. Comme discuté plus haut, la valeur propre de l'opérateur (23)* est par définition $(-1)^{K_c}$. L'égalité suivante est obtenue :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \langle \Psi_{vib}\Psi_t \{|JKM\rangle \pm |J-KM\rangle\} | (23)^* | \Psi_{vib}\Psi_t \{|JKM\rangle \pm |J-KM\rangle\} \rangle &= \pm (-1)^{J-K} \\ &\equiv (-1)^{K_c} \end{aligned} \quad (3.155)$$

Comme montré dans la référence [111], la définition de la parité de K_c peut être étendue à toute combinaison linéaire des fonctions d'onde de la forme de l'équation (3.154). En particulier, cette définition peut être appliquée aux vecteurs propres issus de la seconde diagonalisation de la matrice associée à l'hamiltonien RAM qui ont la forme :

$$\Psi_{vib,r,t} = \Psi_{vib} \sum_{K,v_t} a_{Kv_t} \sum_k A_{3k+\sigma}^{Kv_t} e^{i(3k+\sigma)\alpha} |JKM\rangle \quad (3.156)$$

où a_{Kv_t} représente les coefficients des vecteurs propres de rotation-torsion issus de la seconde diagonalisation et $A_{3k+\sigma}^{Kv_t}$ représentent les coefficients de torsion issus de la première diagonalisation (voir Eq. 3.136), on a donc :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{vib,r,t} | (23)^* | \Psi_{vib',r',t'} \rangle &= \sum_{K,v_t,v'_t} (-1)^{J-K} a_{Kv_t} a_{-Kv'_t} \sum_k A_{3k+\sigma}^{Kv_t} A_{-3k+\sigma}^{-Kv'_t} \\ &\equiv (-1)^{K_c+v_t+\sum_i v_i(A'')} \end{aligned} \quad (3.157)$$

avec v_t le nombre quantique de torsion, et la sommation $\sum_i v_i(A'')$ portant sur tous les mouvements de vibrations de petites amplitudes de symétrie A'' §.

§. Cette définition est basée sur les propriétés de symétrie de l'opération C_s^c du groupe C_s de la molécule sans rotation interne et sur le fait que le mode de torsion $\nu_{15} = v_t$ est un mode antisymétrique par rapport au plan de symétrie de la molécule. En ce qui concerne la règle sur les autres modes de vibration de la molécule, celle-ci n'est en fait strictement valable que pour les mouvements de vibration de faible amplitude n'impliquant pas le groupe CH_3 .

Grâce à l'équation (3.157) nous avons un moyen simple de déterminer la parité de K_c dans un vecteur propre donné. C'est ce qui est fait dans le code BELGI. Après les deux diagonalisations de l'hamiltonien, la valeur moyenne de l'opération (23)* est calculée à partir des valeurs numériques des vecteurs propres. Lorsque cette valeur moyenne est $+1(-1)$, la valeur de K_c est paire (impaire) si v_t est pair et si aucun mode de faible amplitude de symétrie A'' n'est impliqué. Si la valeur moyenne de (23)* est nulle, le vecteur propre est un mélange 50 – 50 de K_c pair et impair.

Les niveaux A et E se comportent différemment au niveau de la théorie des groupes. Les niveaux de vibration-rotation-torsion de symétrie A apparaissent par paire de doublets de type K , un des membres du doublet appartient à la symétrie $A_1(A_2)$ lorsque $K_c + v_t + \sum_i v_i(A'')$ est pair (impair). Pour les niveaux de type A , il est souvent commun d'utiliser un nombre quantique dit de «parité» (cette parité n'est cependant pas la vraie parité qui serait l'effet de l'opération E^* qui n'appartient pas au groupe G_6). Elle est définie comme [136] :

$$\begin{aligned} A + \text{ pour } & |JKv_t\sigma = 0\rangle \pm |J - Kv_t\sigma = 0\rangle \\ A - \text{ pour } & |JKv_t\sigma = 0\rangle \mp |J - Kv_t\sigma = 0\rangle \end{aligned} \quad (3.158)$$

Si le produit $\text{parité} \times (-1)^{J+v_t+\sum_i v_i(A'')}$ est positif ou négatif, la symétrie de la fonction de vibration-rotation-torsion est A_1 ou A_2 respectivement.

Pour les espèces E , on a :

$$\langle \Psi_{vib,r,t} | (23)^* | \Psi_{vib',r',t'} \rangle = \sum_{K,v_t,v_{t'}} (-1)^{J-K} a_{Kv_t} a_{-Kv_{t'}} \sum_k A_{3k+1}^{Kv_t} A_{-3k-1}^{-Kv_{t'}} = 0 \quad (3.159)$$

Pour ces niveaux, il n'y a pas de paire de niveaux presque dégénérés comme pour les espèces A . De plus comme le caractère associé à l'opération (23)* est zéro, la parité de K_c n'a pas de signification rigoureuse en théorie des groupes pour les niveaux de type E . Les labels $K_a K_c$ doivent donc être basés sur un autre critère que la théorie des groupes. La manière la plus courante de procéder est de les relier à l'ordre des niveaux d'énergie rotationnels d'une molécule asymétrique semi-rigide pour lesquels le niveau d'énergie en $K_a + 1$ est toujours plus haut en énergie que celui en K_a et de même $J_{K_a, J-K_a}$ et toujours plus haut que $J_{K_a, J-K_a+1}$.

Pour le cas des molécules possédant des barrières modérées à hautes, ce qui est le cas pour les états $v_t = 0, 1$ de l'isomère *cis*-CH₃ONO, une approximation utile de l'énergie de rotation-torsion est donnée par l'expression suivante (Lin et Swalen [99]) :

$$E(J, K) = Fa_1 \left[\cos\left(\frac{2\pi}{3}\right) (K\rho - \sigma) \right] + \frac{B+C}{2} J(J+1) + \left[A - \frac{B+C}{2} \right] K^2 \quad (3.160)$$

Pour la molécule de *cis*-CH₃ONO, la valeur de la constante de rotation interne est $F = 182565 \text{ MHz}$, les valeurs des constantes de rotation sont $A = 202272 \text{ MHz}$, $B = 7438 \text{ MHz}$, $C = 5630 \text{ MHz}$ et $\rho = 0,086$. Le coefficient a_1 dépend de la hauteur de la barrière réduite ($s = 4V_3/9F = 53$), il vaut environ -8×10^{-5} pour la molécule de *cis*-CH₃ONO dans l'état $v_t = 0$ et environ 4×10^{-3} dans l'état $v_t = 1$ (Lin et Swalen page 871 figure 7 [99]).

Pour une valeur donnée de $K_a > 0$, il y a deux niveaux $E(\sigma \pm 1)$. Chacun de ces deux niveaux est doublement dégénéré, ce qui correspond aux paires $(\pm K, \sigma = \pm 1)$ et $(\mp K, \sigma = \pm 1)$. Pour simplifier, chaque paire sera appelée $+K$ et $-K$. L'écart entre deux niveaux est calculé en utilisant l'équation (3.160) [111] :

$$\Delta E = E(+K) - E(-K) = \sqrt{3} F a_1 \sin\left(\frac{2\pi\rho K}{3}\right) \quad (3.161)$$

Donc si $F a_1$ est positif, les niveaux avec $J_{K_a, J-K_a}$ (le plus haut en énergie de chaque doublet K) correspond au niveau $+K$ lorsque le $\sin(2\pi\rho K/3)$ est positif, mais au niveau $-K$ lorsque le $\sin(2\pi\rho K/3)$ est négatif. Il faut interchanger les deux quand $F a_1$ devient négatif. Pour la molécule de *cis*-CH₃ONO, avec les valeurs des constantes données plus haut, et le $\sin(2\pi\rho K/3)$ prend des valeurs positives pour $K = 0, 1, \dots, 17$ et négatives pour $K = 18, \dots, 34$. On peut donc corrélérer de manière simple la notation des niveaux de type $E(\pm K, \sigma = \pm 1)$ et $(\mp K, \sigma = \pm 1)$ à la notation plus traditionnelle utilisant les nombres quantiques $J_{K_a K_c}$.

Pour les molécules possédant une barrière basse (comme l'isomère *trans*-CH₃ONO) l'équation (3.160) n'est plus valable, et attribuer des nombres quantiques aux niveaux d'énergie est souvent délicat (problème dit de «labeling»).

En résumé, les tables (3.14) et (3.16) permettent de faire le lien entre la notation $J_{K_a K_c}$ du rotateur asymétrique et les notations des molécules avec un rotateur interne. Comme les spectroscopistes sont très familiers avec la notation $J_{K_a K_c}$ pour les toupies asymétriques, nous avons adopté dans nos résultats une notation qui tient compte de tous les nombres quantiques :

- * Pour les espèces A : $J_{K_a K_c}$ suivi de la «parité» \pm (P)
- * Pour les espèces E : $J(\pm K_a) K_c$

Groupe $G_6^{(m)}$

Pour le système d'axes IAM, la transformation de contact $e^{-i\rho\alpha J_z/\hbar}$ (Eq.3.143) dépend de l'angle de torsion et n'est donc pas invariante sous l'effet de l'opération (123). H_{IAM} n'est pas totalement symétrique dans le groupe G_6 . Cependant Hougen et DeKoven [141] ont montré qu'une redéfinition de la permutation (123) telle que :

v_t	K_c	Sym.	J	P	K_a	K_c
pair	pair	A1	pair	+	pair	$(J - K_a)$
pair	impair	A2	pair	-	pair	$(J - K_a + 1)$
pair	pair	A1	pair	+	impair	$(J - K_a + 1)$
pair	impair	A2	pair	-	impair	$(J - K_a)$
pair	pair	A1	impair	-	pair	$(J - K_a + 1)$
pair	impair	A2	impair	+	pair	$(J - K_a)$
pair	pair	A1	impair	-	impair	$(J - K_a)$
pair	impair	A2	impair	+	impair	$(J - K_a + 1)$
impair	impair	A1	pair	-	pair	$(J - K_a + 1)$
impair	pair	A2	pair	+	pair	$(J - K_a)$
impair	impair	A1	pair	-	impair	$(J - K_a)$
impair	pair	A2	pair	+	impair	$(J - K_a + 1)$
impair	impair	A1	impair	+	pair	$(J - K_a)$
impair	pair	A2	impair	-	pair	$(J - K_a + 1)$
impair	impair	A1	impair	+	impair	$(J - K_a + 1)$
impair	pair	A2	impair	-	impair	$(J - K_a)$

TABLE 3.14: Dans la partie gauche de la table, la parité de v_t et de K_c permettent de déterminer la symétrie du niveau d'énergie de type A considéré selon que $K_c + v_t + \sum_i v_i(A'')$ est pair (A1) ou impair (A2). Dans la partie centrale, la parité de J et de v_t permettent de déduire la parité ($P = \pm$) selon que $P \times (-1)^{J+v_t+\sum_i v_i(A'')}$ est positif (A1) ou négatif (A2) afin que la symétrie du niveau d'énergie précédemment obtenue soit respectée. La partie de droite de la table donne la valeur de K_c selon la parité de K_a . Notons que cette table n'est valable que pour l'état fondamental ou pour des états de vibrations excités de symétrie A' pour lesquels $\sum_i v_i(A'') = 0$.

J_{K_a, K_c}	000	101	111	110	202	212	211	221	220
$J_{K_a, K_c} P$	000+	101+	111+	110-	202+	212+	211-	221-	220+
v_t pair	A1	A2	A2	A1	A1	A1	A2	A2	A1
v_t impair	A2	A1	A1	A2	A2	A2	A1	A1	A2

TABLE 3.15: Exemples de notation et de symétrie des niveaux de type A utilisant les règles définies dans la table 3.14.

$$\begin{aligned}
 (123)\alpha &= \alpha + \frac{2\pi}{3} \\
 (123)\chi &= \chi + \frac{2\pi\rho}{3}
 \end{aligned} \tag{3.162}$$

permet de rendre H_{IAM} invariant. Plus généralement un entier m est défini en approximant ρ par le rapport p/m (pour le *cis*-CH₃ONO, ρ est proche de la valeur 0,09 soit $p = 1$ et $m = 11$). La transformation (3.162) devient donc :

	0 ₀₀	1 ₀₁	1 ₁₁	1 ₁₀	2 ₀₂	2 ₁₂	2 ₁₁	2 ₂₁	2 ₂₀
$v_t = 0, Fa_1$ négatif	0 ₀	1 ₀	1 ₊₁	1 ₋₁	2 ₀	2 ₊₁	2 ₋₁	2 ₊₂	2 ₋₂
$v_t = 1, Fa_1$ positif	0 ₀	1 ₀	1 ₋₁	1 ₊₁	2 ₀	2 ₋₁	2 ₊₁	2 ₋₂	2 ₊₂

TABLE 3.16: Lien entre la notation $J_{K_a K_c}$ du rotateur asymétrique et les notations des rotateurs internes pour les niveaux de type E par ordre d'énergie croissante.

$$(123)\alpha = \alpha + \frac{2\pi}{3}$$

$$(123)\chi = \chi + \frac{2\pi}{3 \times 11} \quad (3.163)$$

Et est notée C_{3m} puisque $(C_{3m})^{3m} = E$. Toutes les autres transformations restent les mêmes que pour le groupe G_6 . Le groupe, dans lequel H_{IAM} est invariant, est appelé G_6^m . Dès lors il est compréhensible que peu d'auteurs choisissent de travailler avec ce système d'axes.

3.4.11 Règles de sélection

Les règles de sélection dipolaire électrique d'une molécule contenant un rotateur interne sont déduites des propriétés de transformation du moment dipolaire électrique. La composante Z du moment dipolaire μ dans le système d'axes du laboratoire peut être écrite en fonction des composantes du moment dipolaire μ_x, μ_y, μ_z dans le système d'axes moléculaires mais lorsqu'il y a une rotation interne d'un groupe méthyle, le moment dipolaire électrique dépend de l'angle de torsion α [111] :

$$\mu_Z = \Phi_{Zx}(\chi, \theta, \phi)\mu_x(\alpha, Q_i) + \Phi_{Zy}(\chi, \theta, \phi)\mu_y(\alpha, Q_i) + \Phi_{Zz}(\chi, \theta, \phi)\mu_z(\alpha, Q_i) \quad (3.164)$$

D'après la table (3.13), la symétrie de μ_Z est A_2 et les cosinus directeurs Φ_{Zx}, Φ_{Zy} et Φ_{Zz} sont de symétrie A_2, A_1 et A_2 respectivement dans le groupe G_6 . Il en découle que μ_x, μ_y et μ_z doivent être de symétrie A_1, A_2 et A_1 . On voit aussi que puisque μ_Z est de symétrie A_2 , la règle de sélection globale sur les fonctions d'onde de vibration-rotation-torsion $\Psi_{vib,r,t}$ sera $A_1 \leftrightarrow A_2$ ou $E \leftrightarrow E$.

Les composantes du moment dipolaire électrique peuvent être développées dans le système d'axes moléculaires en fonction de Taylor sur les coordonnées normales (comme pour une molécule semi-rigide) mais aussi en fonction d'une série de Fourier pour l'angle de torsion α , en tenant compte des propriétés de transformation des $\cos(3n\alpha) A_1$ et $\sin(3n\alpha) A_2$:

$$\begin{aligned}
\mu_x(\alpha, Q) &= \mu_{x;00} + \sum_n \mu_{x;0n}(1 - \cos(3n\alpha)) \\
&\quad + \sum_i Q_i \left\{ \mu_{x;i0} + \sum_n \mu_{x;in}(1 - \cos(3n\alpha)) \right\} + \sum_j Q_j \left\{ \sum_n \mu_{x;jn} \sin(3n\alpha) \right\} \\
\mu_y(\alpha, Q) &= \sum_n \mu_{y;0n} \sin(3n\alpha) \\
&\quad + \sum_i Q_i \left\{ \sum_n \mu_{y;in} \sin(3n\alpha) \right\} + \sum_j Q_j \left\{ \mu_{y;j0} + \sum_n \mu_{y;jn}(1 - \cos(3n\alpha)) \right\} \\
\mu_z(\alpha, Q) &= \mu_{z;00} + \sum_n \mu_{z;0n}(1 - \cos(3n\alpha)) \\
&\quad + \sum_i Q_i \left\{ \mu_{z;i0} + \sum_n \mu_{z;in}(1 - \cos(3n\alpha)) \right\} + \sum_j Q_j \left\{ \sum_n \mu_{z;jn} \sin(3n\alpha) \right\}
\end{aligned} \tag{3.165}$$

La somme \sum_i inclut uniquement les vibrations de faible amplitude de symétrie A' et \sum_j uniquement les vibrations de type A'' . Les coefficients $\mu_{x;i}$, $\mu_{x;j}$, $\mu_{y;i}$, $\mu_{y;j}$, $\mu_{z;i}$, $\mu_{z;j}$ qui apparaissent dans le développement de Taylor désignent les dérivées $\partial\mu/\partial Q_i$ ou $\partial\mu/\partial Q_j$. La série de Taylor a été arrêtée arbitrairement après ce terme linéaire. Rappelons que les deux modes de CH_3ONO que nous avons étudiés dans le domaine infrarouge, ν_8 et ν_9 , sont tous deux totalement symétriques A' . Les coefficients notés $\mu_{x;0n}$, $\mu_{y;0n}$ et $\mu_{z;0n}$ sont les coefficients de la série de Fourier en $\cos(3n\alpha)$ ou $\sin(3n\alpha)$ avec $n = 1, 2, \dots$. Ils représentent les variations du moment dipolaire électrique avec la torsion. Aucune étude n'a encore permis de déterminer des valeurs numériques pour ces coefficients (sauf très récemment dans une étude en cours sur le formiate de méthyle par Tudorie *et al.* [142]). Enfin les coefficients $\mu_{x;00}$ et $\mu_{z;00}$ représentent les moments dipolaires permanents qui valent 1,66 Debye et 1,20 Debye respectivement dans le système d'axes PAM pour la molécule de *cis*- CH_3ONO .

Pour les transitions de type A , utilisant les propriétés de symétrie des fonctions de rotation-torsion données dans la table (3.14), on peut regrouper les règles de sélection des bandes vibrationnelles $A' \leftrightarrow A'$ et $A'' \leftrightarrow A''$ ou $A' \leftrightarrow A''$ dans la table (3.17). La règle sur le nombre J qui est la même que pour les molécules semi-rigides doit être ajoutée, soit $\Delta J = 0, \pm 1$.

Pour les espèces E , comme nous l'avons vu plus haut, la parité de K_c n'est pas toujours bien définie. Parfois ces états possèdent près de 100% de caractère pair ou impair en K_c , parfois ils sont un mélange de 50-50 de ce caractère. De manière qualitative, la parité de K_c pour les états E est mieux définie lorsque les effets de la rotation globale (plus particulièrement les dédoublements des niveaux K dus à l'asymétrie) l'emportent sur les effets de la rotation interne, c'est-à-dire pour les états

Modes de faible amplitude $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_{14}$	Branches	Nombre quantique de torsion $v_t (= \nu_{15})$	
		$\Delta v_t = 0$	$\Delta v_t = \pm 1$
$A' \leftrightarrow A'$ ou $A'' \leftrightarrow A''$	P et R Q	$\pm \leftrightarrow \pm$ $\pm \leftrightarrow \mp$	$\pm \leftrightarrow \mp$ $\pm \leftrightarrow \pm$
$A' \leftrightarrow A''$	P et R Q	$\pm \leftrightarrow \mp$ $\pm \leftrightarrow \pm$	$\pm \leftrightarrow \pm$ $\pm \leftrightarrow \mp$

TABLE 3.17: Règles de sélection pour les niveaux d'énergie de type A pour une molécule possédant un groupe méthyle.

de basses valeurs de K et hautes valeurs de J généralement pour l'état de torsion fondamental $v_t = 0$. Dans ce cas-là, les règles de sélection se rapprochent de celles des toupies asymétriques. Lorsque les effets dus à la rotation interne l'emportent (comme dans les états à basses valeurs de J , hautes valeurs de K et pour les états de torsion excités) la parité de K_c n'est essentiellement pas définie et des transitions qui seraient «interdites» pour une toupie semi-rigide peuvent apparaître.

3.4.12 Intensités des raies en présence d'un rotateur interne

Nous donnons ici seulement quelques points importants concernant le calcul des intensités telles qu'elles sont traitées dans la méthode RAM du code BELGI que nous avons utilisé [111, 143]. Nous voudrions souligner les trois points suivants :

1. La force de raie S d'une transition entre le niveau L' de rotation-torsion contenant les $(2J' + 1)M'$ composantes et le niveau L contenant les $(2J + 1)M$ composantes est donnée par [143] :

$$S(L'; L) = \frac{1}{\mu^2} \sum_M 3 \sum_{\delta} \sum_{\substack{K', K = -J, J \\ v_t''', v_t'' = 0, N_t - 1}} C_{K', v_t'''}^{J', \tau', v_t', \sigma'} C_{K, v_t''}^{J, \tau, v_t, \sigma} \\ \times \langle K', v_t''', \sigma' | \mu_{\delta} | K, v_t'', \sigma \rangle \times \langle J', K', M | \Phi_{Z\delta} | J, K, M \rangle^2 \quad (3.166)$$

Où $|K, v_t, \sigma\rangle$ et $|J, K, M\rangle$ sont les fonctions d'onde de torsion et d'un rotateur symétrique telles qu'utilisées dans la seconde diagonalisation de la matrice associée à l'hamiltonien de rotation-torsion. Les coefficients $C_{K, v_t}^{J, \tau, v_t, \sigma}$ sont les coefficients des vecteurs propres obtenus après la diagonalisation de cette matrice, $\Phi_{z\delta}$ représente les cosinus directeurs, μ_{δ} sont les composantes du moment dipolaire électrique dans le système d'axes attachés à la molécule $\delta = x, y, z$ et μ^2 est le carré du moment dipolaire. Notons que dans cette expression les contributions de μ_x , μ_y , et μ_z sont additionnées avant d'élever l'expression au carré, c'est pourquoi les signes relatifs des différentes composantes du moment dipolaire électrique sont importants pour obtenir une intensité correcte.

2. Le deuxième point est que si l'énergie des niveaux est calculée dans le système d'axes RAM, alors il faut évidemment aussi utiliser les valeurs des composantes du moment dipolaire électrique dans ce même système d'axes. Le système d'axes RAM est obtenu en appliquant une rotation autour de l'axe y du système d'axes principal PAM d'un angle θ_{RAM} comme défini dans l'équation (3.126). La transformation pour passer des composantes du moment dipolaire dans le système d'axes principaux aux composantes dans le système RAM est la suivante :

$$\begin{pmatrix} \mu_a \\ \mu_b \\ \mu_c \end{pmatrix}_{RAM} = \begin{pmatrix} \cos \theta_{RAM} & \sin \theta_{RAM} & 0 \\ -\sin \theta_{RAM} & \cos \theta_{RAM} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mu_a \\ \mu_b \\ \mu_c \end{pmatrix}_{PAM} \quad (3.167)$$

3. Le dernier point concerne l'intensité faible ou très faible des bandes de torsion fondamentales $\nu_t = 1 - 0$, observées dans le domaine infrarouge lointain, pour des molécules comme le *cis*-nitrite de méthyle ou le *cis*-formiate de méthyle par exemple, qui possèdent une très petite valeur pour le paramètre de couplage entre la rotation globale et la rotation interne, ρ . Ce phénomène peut être compris de la manière suivante : la contribution principale à l'intensité d'une bande de torsion fondamentale vient du changement du moment dipolaire électrique permanent pendant la rotation du groupe méthyle. (Les composantes du moment dipolaire permanent pour ce type de molécules sont représentées par les paramètres $\mu_{x,00}$ et $\mu_{z,00}$ dans l'équation (3.165)). Dans le système d'axes PAM ou RAM, le moment permanent et le système d'axes moléculaires sont attachés au squelette de la molécule et donc en première approximation, aucun changement du moment permanent n'est attendu lorsque le groupe méthyle tourne. Cependant, le mouvement du groupe méthyle est couplé à la rotation d'ensemble de la molécule via les termes de type Coriolis $-2F\rho_z p_\alpha J_z$. Quand ce couplage est pris en compte, le moment permanent peut changer de direction quand le groupe méthyle tourne ce qui se traduit numériquement par un mélange des fonctions d'onde des états initiaux et/ou finaux. Puisque ce terme de couplage est proportionnel à ρ , il disparaît quand $\rho = 0$, c'est-à-dire quand la rotation du groupe méthyle est complètement découplée du reste de la molécule. Du point de vue du moment dipolaire permanent, les molécules qui possèdent une faible valeur de $\rho (< 0,1)$ environ auront donc généralement une bande fondamentale de torsion $\nu_t = 1 - 0$ dans l'infrarouge lointain d'intensité faible. Les molécules qui possèdent, au contraire, une valeur du paramètre ρ élevée (comme le méthanol $\rho \approx 0,8$ ou l'acétaldehyde $\rho \approx 0,3$) possèdent quant à elles une bande de torsion plus intense.

Cependant, en plus d'entraîner un changement dans le moment dipolaire permanent, la rotation interne, comme toutes autres vibrations, induit aussi un moment de transition dipolaire électrique hors plan (à cause de la variation du

moment dipolaire par rapport à l'angle de torsion α). Cette contribution vient du changement de la distribution des charges dans le nuage électronique pendant la rotation interne, et dépend de la structure électronique de la molécule bien plus que de la valeur du paramètre ρ . Les variations du moment dipolaire peuvent s'exprimer à l'aide de série de Fourier en $\cos(3n\alpha)$ ou $\sin(3n\alpha)$, ils sont représentés par les coefficients notés $\mu_{x,0n}$, $\mu_{y,0n}$ et $\mu_{z,0n}$ dans l'équation (3.165). Ces contributions ne disparaissent pas lorsque $\rho = 0$, et sont la principale contribution à l'intensité des bandes fondamentales de torsion pour les molécules caractérisées par une faible valeur du paramètre ρ . Finalement, il est nécessaire de préciser que les moments permanents sont généralement de l'ordre du Debye, alors que le changement pendant une vibration est plutôt de l'ordre de 0,1 Debye. Étant donné que l'expression de l'intensité des raies fait intervenir le carré du moment de transition dipolaire électrique, il en résulte un facteur 100 entre l'intensité d'une bande induite par les moments dipolaires permanents et celles induites par sa variation due à la torsion. Par exemple, tous les essais d'enregistrement de la bande de torsion de l'acide acétique ($\rho = 0,07$) utilisant un spectromètre par transformée de Fourier avec une source standard (lampe de mercure, global) ont échoué. Pour les molécules de formiate de méthyle ($\rho = 0,08$) et d'acétamide ($\rho = 0,07$), les premiers essais pour enregistrer les spectres de ces bandes de torsion dans l'infrarouge lointain ont été réalisés en utilisant le rayonnement d'un synchrotron en France ou au Canada. Le synchrotron étant une source beaucoup plus lumineuse que les sources internes, les essais effectués avec cette source se sont révélés assez positifs.

Chapitre 4

Programmes utilisés

4.1 Introduction

L'application de la mécanique quantique pour analyser les données spectroscopiques est un problème difficile où l'équation de Schrödinger indépendante du temps doit être résolue. Dans la pratique les spectroscopistes prennent le chemin inverse, ils mesurent les fréquences des transitions entre deux niveaux d'énergie et les intensités des raies puis déterminent par ajustement automatique les paramètres qui caractérisent l'hamiltonien moléculaire. Habituellement cette méthode d'analyse fait appel à des procédures de moindres carrés où les valeurs initiales des paramètres moléculaires doivent être soit «devinées», soit tirées d'études spectroscopiques antérieures si elles existent, soit provenir de calculs *ab initio*. La diagonalisation de la matrice associée à l'hamiltonien fournit ensuite les valeurs propres (niveaux d'énergie) et les fréquences des transitions ainsi calculées sont comparées aux fréquences observées. La procédure de moindres carrés permet l'ajustement des paramètres moléculaires de l'hamiltonien du système en minimisant les écarts entre les fréquences calculées et celles observées. Le but final étant évidemment que le modèle théorique reproduise les données expérimentales avec une précision proche ou égale à la précision expérimentale.

Nous avons vu dans le chapitre 3 qu'il existe plusieurs façons d'envisager le traitement théorique des énergies des niveaux et des intensités de raies. Dans le cas des études effectuées sur les molécules semi-rigides pour des états vibrationnels excités isolés, en absence de perturbation, une manière dite *effective* peut être utilisée, où chaque niveau d'énergie de vibration de faible amplitude est décrit par un hamiltonien effectif caractérisé par un jeu de paramètres moléculaires distincts. Ce type d'approche peut être aussi utilisé pour des molécules possédant un mouvement de grande amplitude. Chaque état de torsion est alors caractérisé par son propre jeu de paramètres.

Ces méthodes *effectives* ou *locales* sont en général rapides en terme de temps de calcul et assez simples à utiliser. Cependant cette approche n'est valable, en toute rigueur, que si les états de torsion sont bien séparés les uns des autres et si les interactions entre états de rotation issus de différents états de torsion sont faibles. Dans le cas de barrières de rotation interne basses, ou dans le cas des états de torsion excités situés près du sommet de la barrière ou au-dessus, ces méthodes qui ne tiennent pas compte des interactions entre états de torsion différents fournissent souvent des résultats médiocres, qui ne reproduisent pas les données expérimentales à leur précision (précision devenue très grande de nos jours en particulier pour le domaine micro-onde où des appareils par transformée de Fourier en jet moléculaire atteignent des précisions de l'ordre de quelques kHz). Les méthodes locales présentent aussi le désavantage de ne pas permettre en général des prédictions très fiables sur les états de torsion excités.

La deuxième manière d'aborder ce sujet est dite *globale*. Un seul jeu de paramètres est alors utilisé pour décrire l'ensemble des niveaux de rotation-torsion correspondant au mouvement de grande amplitude. Cette méthode permet une bonne extrapolation sur les niveaux de rotation-torsion suivants et fournit des paramètres directement reliés aux propriétés de la fonction de potentiel (ce qui est important pour pouvoir faire des comparaisons avec les calculs *ab initio*). Les écarts entre les valeurs observées et calculées des positions des raies fournis par cette méthode *globale* sont minimaux. Cependant cette méthode est souvent assez gourmande en terme de temps de calcul lorsque des valeurs élevées du nombre quantique de rotation J sont atteintes, nécessitant alors de développer des algorithmes sophistiqués afin de réduire ce temps de calcul.

Dans ce chapitre nous donnons la liste des programmes que nous avons utilisés avec une brève description de leurs caractéristiques. Nous commencerons par décrire les codes utilisés pour la molécule semi-rigide d'acide nitreux HONO (et son isotope DONO) et ensuite ceux utilisés pour la molécule CH_3ONO contenant le mouvement de grande amplitude de rotation interne.

4.2 Programmes pour une molécule asymétrique semi-rigide

Pour calculer les niveaux d'énergie rotationnels, les fréquences des transitions ainsi que les intensités d'une molécule de type toupie asymétrique semi-rigide, nous avons utilisé un programme appelé MAKISYN écrit par Maki [144]. Il permet de calculer les niveaux d'énergie sur la base d'un hamiltonien de Watson en réduction A (Eq. 3.48) ou S (Eq. 3.49) dans les différentes représentations (I^r , III^r , ...). Il peut aussi fournir une liste des transitions prédites avec les nombres quantiques de l'état supérieur et inférieur correspondant, ainsi que les intensités exprimées en *cm/molecule* pour ces transitions. Nous avons ensuite tracé les spectres synthétiques calculés par le programme de Maki

en utilisant le logiciel CYRUS développé par Graner [145]. Il permet de convoluer un spectre « bâton » avec un profil de raies puis avec une fonction d'appareil. Il ne reste plus ensuite qu'à convertir les absorptions en transmission pour pouvoir comparer le spectre observé à l'aide d'un spectromètre par transformée de Fourier et le spectre calculé.

MAKIFIT, un autre code écrit par Maki, a servi à ajuster les paramètres de l'hamiltonien. C'est un programme de moindres carrés non linéaires qui travaille aussi bien en réduction A que S dans les différentes représentations. Les codes de Maki et le logiciel CYRUS ont été utilisés pour les molécules HONO, DONO et aussi pour la molécule *cis*-CH₃ONO lorsque les dédoublements de rotation interne n'ont pas été observés dans nos spectres.

Le code utilisé pour extraire les intensités relatives des spectres de rotation pure de HONO et DONO est un programme écrit par Kelly Chance. C'est un programme de moindres carrés non-linéaires qui minimise les différences entre spectre calculé et observé en ajustant la position et l'intensité d'une raie en même temps. Le profil des raies utilisé est un profil de Voigt.

Ensuite les intensités absolues, les corrections au moment de transition dipolaire de type *b* sont déduites de ces mesures grâce à un programme écrit par Flaud [94]. Ce code est basé sur les propriétés de symétrie des opérateurs de rotation, de vibration et des cosinus directeurs telles que décrit dans l'équation (3.65) et dans la table (5.4).

4.3 Programmes pour la rotation interne d'un groupe

C_{3v}

Il existe plusieurs codes dans la littérature utilisés actuellement pour les molécules possédant un rotateur interne de symétrie C_{3v} . Ces programmes sont basés sur les différents systèmes d'axes et hamiltoniens (méthodes RAM et PAM, méthodes locales ou globales) développés dans la section (3.4.9). Chaque méthode a ses avantages et inconvénients (table 3.10). Ne sont décrits ici que les codes qui ont été utilisés durant ce travail.

4.3.1 Le code XIAM

XIAM est un programme écrit en 1996 par Hartwing et Dreizler [123] qui peut calculer les positions des raies pour une molécule possédant un, deux ou trois rotateur(s) interne(s). Ce programme est basé sur un hamiltonien décrit dans le système d'axes principal de la molécule mais les opérateurs de chaque rotateur interne sont calculés dans leur propre système d'axes « Rho ». Après diagonalisation, les valeurs propres sont re-transformées pour revenir dans le système d'axes principal (d'où le nom de CAM : « Combined Axis Method »). Les paramètres que ce programme peut ajuster

sont les constantes rotationnelles A, B, C , les constantes de distortion centrifuge jusqu'au sixième ordre et pour chaque rotateur interne la constante F (constante de rotation du rotateur interne), le paramètre ρ , la hauteur de la barrière de potentielle V_3 et l'angle entre l'axe de symétrie du groupe méthyle et l'axe z du système PAM. Seuls quelques termes de couplage d'ordres supérieurs entre la rotation interne et la rotation d'ensemble sont disponibles.

Le code XIAM utilise une méthode effective, chaque niveau de torsion a son propre jeu de constantes, ce qui en fait un programme rapide et assez simple d'utilisation. XIAM permet aussi d'ajuster les niveaux A et E en même temps. Cependant pour les molécules présentant une basse barrière, ou pour les états de torsion excités, les niveaux E sont souvent mal calculés avec ce code. Ceci est dû au fait que XIAM ne prend pas en compte les interactions entre différents états de torsion, une approximation qui est raisonnable pour les hautes barrières, mais pas pour les basses barrières.

Un des avantages de ce programme (ce pourquoi nous l'avons utilisé) est que outre les effets de rotation interne dans l'état fondamental de torsion $v_t = 0$, il permet de traiter les dédoublements d'énergies dus au quadropôle de l'atome d'azote (dont le spin nucléaire est égal à 1). XIAM permet d'ajuster les constantes quadropolaires électriques et fournit aussi les «centres hypothétiques des raies», c'est-à-dire les positions des raies de rotation-torsion s'il n'y avait pas de couplage quadropolaire (ces fréquences sont souvent appelées fréquences «dehyperfinées»). Ces centres hypothétiques des raies peuvent être ensuite utilisés comme valeurs des positions de raies dans le code BELGI.

4.3.2 Le code BELGI-C_s

BELGI est un programme écrit par Kleiner, Godefroid, Hougen et collaborateurs au début des années 1990 initialement pour la molécule d'acétaldéhyde, mais qui a ensuite été modifié pour traiter d'autres molécules avec différentes hauteurs de barrière [106]. Il utilise l'approche globale qui décrit tous les états de torsion par un seul jeu de paramètres. L'idée de la méthode RAM globale du code BELGI que nous avons utilisée dans notre travail est basée sur une diagonalisation de l'hamiltonien de rotation-torsion de l'équation (3.128) s'effectuant en deux étapes qui a été introduit pour la première fois par Herbst et ses collaborateurs [136]. Ces deux étapes de diagonalisation ont été décrites dans le paragraphe (3.4.9). En résumé :

1. Dans la première étape, H_{tor} est diagonalisé pour chaque valeur de K dans la base des fonctions suivantes :

$$|Kk\sigma\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} |K\rangle e^{i(3k+\sigma)\alpha} \quad (4.1)$$

où les fonctions $|K\rangle$ sont les fonctions propres associées à l'opérateur de rotation J_z (ou J_a pour la correspondance I^r). Comme dans l'équation (3.122), les fonctions $e^{i(3k+\sigma)\alpha}$ sont les fonctions propres de l'opérateur moment angulaire

de rotation interne p_α avec σ l'indicateur de symétrie qui vaut 0 pour les espèces de type A et ± 1 pour les espèces de type E . L'indice k est un entier qui sert à indexer la base des fonctions de torsion. En le faisant varier entre -10 et 10 , on forme une matrice à H_{tor} de dimension 21×21 qui nous permet d'obtenir des résultats à la précision expérimentale (en tous cas pour les niveaux d'énergie de torsion les plus bas).

Après cette première étape de diagonalisation, les valeurs propres obtenues sont les énergies de torsion (E_{tor}). Les vecteurs propres peuvent être écrits comme une combinaison linéaire des fonctions de base :

$$|Kv_t\sigma\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}|K\rangle \sum_{k=-10}^{k=10} A_{3k+\sigma}^{K,v_t} e^{i(3k+\sigma)\alpha} \quad (4.2)$$

où $v_t = 0, 1, 2, \dots$ est le nombre quantique principal de torsion et les $A_{3k+\sigma}^{K,v_t}$ sont les coefficients des vecteurs propres pour une valeur donnée de K , σ et de v_t . Ces vecteurs propres sont ensuite stockés et indexés en fonction des nombres quantiques K , σ et v_t par ordre d'énergie croissant ou le plus souvent en regardant le pourcentage des niveaux v_t présent dans les fonctions d'ondes.

2. Ces vecteurs propres issus de la première diagonalisation, multipliés par les fonctions habituelles du rotateur symétrique $|JKM\rangle$ vont ensuite servir de fonctions de base pour effectuer une deuxième diagonalisation des termes restants de l'hamiltonien soit $H_{rot} + H_{dist} + H_{int}$.

$$|JKMv_t\sigma\rangle = |JKM\rangle|Kv_t\sigma\rangle \quad (4.3)$$

Cependant cette base est fortement réduite. Des 21 fonctions, ne sont gardées que les fonctions propres des 9 niveaux de torsion v_t les plus bas (cette troncation doit être évidemment testée pour vérifier que les niveaux d'énergie les plus bas obtenus ne sont pas affectés). La dimension de la matrice dans la seconde étape est donc $[(2J+1) \times v_{tmax}] \times [(2J+1) \times v_{tmax}]$ où v_{tmax} est le nombre de fonctions de torsion retenues pour cette seconde étape de diagonalisation. Le fait de prendre en compte toutes les interactions de rotation-torsion entre les 9 états de torsion ralentit la vitesse d'exécution du programme pour les valeurs de J élevées mais lui permet de donner de très bons résultats pour toute hauteur de barrière de potentielle. A titre d'exemple pour effectuer une itération en ajustant 35 paramètres pour 4591 transitions avec des valeurs de J allant jusqu'à 65 il faut environ 45 minutes sur un PC de 2,33 GHz et 4 Go de mémoire vive.

Une version du code BELGI permet aussi de calculer les intensités des transitions considérées. Il fournit notamment en fichier de sortie la force de raie de la transition

calculée. La force de raie d'une transition de rotation-torsion est donnée par l'équation (3.166).

Chapitre 5

Acide nitreux HONO

5.1 Introduction

Comme exposé dans le chapitre 2, la molécule d'acide nitreux HONO, est une espèce importante pour la chimie de l'atmosphère. Elle est également l'une des plus petites molécules possédant deux isomères (*cis* et *trans*) et de nombreux travaux en dynamique moléculaire l'utilisent comme prototype pour étudier ce phénomène d'isomérisation. Cependant, deux des quantités les plus importantes à ce niveau, la différence d'énergie entre les états fondamentaux des deux isomères ainsi que la barrière d'isomérisation, sont assez difficiles à déterminer précisément tant expérimentalement que théoriquement. Plusieurs études antérieures en attestent. Les valeurs de la différence d'énergie entre les deux isomères *cis* et *trans* de HONO déduites de mesures à l'équilibre thermodynamique par absorption dans le domaine UV [40], infrarouge [146] et micro-onde [39] sont toutes assez différentes et les incertitudes élevées. La valeur de la différence d'énergie *cis-trans* de HONO qui est la plus souvent prise comme référence est celle déterminée dans le travail micro-onde cité ci-dessus soit $141 \pm 35 \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur a été obtenue à partir du rapport des intensités relatives de quelques raies micro-ondes pour les isomères *cis* et *trans* de HONO et DONO mesurées à différentes températures. Les auteurs de la référence [39] ont calculé l'intensité relative en ajustant la surface des raies à l'aide de rectangles, ce qui est évidemment une approximation peu précise.

Dans le domaine infrarouge, Jones *et al.*, ont quant à eux déterminé les intensités relatives des bandes ν_4 situées à 856 et 794 cm^{-1} et ν_6 situées à 637 et 543 cm^{-1} pour l'isomère *cis* et *trans* respectivement, à différentes températures, entre 0 et 70 °C. Il s'agit dans ce cas de mesures d'intensité de bande. Malheureusement les bandes des deux isomères se superposent en partie et l'erreur sur la différence d'énergie est de 50% ($177 \pm 90 \text{ cm}^{-1}$) [146]. Dans une étude similaire, toujours dans le domaine infrarouge [57], les auteurs rapportent une valeur de $186 \pm 350 \text{ cm}^{-1}$ (l'erreur est

presque deux fois plus grande que la différence d'énergie elle-même). Pour le domaine UV, le calcul de la différence d'énergie fait intervenir les forces d'oscillateur de la transition $n\pi^*$. Elle est plus élevée que celles précédemment citées ($225 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$). L'énergie fondamentale de l'isomère *cis* estimée par ces différents travaux varie donc entre 140 à 250 cm^{-1} au dessus de celle de la configuration *trans*.

Quant à la hauteur de la barrière d'isomérisation *trans-cis*, elle a été estimée à environ $4060 \pm 70 \text{ cm}^{-1}$ par Mc.Graw *et al.* [57] selon l'équation ci-dessous :

$$2V = V_1(1 - \cos\alpha) + V_2(1 - \cos2\alpha) + V_3(1 - \cos3\alpha) \quad (5.1)$$

Les équations nécessaires pour déterminer les V_i à partir des données expérimentales sont décrites dans [147, 148]. Il faut disposer des fréquences observées des modes de torsion de chaque isomère, de la différence d'énergie entre l'état fondamental des isomères et des moments d'inertie. Cependant cette équation résulte d'une approximation harmonique pour le potentiel et le résultat obtenu est décrit comme assez approximatif par les auteurs.

Les études en matrice de N_2 , d'argon ou de krypton [45, 46, 47] ont estimé la hauteur de la barrière d'isomérisation entre 3345 et 3552 cm^{-1} au-dessus de l'énergie de point zéro du *trans-HONO*. Des travaux *ab initio* ont aussi tenté de calculer le plus précisément possible cette valeur. Par exemple De Maré et Moussaoui [149] rapportent une valeur de 3486 cm^{-1} pour la méthode Hartree-Fock avec la base (6-311++G**), les autres méthodes donnant des valeurs soit sous-estimées pour les méthodes Hartree-Fock avec une base plus petite, soit sur-estimées pour les méthodes Møller-Plesset et B3LYP.

Dans un travail récent, Richter *et al.* [41] ont calculé une surface d'énergie potentielle menant à une barrière d'isomérisation de 4105 cm^{-1} et une différence d'énergie entre les états fondamentaux des deux isomères de 97 cm^{-1} grâce à la méthode CCSD(T). La valeur de la barrière est plus élevée que les valeurs déterminées par les travaux de photo-isomérisation en matrice alors que la différence d'énergie entre les deux isomères est la plus basse rapportée.

La valeur de la différence d'énergie entre les états fondamentaux des deux isomères *cis-trans* de HONO est donc assez mal connue c'est pourquoi nous nous sommes proposé de la re-déterminer par une méthode quelque peu différente des précédentes. Dans notre travail la méthode utilisée consiste à mesurer les intensités relatives d'un certain nombre de raies pour les deux isomères de l'acide nitreux (et de son isotope deutéré) dans le domaine infrarouge lointain, méthode utilisée avec succès pour les molécules HOBr et HOCl [150, 151]. Ensuite les valeurs du moment dipolaire permanent dans l'état fondamental des deux isomères, valeurs connues précisément grâce à des travaux micro-ondes dans l'état fondamental basés sur l'effet Stark [53], sont utilisées pour calculer les intensités. Ainsi les mesures d'intensités relatives ont pu être calibrées

pour en déduire les intensités absolues, la concentration de HONO dans la cellule, et in fine, la différence d'énergie évoquée ci-dessus. Dans ce chapitre, les conditions expérimentales de l'enregistrement des spectres sont décrites. Ensuite le traitement des intensités est expliqué avant de détailler le calcul de la différence d'énergie entre les états fondamentaux des isomères. Enfin une discussion sur les résultats est menée.

5.2 Détails expérimentaux

Lors de ce travail, les spectres qui avaient été obtenus à Orsay par Pirali et Orphal [61] ont été réutilisés. Les grandes lignes concernant les détails expérimentaux sont résumés ici. Ces spectres ont été enregistrés à température ambiante avec un spectromètre par transformée de Fourier IFS-120 HR de Bruker monté avec une cellule de type White de 1 m de longueur de base et équipée de miroirs en or et de fenêtres en polyéthylène. Le trajet optique dans la cellule était réglé à 8 m. La séparatrice utilisée est une feuille de mylar de 6 μm d'épaisseur, la source était une lampe de mercure et le détecteur un bolomètre refroidi à l'hélium liquide. La résolution spectrale était de $0,003\text{ cm}^{-1}$ et la pression d'environ 20 mbar. Des figures de ces spectres sont disponibles dans l'article [61] ou dans la thèse de Dehayem-Kamadjeu [152]. Ces spectres sont extrêmement denses, densité due à la présence des molécules de H_2O , NO_2 et NO qui ont servi pour la synthèse de l'acide nitreux (synthèse réalisée directement dans la cellule de White). De plus pour l'isotope DONO, les molécules HDO et D_2O sont aussi présentes. Toutes ces molécules qui présentent de nombreuses raies dans le domaine infrarouge lointain compliquent le travail d'extraction des intensités relatives des raies et donc par suite, le calcul des intensités absolues et la détermination de la différence d'énergie.

L'analyse rotationnelle, les attributions ainsi que l'ajustement des positions des raies de ces deux spectres sont détaillés dans la référence [61]. Le spectre couvre la région de 40 cm^{-1} à 150 cm^{-1} et toutes les transitions observées sont de type *b*. L'analyse a été effectuée avec un hamiltonien de type Watson dans la représentation I^r , en réduction A et S (Eqs. 3.49 et 3.48). La table (5.1) regroupe les résultats de ces analyses. Elle comporte le nombre de raies, le nombre de paramètres utilisés, les valeurs de J et de K_a incluses dans la procédure de moindres carrés et la déviation standard pour chaque espèce.

Sur les figures (5.1) et (5.2) la région de 85 à 88 cm^{-1} est respectivement montrée pour HONO et DONO. Comme indiqué plus haut, ces spectres sont denses à cause des molécules présentes pour la synthèse de l'acide nitreux. Il y a très peu de raies isolées.

	J	K_a	Nombre de raies	Nombre de paramètres	Déviati on standard
<i>trans</i> -HONO	6–54	6–25	1466	14	0,00046
<i>cis</i> -HONO	7–51	5–24	791	14	0,00042
<i>trans</i> -DONO	7–41	3–21	357	13	0,00042
<i>cis</i> -DONO	9–41	6–23	230	10	0,00034

TABLE 5.1: Résumé des résultats de l'analyse des spectres de rotation pure de HONO et DONO à partir de la référence [61]. La déviation standard est en cm^{-1} .

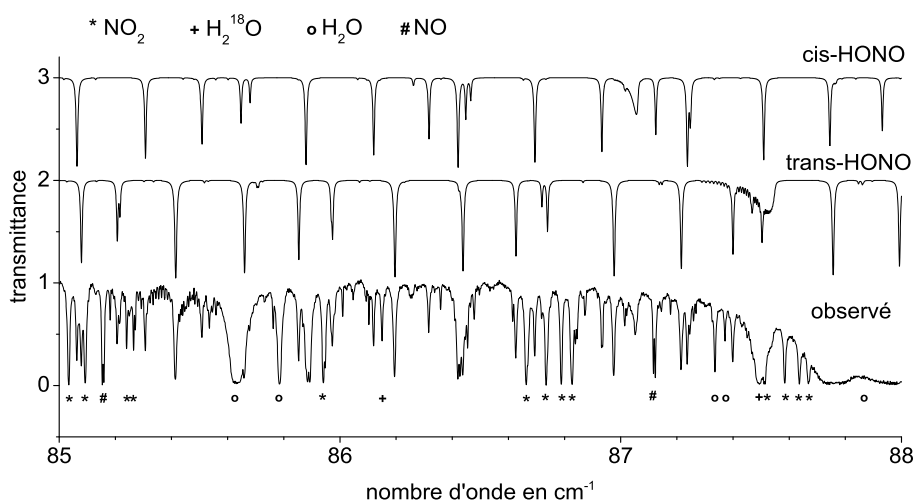


FIGURE 5.1: Portion du spectre observé et calculé pour les isomères *cis*- et *trans*-HONO [61].

5.3 Intensités

5.3.1 Intensités relatives

Comme indiqué plus haut, la méthode choisie pour extraire les intensités relatives puis calculer les intensités absolues a déjà été utilisée avec succès pour différentes molécules comme HOBr [150] et HOCl [151]. Elle consiste à trouver des raies suffisamment isolées pour pouvoir ajuster leur surface avec précision et ainsi obtenir l'intensité relative de la transition. Un exemple d'un tel ajustement est donné dans la figure (5.3). Le programme qui a servi à ajuster les surfaces s'appelle «Kelly-Fit». Dans le profil de Voigt, que ce programme utilise pour ajuster la surface sous la raie, la largeur Doppler est gardée constante à sa valeur théorique pour toutes les raies et la largeur Lorentz est un paramètre ajustable pour chaque raie.

Dans les spectres de HONO et DONO, les raies exploitables soigneusement sélectionnées sont celles qui ne sont pas superposées sur d'autres transitions provenant

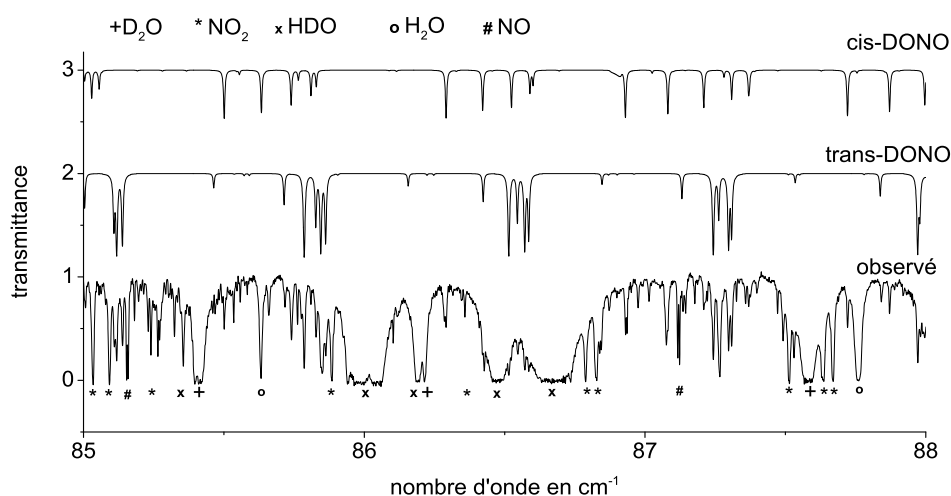


FIGURE 5.2: *Portion du spectre observé et calculé pour les isomères cis- et trans-DONO [61].*

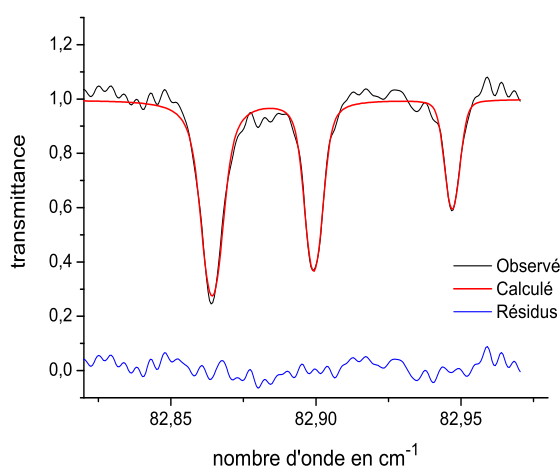


FIGURE 5.3: *Transition $23_{14,10} - 22_{13,9}$ de l'isomère cis et les transitions $34_{11,24} - 33_{10-23}$ et $41_{10,32} - 40_{9,31}$ de l'isomère trans. La première raie à droite est due au cis-HONO et les deux autres au trans-HONO.*

des molécules comme H_2O ou NO_2 ou provenant de l'autre isomère. La table (5.2) résume le nombre de raies qui ont été ainsi choisies pour l'ajustement, et ce pour les quatre espèces *cis-* et *trans-*HONO, *cis-* et *trans-*DONO.

Cette table montre que pour l'isotope DONO les raies sont moins nombreuses que pour l'espèce normale HONO ceci est dû au fait qu'il y a plus d'absorptions dues à des impuretés dans le spectre de DONO que dans celui de HONO. On remarque

	J	K_a	Nombre de raies
<i>trans</i> -HONO	9–43	5–19	120
<i>cis</i> -HONO	9–41	6–22	94
<i>trans</i> -DONO	13–45	5–20	46
<i>cis</i> -DONO	14–39	8–20	31

TABLE 5.2: *Nombre de raies incluses dans l'ajustement des intensités et nombres quantiques J et K_a couverts.*

aussi que les transitions correspondantes à de faibles valeurs des nombres quantiques J et K_a n'apparaissent pas dans la région spectrale couverte ici, et ne sont donc pas présentes dans l'analyse des intensités.

5.3.2 Intensités absolues

A partir des intensités relatives, une valeur du moment dipolaire électrique permanent pour la composante b de ce dernier peut être déterminée, ainsi que ses corrections rotationnelles en fonction des nombres quantiques de rotation pour les quatre espèces (termes appelés aussi termes d'Herman-Wallis). Les intensités absolues peuvent être ensuite obtenues en fixant la valeur du moment dipolaire électrique permanent à sa valeur dérivée d'une étude en présence d'un champ électrique par effet Stark [53].

L'intensité d'une raie en ($\text{cm}^{-1}/(\text{molécules} \times \text{cm}^{-2})$) est donnée par l'équation (3.57). Dans cette équation, apparaissent le nombre d'onde de la transition et l'énergie de l'état inférieur déjà connue grâce à l'analyse des positions des raies. Mais la fonction de partition ro-vibrationnelle dont l'expression est donnée par les équations (3.58 et 3.59), apparaît également. Pour calculer la fonction de partition, les niveaux d'énergie de rotation obtenus lors du calcul des positions des raies sont sommés. Pour la partie vibrationnelle la somme porte sur les centres de bandes disponibles dans la littérature (regroupés dans la table 5.8) ainsi que sur les centres de bandes harmoniques et de combinaison les plus bas en énergie. Les valeurs obtenues ainsi pour les fonctions de partition ro-vibrationnelle des deux isomères de HONO et DONO sont indiquées dans la table (5.3).

Les éléments de matrice du moment dipolaire transformé dérivés de l'équation (3.64) restent à déterminer. Comme montré au chapitre 3, pour calculer les corrections rotationnelles du moment dipolaire, la forme a priori donnée par l'équation (3.65) est utilisée en respectant la symétrie. Il faut donc trouver quels termes sont permis par symétrie pour décrire ces corrections rotationnelles du moment dipolaire. Pour cela, la symétrie du produit d'un opérateur vibrationnel, d'un opérateur rotationnel et d'un des cosinus directeur doit être la même que la symétrie de μ'_Z , c'est à dire A'' . Pour trouver les termes permis par symétrie, la table (3.2) qui regroupe les propriétés de

Fonctions de partition	
<i>trans</i> -HONO	8883
<i>cis</i> -HONO	8634
<i>trans</i> -DONO	10526
<i>cis</i> -DONO	10241

TABLE 5.3: Fonctions de partition ro-vibrationnelle $Z(T)$ pour les quatre espèces différentes utilisées pour les calculs d'intensité.

symétrie des cosinus directeurs, des composantes du moment angulaire et dipolaire électrique et des coordonnées normales est utilisée. Les différentes possibilités pour les opérateurs de rotation sont données dans la table (5.4).

α	$\Gamma(\Phi_{Z\alpha})$	$\Gamma(O_i^{vib})$	$\Gamma(O_J^{rot})$	Opérateurs de rotation possibles
x=b	A''	A'	A'	$1, J_y, J^2, J_z^2, J_y^2, J_x^2, J_x^2 - J_y^2$
y=c	A'	A'	A''	$J_z, J_x, J_y J_z + J_z J_y, J_y J_x + J_x J_y$
z=a	A''	A'	A'	$1, J_y, J^2, J_z^2, J_y^2, J_x^2, J_x^2 - J_y^2$
x=b	A''	A''	A''	$J_z, J_x, J_y J_z + J_z J_y, J_y J_x + J_x J_y$
y=c	A'	A''	A'	$1, J_y, J^2, J_z^2, J_y^2, J_x^2, J_x^2 - J_y^2$
z=a	A''	A''	A''	$J_z, J_x, J_y J_z + J_z J_y, J_y J_x + J_x J_y$

TABLE 5.4: Table indiquant la symétrie des cosinus directeurs, des opérateurs vibrationnels et des opérateurs rotationnels et leurs combinaisons possibles pour obtenir un moment de transition non nul.

Les intensités relatives mesurées pour HONO et DONO sont ajustées grâce à un programme écrit par Flaud [94]. La valeur du moment dipolaire permanent de HONO est maintenue fixée à la valeur de 1,347(17) Debye pour l'isomère *trans* et 1,394(6) pour l'isomère *cis* qui sont les valeurs déterminées par effet Stark [53]. Un (deux) terme(s) correctif(s) ont été nécessaire(s) pour ajuster les intensités des raies dans le cas des molécules de *trans* (*cis*-)HONO respectivement. Pour DONO, nous avons utilisé les mêmes valeurs du moment dipolaire permanent que pour la molécule HONO. Seul un terme correctif est ajusté dans le cas du *trans* et du *cis*-DONO. Les valeurs des différents termes utilisés (moments dipolaires électriques permanents de HONO et DONO et corrections rotationnelles) sont données dans les tables (5.5) et (5.6) respectivement.

Finalement grâce aux paramètres du moment dipolaire ainsi déterminés, une liste de raies avec les positions, les intensités absolues et l'énergie de l'état inférieur pour les quatre espèces : *cis*- et *trans*-HONO, *cis*- et *trans*-DONO peut être générée.

opérateur	<i>trans</i> -HONO		<i>cis</i> -HONO	
	C.m	Debye	C.m	Debye
Φ_{Zx}	$4,493 \times 10^{-30}$	$1,347^a$	$4,650 \times 10^{-30}$	$1,394^a$
$\{i\Phi_{Zy}, J_z\}$	$-1,10(20) \times 10^{-32}$	$-3,309(60) \times 10^{-3}$	$-1,85(32) \times 10^{-32}$	$-5,56(95) \times 10^{-3}$
$\{\Phi_{Zz}, iJ_y\}$	-	-	$5,57(150) \times 10^{-33}$	$1,67(45) \times 10^{-3}$
Nombre de raies	120		94	

TABLE 5.5: Valeurs du moment dipolaire électrique de HONO et des corrections rotationnelles (termes de type Herman-Wallis) obtenues grâce à l'analyse de notre spectre infrarouge lointain.^a Composante du moment dipolaire μ_b fixée à la valeur de la référence [53]. Le facteur de conversion Debye \leftrightarrow C.m est $1\text{Debye} = 3,3356 \times 10^{-30}\text{C.m}$

opérateur	<i>trans</i> -DONO		<i>cis</i> -DONO	
	C.m	Debye	C.m	Debye
Φ_{Zx}	$4,493 \times 10^{-30}$	$1,347^a$	$4,650 \times 10^{-30}$	$1,394^a$
$\{i\Phi_{Zy}, J_z\}$	$-2,86(10) \times 10^{-32}$	$-8,59(30) \times 10^{-3}$	$-5,47(500) \times 10^{-32}$	$-1,64(150) \times 10^{-3}$
Nombre de raies	46		31	

TABLE 5.6: Valeurs du moment dipolaire électrique de DONO et des corrections rotationnelles (termes de type Herman-Wallis) obtenues grâce à l'analyse de notre spectre infrarouge lointain.^a Composante du moment dipolaire μ_b fixée à la valeur de la référence [53]. Le facteur de conversion Debye \leftrightarrow C.m est $1\text{Debye} = 3,3356 \times 10^{-30}\text{C.m}$

5.4 Différence d'énergie entre les niveaux fondamentaux des deux isomères

Grâce aux intensités relatives mesurées dans les spectres (I_{exp}) et aux intensités absolues calculées (I_{abs}), les concentrations de chaque isomère dans la cellule peuvent être déduites en faisant les rapports suivants :

$$\frac{I_{exp}^{cis}(cm^{-1})}{I_{abs}^{cis}(cm/molecule)} = \frac{N_{cis}l}{V} \quad (5.2)$$

$$\frac{I_{exp}^{trans}(cm^{-1})}{I_{abs}^{trans}(cm/molecule)} = \frac{N_{trans}l}{V} \quad (5.3)$$

Où N est le nombre de molécules d'un isomère, V le volume de la cellule (en cm^3) et l sa longueur (en cm). Ce calcul est effectué pour chaque transition mesurée expérimentalement et la moyenne des concentrations est évaluée pour les deux isomères de HONO et DONO (table 5.7).

Pour obtenir la différence d'énergie, le rapport des concentrations des deux isomères est calculé :

	N_{cis}/V et N_{trans}/V en <i>molecule/cm²</i>
<i>trans</i> -HONO	$1,04 \times 10^{19}$
<i>cis</i> -HONO	$6,44 \times 10^{18}$
<i>trans</i> -DONO	$6,74 \times 10^{18}$
<i>cis</i> -DONO	$3,47 \times 10^{18}$

TABLE 5.7: Moyenne des concentrations de chaque espèce.

$$\Delta E = -kT \ln \left(\frac{N_{cis}}{N_{trans}} \right) \quad (5.4)$$

Où T est la température de 296 K. Une différence d'énergie de $\Delta E = 99 \pm 25$ cm^{-1} pour HONO et 136 ± 30 cm^{-1} pour DONO est trouvée. Les incertitudes ont été calculées grâce à la formule suivante :

$$\sigma_{\Delta E} = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} \quad (5.5)$$

Où σ_1 (σ_2) sont les déviations standards des moyennes des concentrations des isomères (estimées par rapport à la dispersion des valeurs des concentrations à 20% et 17% pour les isomères *cis* et *trans*-HONO respectivement et à 16% et 18% pour les isomères *cis* et *trans*-DONO).

En principe, la valeur de la différence d'énergie devrait être la même pour les deux isotopes, HONO et DONO, tout au moins après avoir effectué une correction appelée « correction d'énergie de point zéro ». En effet la structure à l'équilibre (fond du puits du potentiel) est généralement considérée comme étant la même pour les deux isotopes. Par contre l'énergie de point zéro (différence d'énergie entre le fond du puits et l'état fondamental) n'est pas la même pour le *trans*-HONO et le *trans*-DONO (et de même pour l'isomère *cis* des deux isotopes), car les modes de vibrations fondamentaux de HONO et DONO ne sont pas situés exactement aux mêmes énergies (voir fig. 5.4). L'idée est donc de calculer ces énergies de point zéro (ZPE : Zero Point Energy) pour chaque espèce HONO et DONO, puis de corriger la différence d'énergie entre le *cis* et le *trans*-DONO. Une fois cette correction faite, la différence d'énergie pour HONO est moyennée avec celle pour DONO de manière à obtenir une valeur plus précise puisque basée sur un plus grand nombre de données expérimentales.

L'énergie de point zéro ZPE s'écrit comme :

$$ZPE = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \nu_k \quad (5.6)$$

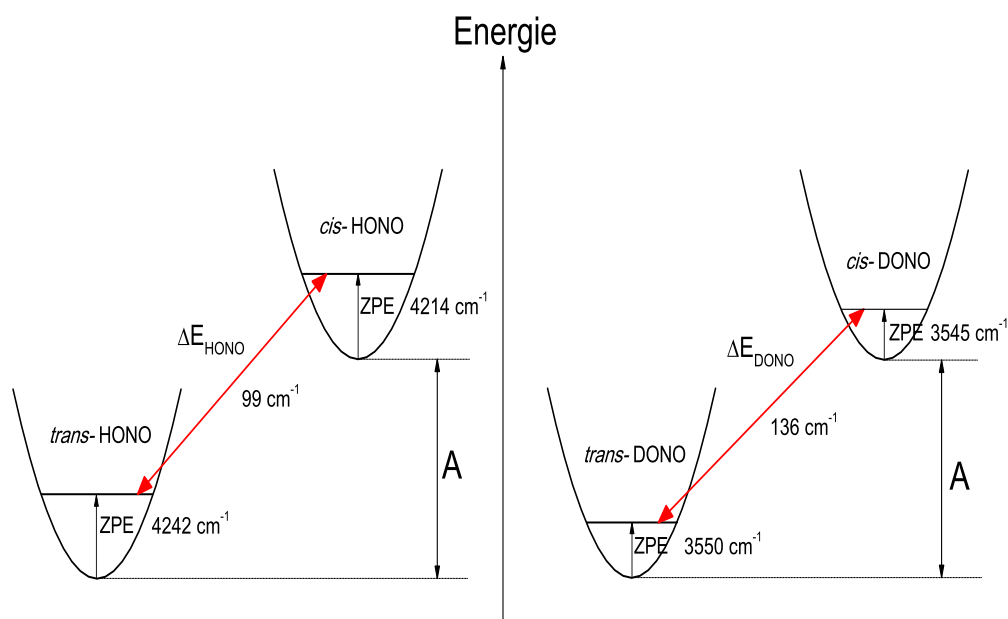


FIGURE 5.4: Schéma montrant les énergies de point zéro (ZPE) pour les quatre espèces de cis et trans HONO et DONO ainsi que les différences d'énergie (ΔE). L'énergie entre les fonds des puits des isomères de chaque isotope (A) est supposée la même. Les énergies de cette figure ne sont pas à l'échelle.

ν_k est le centre de bande de chaque mode fondamental. Ces centres de bandes déterminés dans la littérature sont donnés ainsi que les ZPE pour chaque espèce dans la table (5.8).

	<i>cis</i> -HONO	<i>trans</i> -HONO	<i>cis</i> -DONO	<i>trans</i> -DONO
ν_1	3426,1963(2) ^a	3590,7704(1) ^a	2533,5703(2) ^e	2651,12844(7) ^e
ν_2	1640,517(1) ^b	1699,7602(1) ^a	1625 ^c	1693,975(3) ^f
ν_3	1261 ^c	1263,20705(4) ^a	1008 ^c	1012,680(2) ^f
ν_4	851,9431(3) ^a	790,1171(3) ^a	813,500(2) ^f	736,266(1) ^f
ν_5	609,224(2) ^d	595,62003(3) ^d	601 ^c	590,4(3) ^f
ν_6	639,74320(6) ^d	543,87971(7) ^d	508,2(3) ^f	416,1(3) ^f
ZPE	4214,3	4241,7	3544,6	3550,3

TABLE 5.8: Énergies de point zéro calculées en cm^{-1} à partir des centres de bande en cm^{-1} de la littérature : ^aGuilmot et al. [55, 56] ^bAllegrini et al. [53] ^cMcGraw et al. [57] ^dPerrin et al. [66] ^eDehayem-Kakadjeu et al. [153] ^fDeeley et al. [59, 64]

Maintenant que les ZPE sont connues, la correction à apporter à la différence d'énergie pour DONO se détermine comme suit :

$$\Delta(ZPE) = (ZPE_{HONO}^{cis} - ZPE_{HONO}^{trans}) - (ZPE_{DONO}^{cis} - ZPE_{DONO}^{trans}) = -22 \pm 2 \text{ cm}^{-1} \quad (5.7)$$

Soit la valeur corrigée de la différence d'énergie :

$$\Delta E_{DONO}^{cor} = \Delta E_{DONO} + \Delta(ZPE) = 114 \pm 32 \text{ cm}^{-1} \quad (5.8)$$

Finalement en moyennant ΔE_{HONO} et ΔE_{DONO}^{cor} , la valeur finale pour la différence d'énergie entre l'état fondamental de l'isomère *trans* et celui de l'isomère *cis*-HONO est de $107 \pm 26 \text{ cm}^{-1}$ [154].

5.5 Discussion

La table (5.9) regroupe les résultats expérimentaux obtenus par des travaux antérieurs sur HONO ainsi que quelques résultats obtenus par calculs *ab initio*. La valeur déterminée dans notre travail pour la différence d'énergie *cis-trans* est plus faible que celles déduites des résultats expérimentaux précédents. Varma et Curl [39] ont mesuré cette différence d'énergie à partir de mesures d'intensités relatives dans le domaine micro-onde pour HONO et DONO, qu'ils ont ensuite « recalées » comme nous l'avons fait dans cette étude avec la valeur du moment dipolaire permanent. Il s'agit donc d'une méthode proche de celle présentée ici mais effectuée de manière moins précise. En effet Varma et Curl ont ajusté l'intensité des raies par une surface rectangulaire (hauteur de la raie multipliée par la largeur à mi-hauteur). Dans le domaine de l'UV, en utilisant la force d'oscillateur de la transition $n\pi^*$, Bongartz *et al.* [40] ont obtenu une valeur de $225 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$. Enfin Jones *et al.* [146] et McGraw *et al.* [57] estiment cette valeur à $177 \pm 90 \text{ cm}^{-1}$ et $186 \pm 350 \text{ cm}^{-1}$ respectivement grâce à des mesures d'intensités des bandes ν_4 et ν_6 en fonction de la température à basse résolution. Leurs travaux sont également, en principe, moins précis que notre étude car ils sont basés sur des mesures d'intensités de bandes et non sur des mesures d'intensités raie par raie. De plus, les auteurs reportent une erreur de plusieurs degrés sur les différentes températures pour lesquelles ils ont ajusté l'intensité des bandes de vibration.

Un grand nombre de calculs *ab initio* fournissent aussi des valeurs pour cette différence d'énergie entre les niveaux fondamentaux des isomères de HONO donnant des valeurs de 200 cm^{-1} et plus [49, 155, 156, 157]. Seule une étude récente menée par Richter *et al.* [41] rapporte une valeur de 97 cm^{-1} , proche de notre résultat expérimental. Les différences entre les résultats des différents travaux *ab initio* peuvent s'expliquer de plusieurs manières :

1. la différence d'énergie dépend de la surface d'énergie potentielle calculée lors des études *ab initio* or tous les auteurs n'utilisent pas la même surface pour déduire la différence d'énergie, les fréquences des modes de vibrations, la barrière d'isomérisation. . .

2. les résultats sont également différents selon la méthode de calcul utilisée que ce soit B3LYP comme dans le travail de Luckhaus [49] ou CCSD(T) pour les travaux de Richter *et al.* [41] . . . mais aussi selon la base implémentée lors de ces calculs.

Auteurs	ΔE_{HONO}			
	Expérimentales	<i>Ab initio</i>	Méthodes	Bases
Jones <i>et al.</i> [146]	177 ± 90			
McGraw <i>et al.</i> [57]	186 ± 350			
Varma et Curl [39]	141 ± 35			
Bongartz <i>et al.</i> [40]	225 ± 20			
Jursic [157]		280 ^a	B3LYP	6-311G
Luckhaus [155]		204 ^a	CCSD(T)	TZP
Guo et Thompson [156]		385 ^a	MP2	6-311++g(d,p)
Luckhaus [49]		367 ^b	B3LYP	6-311++G**
Richter <i>et al.</i> [41]		97 ^b	CCSD(T)	cc-pVQZ
Ce travail [154]	107 ± 26			

TABLE 5.9: Valeurs expérimentales de ΔE_{HONO} et quelques résultats de calcul *ab initio*. Toutes les valeurs sont en cm^{-1} . ^aValeurs qui se réfèrent à la différence d'énergie entre les structures à l'équilibre de *cis* et *trans*-HONO, ^bvaleurs qui se réfèrent à la différence d'énergie entre les états fondamentaux des deux isomères.

La table (5.9) montre clairement que les travaux présentés ici produisent une valeur de la différence d'énergie plus basse par rapport aux autres valeurs expérimentales. Ceci peut s'expliquer par le fait que notre approche utilise un certain nombre de corrections apportées au moment dipolaire permanent en fonction des nombres quantiques de rotation. Il est intéressant d'effectuer le test suivant : si le rapport entre les intensités d'un modèle de rotateur rigide (c'est-à-dire sans inclure les dépendances rotationnelles du moment dipolaire électrique ou termes de type Herman-Wallis) et les intensités calculées en tenant compte de ces dépendances est reporté en fonction du nombre quantique J (voir Figs. 5.5 et 5.6), alors on remarque que ce rapport est plus marqué pour l'isomère *cis* que pour l'isomère *trans*. En effet, pour l'isomère *cis* (figure 5.5) le rapport reste constant pour la branche Q, entre 1,1 et 1,2 suivant les différentes séries en K_a alors qu'il augmente continuellement pour la branche R, et diminue pour la branche P, montrant une dépendance en J . Pour l'isomère *trans* (figure 5.6) ce rapport est de 1,05 à 1,25 suivant les séries en K_a mais reste constant avec J quelque soit la branche regardée. Ceci traduit bien le fait que deux termes d'Herman-Wallis ont été nécessaires pour reproduire les intensités observées dans le cas de l'isomère *cis* et un seul pour l'isomère *trans* (voir table 5.5), conduisant à une plus grande dépendance en J pour les intensités des transitions du *cis*.

Ceci est également constaté en prenant en exemple une seule série de K_a ($K'_a = 15$ dans les Figs. 5.7 et 5.8) et en traçant les intensités en ($\text{cm}/\text{molecule}$) en fonction de

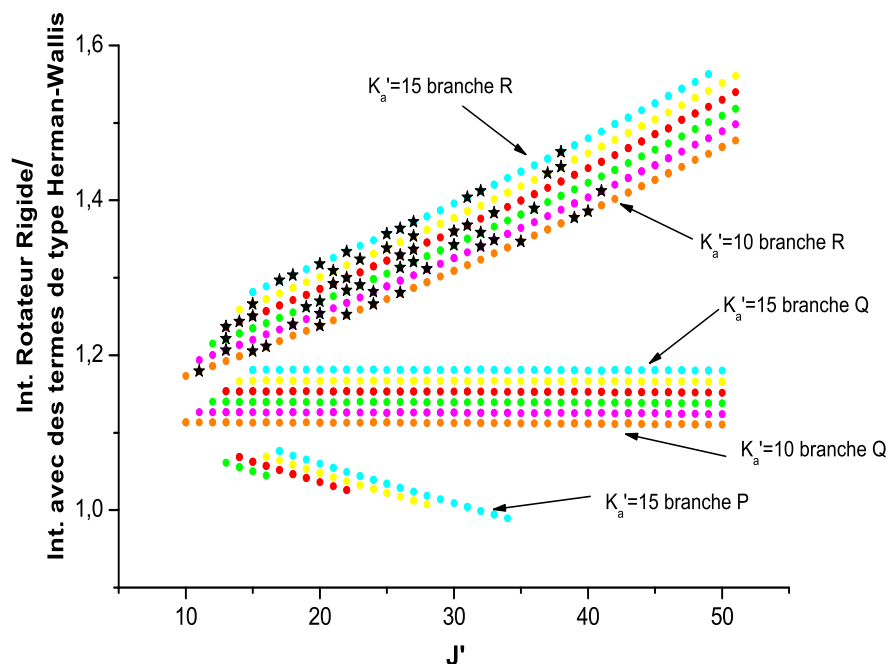


FIGURE 5.5: Rapport entre intensités calculées avec un modèle de rotateur rigide et un modèle comprenant des termes de type Herman-Wallis pour l'isomère *cis-HONO*. Les points marqués d'une étoile sont les points pour lesquels les intensités relatives ont été mesurées.

J. Les intensités absolues calculées avec les corrections apportées sur le moment dipolaire permanent sont systématiquement plus faibles que celles déduites d'un modèle de rotateur rigide et cet effet est plus marqué pour l'isomère *cis*. Ceci est surtout visible, à l'échelle de ces deux figures, pour la branche R. Pour la branche P les intensités étant très faibles, la différence entre les intensités calculées par les deux approches ne se voit pas et les points sont superposés.

La conséquence de ce comportement des intensités est que le rapport des concentrations des isomères *cis/trans* qui en est déduit est plus grand lorsque les termes correctifs du moment dipolaire sont inclus dans le modèle par rapport au traitement sans ces termes. Par conséquent la valeur de la différence d'énergie ΔE_{HONO} est plus petite. En effet si les concentrations et la différence d'énergie sont calculées en utilisant les intensités déduites d'un modèle de rotateur rigide (sans les termes traduisant la dépendance rotationnelle du moment dipolaire électrique), une valeur de $\Delta E = 128 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$ est obtenue soit 20% supérieure à celle produite par un modèle incluant les termes d'Herman-Wallis. Cette valeur de 128 cm^{-1} se rapproche de celles publiées précédemment. Les corrections rotationnelles sur le moment dipolaire sont responsables d'une baisse de 20% sur la différence d'énergie et sont donc importantes

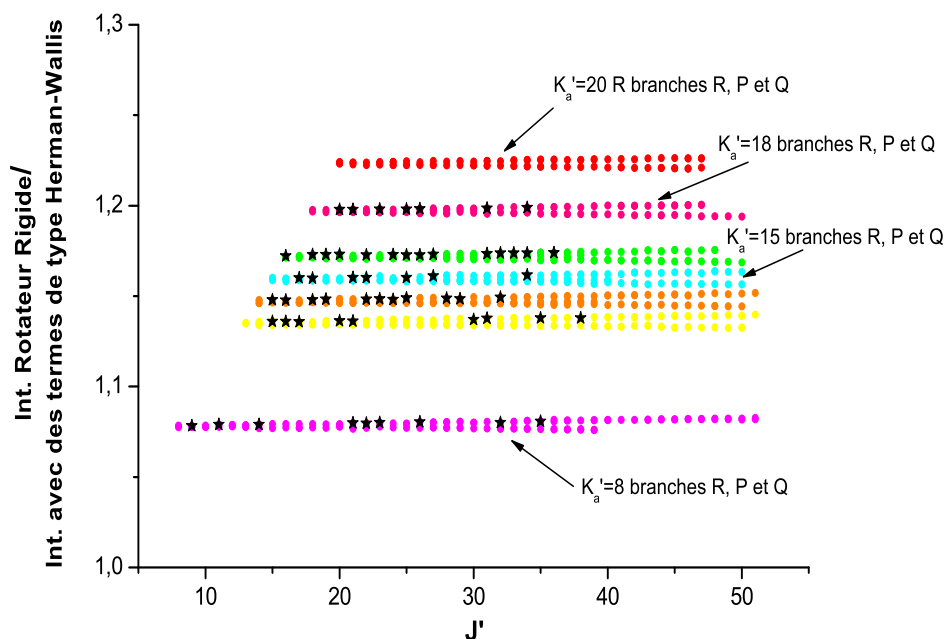


FIGURE 5.6: *Rapport entre intensités calculées avec un modèle de rotateur rigide et un modèle comprenant des termes de type Herman-Wallis pour l'isomère trans-HONO. Les points marqués d'une étoile sont les points pour lesquels les intensités relatives ont été mesurées.*

pour déduire une valeur correcte de la différence d'énergie entre les niveaux fondamentaux des isomères de l'acide nitreux qui puisse servir de point de calibration pour les calculs *ab initio*.

Une étude similaire peut être menée sur l'isotope deutéré, bien que les raies disponibles soient moins nombreuses et que les termes de corrections rotationnelles soient moins bien déterminés que pour HONO. Pour DONO, le calcul de ΔE_{DONO} avec un modèle de rotateur rigide a pour effet d'augmenter cette valeur de $136 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ à $143 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$.

Une des limitations de notre travail est que les intensités n'ont pu être ajustées dans la procédure de moindre carré que pour des transitions de la branche R, les raies des autres branches étant trop faibles ou pas assez isolées. Relativement peu de raies (120 pour le *trans*-HONO et 94 pour le *cis*-HONO) ont pu être prises en compte dans l'ajustement des paramètres correctifs du moment dipolaire (points marqués par des étoiles dans les Figs. 5.5 et 5.6) en raison de la densité spectrale, beaucoup de raies étant superposées ou recouvertes par les autres espèces présentes dans la cellule. Par comparaison, dans le travail sur la molécule HOBr, 585 (260 pour HO⁷⁹Br et

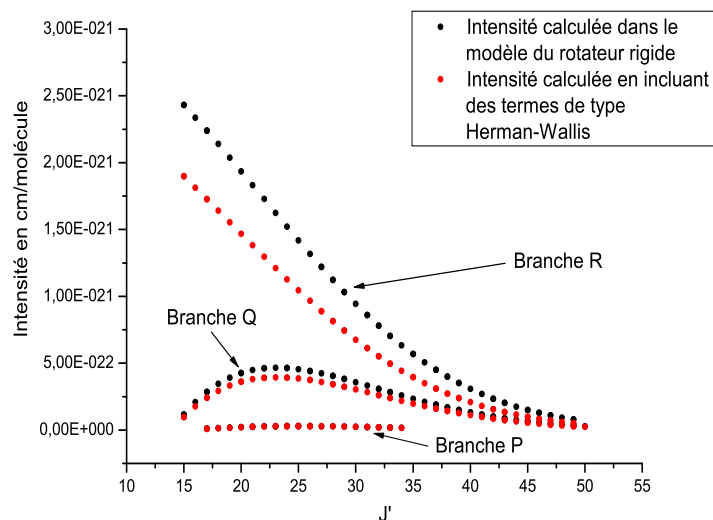


FIGURE 5.7: Intensités des raies pour la série de $K'_a = 15$ de l'isomère *cis*-HONO.

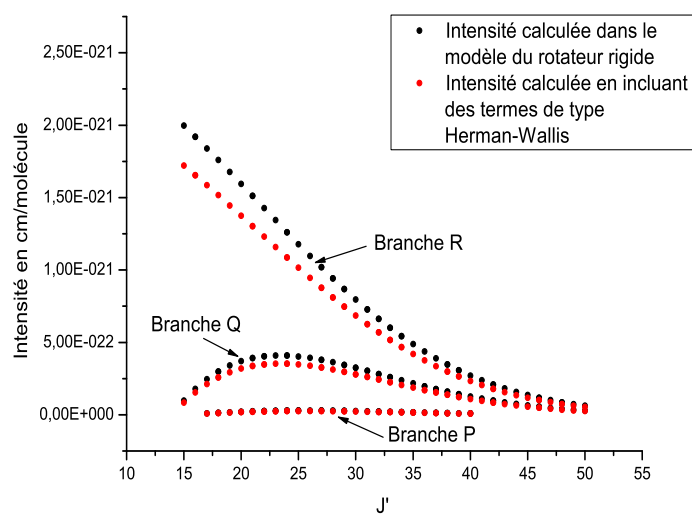


FIGURE 5.8: Intensités des raies pour la série de $K'_a = 15$ de l'isomère *trans*-HONO.

325 pour HO^{81}Br) raies avaient été traitées [150]. Le manque d'accès à des raies caractérisées par des basses valeurs de J et de K_a , qui sont évidemment importantes pour déterminer les termes correctifs, est un autre facteur limitant la précision du travail mené durant notre étude. De plus la densité spectrale ne permet pas toujours

d'avoir une ligne de base claire de chaque côté des raies ni d'avoir des ailes de raies bien définies. Or ces deux facteurs sont importants pour déterminer des intensités relatives les plus précises possibles, menant notamment à des déviations standards de l'ordre de 15% à 20% sur les concentrations. L'incertitude encore importante portant sur la différence d'énergie que nous avons obtenue est due en grande partie à ces facteurs limitant la précision des intensités relatives mesurées.

5.6 Conclusions

En utilisant les spectres dans le domaine infrarouge lointain de HONO et DONO enregistrés à Orsay et analysés par Dehayem-Kamadjeu *et al.* [61], les intensités relatives ont pu être mesurées pour en déduire les corrections rotationnelles du moment de transition dipolaire permanent de type *b* de HONO et DONO. Grâce à ces intensités, la différence d'énergie entre les états fondamentaux des isomères *cis* et *trans* de l'acide nitreux a pu être déterminée et est de $107 \pm 26 \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur est en bon accord avec un calcul *ab initio* récent effectué par Richter *et al.* [41] mais plus basse que les valeurs déduites précédemment des spectres UV, infrarouge ou micro-onde. La présente étude extrait cette information pour la première fois à partir d'une analyse raie par raie dans le domaine infrarouge lointain, ce qui permet d'inclure dans le modèle des termes correctifs de type Herman-Wallis dans le développement du moment dipolaire électrique, et donc d'en déduire une valeur plus correcte. Par ailleurs, l'incertitude portant sur cette différence (qui est de 26 cm^{-1}) n'est que légèrement diminuée par rapport aux travaux effectués dans le domaine micro-onde (incertitude de 35 cm^{-1}). Ceci est dû à la nature de notre jeu de données expérimentales qui ne contient que peu de raies très bien isolées où les ailes des raies et la ligne de base de chaque côté de celles-ci sont suffisamment bien identifiées pour être prises en compte de manière la plus rigoureuse possible. De plus les données expérimentales ne contiennent pas les raies correspondantes aux faibles valeurs de J et de K_a , ce qui introduit aussi des incertitudes sur les corrections rotationnelles du moment dipolaire électrique permanent.

Chapitre 6

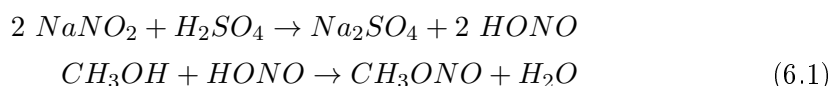
Nitrite de méthyle CH₃ONO

Comme mentionné dans l'introduction, malgré son importance potentielle dans la chimie de l'atmosphère (par son rôle comme molécule «réservoir» des radicaux méthoxy (CH₃O) et d'oxydes d'azote (NO) tous deux des intermédiaires clés dans la pollution photochimique de l'air), la molécule de nitrite de méthyle n'a été que peu étudiée par spectroscopie à haute résolution. Notre but était donc double : dans un premier temps, déterminer de manière précise les constantes de l'état fondamental des deux isomères ainsi que les paramètres de rotation interne. Ensuite analyser les bandes vibrationnelles les plus susceptibles d'être utilisées pour une future détection atmosphérique. Il s'est avéré, au cours de mon travail, que l'étude de la spectroscopie de l'isomère *trans* ne pouvait s'effectuer qu'une fois les raies de l'isomère *cis* interprétées. D'une part, l'isomère *trans* étant situé à quelques 300 cm⁻¹ plus haut que l'isomère *cis*, les niveaux d'énergie du *trans* sont moins peuplés que ceux du *cis* et donc les transitions de l'isomère *trans* sont plus faibles que celles du *cis*. D'autre part, l'isomère *trans* possédant une très basse barrière empêchant la rotation interne (de environ 10–15 cm⁻¹), les dédoublements de rotation interne sont plus importants et plus difficile à modéliser. Pour ces raisons, dans le cadre de ma thèse je me suis axé principalement sur l'isomère *cis*.

Dans ce chapitre, la synthèse du nitrite de méthyle réalisée préalablement à l'enregistrement des spectres est d'abord décrite. Ensuite l'analyse et l'ajustement des paramètres moléculaires des deux premiers états de torsion $\nu_t = 0$ et 1 de l'état vibrationnel fondamental de l'isomère *cis*-CH₃ONO sont détaillés pour les domaines micro-onde et infrarouge lointain ainsi qu'une analyse préliminaire des raies de l'isomère *trans* dans l'état fondamental de torsion. Enfin, les résultats de mes travaux à haute résolution sur les bandes ν_8 et ν_9 de l'isomère *cis* situées dans le domaine infrarouge seront exposés.

6.1 Synthèse du nitrite de méthyle

Cette synthèse a été effectuée avec l'aide du Dr. J.-C. Guillemin de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes. La préparation du nitrite de méthyle nécessite deux solutions [158]. La première contient 11 g de nitrite de sodium, NaNO₂, dissout dans 50 mL d'eau et 6,4 g de méthanol. Cette solution est placée dans un ballon qui est ensuite connecté à une ligne sous vide équipée d'un piège, d'un tube de 30 cm contenant du carbonate de potassium K₂CO₃ puis d'un second piège. Une bassine remplie d'eau et de glaçons est placée sous le ballon pour maintenir la solution à une température raisonnable et une pression de 900 mbar d'azote est maintenue dans la ligne durant la réaction pour éviter une surpression. La seconde solution est composée de 8 g d'acide sulfurique, H₂SO₄ concentré à 96%, dilué dans 14 mL d'eau, cette solution est ajoutée mL par mL dans la première pendant 30 minutes.



Le méthanol, la principale impureté, se condense dans le premier piège maintenu à -10°C. Le gaz restant passe à travers le tube rempli à moitié de K₂CO₃ afin de piéger les traces d'eau et d'acide. Enfin le nitrite de méthyle est condensé dans le second piège à -80°C et forme un liquide jaune pâle. Il est important de garder l'échantillon à basse température et protégé de la lumière puisque le nitrite de méthyle bout à -12°C et photolyse rapidement.

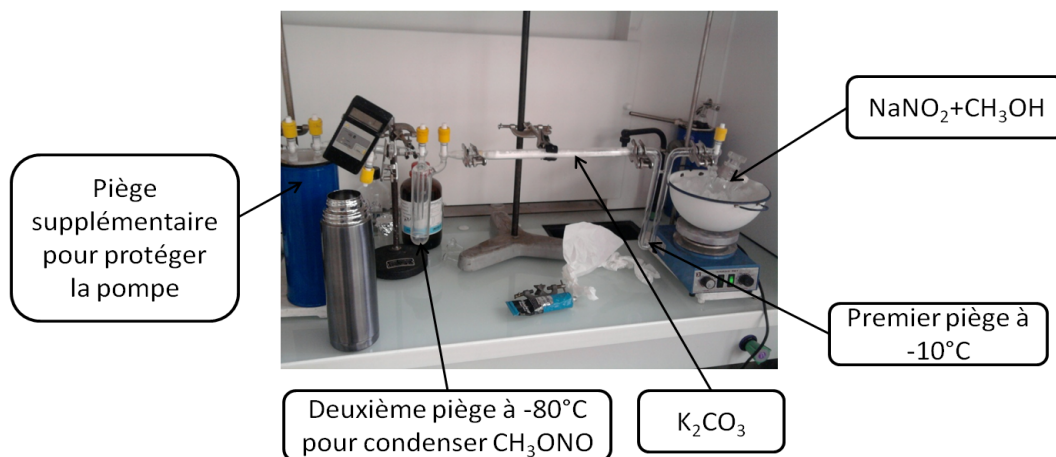


FIGURE 6.1: Photo du montage servant pour la synthèse du nitrite de méthyle.

6.2 Les deux premiers états de torsion du *cis*-CH₃ONO

Pour étudier les effets de la rotation interne dans cette molécule, nous avons enregistré des spectres dans le domaine micro-onde et infrarouge lointain. Un spectre enregistré dans le domaine micro-onde donne accès aux transitions de rotation pure au sein de chaque état de torsion $v_t = 0, 1, 2 \dots$. Pour une molécule contenant un rotateur interne comme CH₃ONO, ces raies rotationnelles sont dédoublées en raies de type *A* et *E*. La mesure du dédoublement de torsion entre ces raies fournit des informations sur les paramètres de rotation interne telle que la barrière de potentielle ou encore la constante de rotation F associée au moment d'inertie du groupe méthyle. Cependant, cette information sur la rotation interne est indirecte car le spectre de rotation pure dans un état de v_t donné ne permet pas en général de positionner de manière absolue les états de torsion $v_t = 1, 2 \dots$.

Une méthode complémentaire consiste à enregistrer un spectre dans l'infrarouge lointain et à analyser la bande de torsion fondamentale $v_t = 0 \rightarrow v_t = 1$ (et si possible les bandes chaudes du type $v_t = 1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3 \dots$ si elles sont assez intenses). De cette manière, les corrélations entre les paramètres de torsion tels que la hauteur de la barrière de potentiel de torsion V_3 et la constante de rotation interne F sont supprimées (ou diminuées). Comme exposé dans la section (3.4.12), le problème de ces bandes de torsion est qu'elles sont souvent d'intensité très faible pour les molécules assez lourdes contenant un rotateur interne (c'est-à-dire caractérisées par une faible valeur du paramètre de couplage entre rotation interne et rotation globale ρ qui est proportionnel au rapport des moments d'inertie du groupe CH₃ et de la molécule entière). Ces bandes de torsion sont donc difficiles à observer avec les sources internes classiques disponibles dans les spectromètres par transformée de Fourier comme les lampes de mercure ou les globars. Le développement du rayonnement synchrotron qui est une source très brillante dans l'infrarouge lointain permet depuis peu d'enregistrer de tels spectres.

Le traitement le plus complet consiste à combiner les deux types de mesures, dans les domaines micro-onde et infrarouge lointain dans un même modèle théorique. Les mesures micro-ondes sont à l'heure actuelle extrêmement précises (de l'ordre de environ 30 kHz voir quelques kHz pour les mesures effectuées en jet moléculaire et enregistrées par un spectromètre par transformée de Fourier) mais couvrent en général un domaine spectral limité. Les mesures effectuées dans le domaine infrarouge lointain ont une résolution de l'ordre de $0,001 \text{ cm}^{-1}$ (30 MHz) mais le domaine spectral peut être couvert de manière continue entre 10 et 400 cm^{-1} .

Dans un premier temps, les spectres micro-onde et millimétrique de la molécule de nitrite de méthyle ont été enregistrés au laboratoire PhLAM à Lille, grâce à une collaboration avec les Dr Margulès et Motiyenko, puis dans un deuxième temps, le spectre dans l'infrarouge lointain a été enregistré au synchrotron SOLEIL. Dans le cas du spectre infrarouge lointain, nous avons pu observer des raies de rotation pure

de valeurs très élevées de J et de K ce qui a permis de compléter notre analyse. Malheureusement il s'est avéré que la bande fondamentale de torsion $v_t = 1 - 0$ de l'isomère *cis* ne peut être localisée avec certitude dans nos spectres, ni dans la région de 150–170 cm⁻¹, qui était celle prévue par les travaux antérieurs, ni dans la région de 210 cm⁻¹, qui est celle prédite par nos calculs, à cause du recouvrement avec les raies de la bande ν_{14} de l'isomère *cis* observée vers 213 cm⁻¹ (voir table 2.2).

6.2.1 Spectre micro-onde

Détails expérimentaux

Le spectre micro-onde et millimétrique de CH₃ONO a été enregistré à Lille, au laboratoire PhLAM dans les domaines de fréquences 75–465 GHz [159] grâce à une collaboration avec les Drs. Margulès et Motiyenko. Dans la gamme 177 à 235 GHz, un carcinotron sert de source de radiation. Dans les plages de fréquences 75–93, 150–186 et 400–465 GHz, une source solide est utilisée. La fréquence du synthétiseur (12,5–17,5 GHz) est multipliée par 6 par un sextupler restituant +15 dBm dans le domaine 75–110 GHz. Cette puissance est suffisante pour ensuite pouvoir rajouter un autre multiplicateur de fréquence ($\times 2$ et $\times 5$). Le détecteur est un bolomètre InSb refroidi avec de l'hélium liquide. Pour augmenter la sensibilité du spectromètre, les sources sont modulées en fréquence à 10 kHz. La cellule utilisée est un tube en acier inoxydable de 6 cm de diamètre et de 220 cm de longueur. La pression, durant les mesures, est d'environ 2,5 Pa (25 μ bar) et la largeur de raie est limitée par l'élargissement Doppler. La précision pour ces mesures est estimée à 30 kHz pour une raie isolée.

Analyse du *cis*-CH₃ONO

Pour l'analyse du spectre micro-onde et millimétrique du *cis*-CH₃ONO, le travail de Ghosh *et al.* [2] a servi de point de départ. Cependant, seules 53 fréquences sur les 69 raies mesurées dans le domaine spectral 12–40 GHz pour l'état fondamental $v_t = 0$ ont été ajustées dans leurs travaux. Ghosh *et al.* ont aussi attribué 13 transitions de type A et E pour le premier état de torsion $v_t = 1$, et 12 transitions pour l'état $v_t = 2$. Pour certaines mesures et attributions de leurs transitions appartenant à l'état de torsion $v_t = 1$, nous avons noté des incohérences. En effectuant une «boucle» ou un circuit qui part d'un niveau d'énergie donné, puis en suivant les fréquences des transitions observées pour revenir au niveau initial, on devrait logiquement, par additions et soustractions de ces fréquences, obtenir la valeur zéro (\pm l'erreur expérimentale estimée à 20 kHz par Ghosh *et al.*). La figure (6.2) montre pour un exemple que ce n'est pas le cas et que des incohérences de l'ordre de quelques centaines de kHz existent. Comme les nouvelles mesures que nous avons effectuées à Lille ne recouvrent pas le même domaine spectral que celles de la référence [2], il nous est impossible de déterminer avec certitude quelles sont les transitions erronées (qu'il y

ait eu erreur de mesure et/ou erreur d'attribution et/ou simplement erreur de frappe).

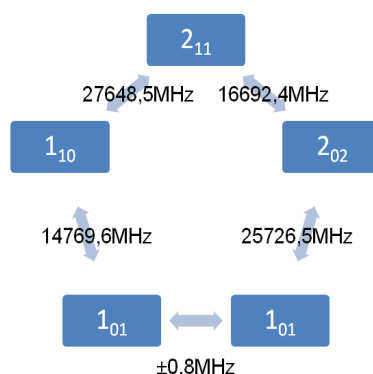


FIGURE 6.2: Circuit de transitions dont les fréquences mesurées sont données dans l'article de Ghosh et al. [2]. Une fois revenu sur le niveau de départ, une différence de 800 kHz subsiste au lieu de $0 \pm (20)$ kHz qui est l'erreur expérimentale reportée.

Nous n'avons donc pas pris en compte les fréquences et attributions de Ghosh et al. pour les états $v_t = 1, 2$. Seules les transitions de l'état $v_t = 0$ avec des valeurs des nombres quantiques J et K_a comprises entre $0 \leq J \leq 20$ et $0 \leq K_a \leq 7$ ont été ré-ajustées avec le programme BELGI décrit dans le paragraphe (4.3.2). Nous leur avons accordé un poids correspondant au carré de l'inverse de l'incertitude expérimentale que nous avons estimé de manière conservatrice à 50 kHz (plus élevée que les 20 kHz estimées par ces auteurs). Grâce à ce premier ajustement, une prédiction pour les transitions avec des valeurs plus élevées de J et de K_a a pu être calculée et a servi de base pour attribuer des raies dans les spectres enregistrés à Lille à plus hautes fréquences.

Cependant, pour analyser le spectre micro-onde de la molécule CH₃ONO, nous avons dû traiter les effets de dédoublements dus à la présence d'un atome d'azote qui possède un spin nucléaire non nul ($I_N = 1$). Le programme BELGI ne permet pas de traiter les effets quadrupolaires électriques. Nous avons décidé d'utiliser le programme XIAM décrit dans la section (4.3.1) qui peut prendre en compte la structure hyperfine en même temps que la rotation interne dans l'état $v_t = 0$. Quelques 288 composantes hyperfines ($0 \leq J \leq 30$ et $0 \leq K_a \leq 13$) ont été ajustées en même temps que 532 transitions ne présentant pas de dédoublements hyperfins à l'aide du programme XIAM. La déviation standard obtenue avec XIAM pour le total de ces 820 transitions appartenant à l'état fondamental $v_t = 0$ est de 54 kHz. La liste de ces raies avec les fréquences observées et calculées est disponible dans les «supplementary data» de la référence [160]. Les valeurs des constantes quadrupolaires ont été déterminées et sont comparées avec celles de Gwinn et al. et de Ghosh et al. dans la table (6.1).

Le programme XIAM fournit également les fréquences des transitions déhyperfi-

	Gwinn <i>et al.</i> [42]	Ghosh <i>et al.</i> [2]	Présent travail
χ_{aa}	1,39(3)	1,443(81)	1,369(54)
χ_{bb}	-4,86(3)	-4,874(76)	-4,961(62)
χ_{cc}	3,47(3)	3,431(80)	3,592(61)

TABLE 6.1: Constantes quadrupolaires données dans les références [42, 2] et calculées avec le programme XIAM lors de ce travail. Toutes les valeurs sont en MHz.

nées ou «centres hypothétiques de raies» (c'est-à-dire les fréquences des transitions sans l'effet hyperfin). Ce sont ces centres hypothétiques de raies qui ont ensuite été utilisés pour effectuer l'ajustement des transitions de rotation-torsion de l'état fondamental $v_t = 0$ avec le code BELGI. Comme expliqué précédemment, BELGI est un programme utilisant une méthode globale, ce qui permet d'avoir une assez bonne prédiction pour les états de torsion excités et de pouvoir commencer l'attribution de $v_t = 1$. La figure (6.3) montre une portion du spectre de CH₃ONO obtenu au laboratoire PhLAM avec des attributions de transitions dans les états de torsion $v_t = 0$ et $v_t = 1$.

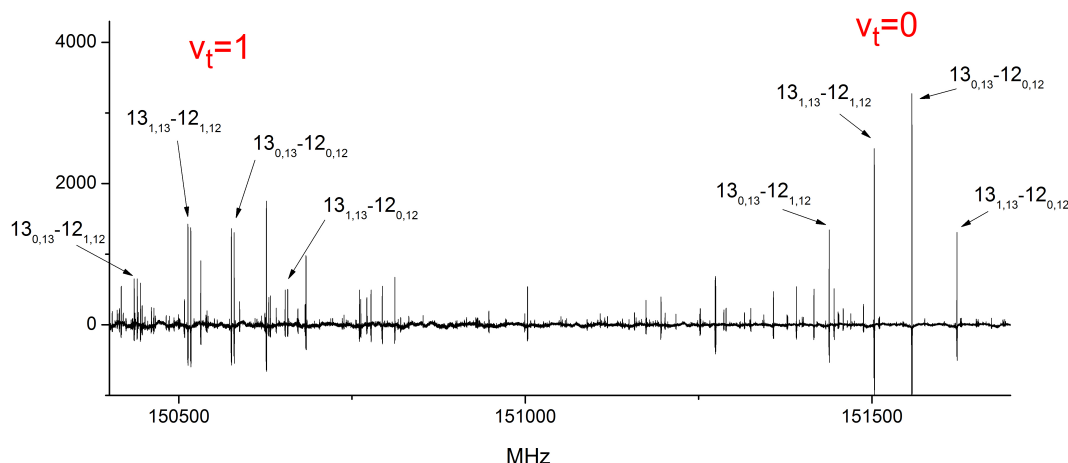


FIGURE 6.3: Partie du spectre micro-onde du nitrite de méthyle montrant les transitions de type a et b de $J' = 13 - J'' = 12$ pour l'isomère *cis*-CH₃ONO dans les états de torsion $v_t = 0, 1$. Les dédoublements de rotation interne sont visibles seulement pour l'état $v_t = 1$ dans cet exemple. Les raies non-attribuées sont dues soit à des transitions avec des valeurs de J plus élevées de cet isomère, soit des raies de rotation pure pour l'isomère *trans*, soit des raies de rotation pure dans un état vibrationnel de basse fréquence ($\nu_{10} = 1$ ou $\nu_{14} = 1$) peuplé à température ambiante.

Progressivement des transitions avec des valeurs des nombres quantiques J et K_a de plus en plus élevées ont été attribuées et incluses dans l'ajustement. Pour l'état de

torsion $v_t = 1$, la structure hyperfine n'a pas été observée dans le spectre. Au final 652 nouvelles transitions appartenant à $v_t = 0$ ont été attribuées (421 raies de type *A* et 231 de type *E*). Ensuite 713 transitions de rotation pure dans le premier état de torsion excité $v_t = 1$ ont été rajoutées dans l'ajustement (318 raies de type *A* et 395 de type *E*). Les nombres quantiques des transitions analysées sont compris entre $0 \leq J \leq 40$ et $0 \leq K_a \leq 18$ pour $v_t = 0$ et $6 \leq J \leq 40$ et $0 \leq K_a \leq 23$ pour $v_t = 1$. Ces transitions ont été ajustées avec un poids égal à l'inverse du carré de l'incertitude expérimentale qui est ici de 30 kHz.

Grâce aux paramètres déterminés après l'analyse des états $v_t = 0$ et 1, les raies du troisième état excité de torsion $v_t = 2$ ont été prédites avec le code BELGI, mais ces raies n'ont pas pu être attribuées avec certitude dans nos spectres, les intensités de ces transitions étant plus faibles.

Juste après la campagne de mesures micro-ondes et millimétriques menées au laboratoire PhLAM à Lille, des spectres ont été enregistrés à l'aide du rayonnement synchrotron à SOLEIL dans le domaine infrarouge lointain.

6.2.2 Spectre infrarouge lointain

Détails expérimentaux

Le spectre de rotation pure du nitrite de méthyle a été enregistré en utilisant un spectromètre par transformée de Fourier Bruker IFS-125 HR installé sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL, en collaboration avec les Drs P. Roy, O. Pirali et F. Kwabia Tchana. Le nitrite de méthyle a été injecté dans une cuve multi-passage de type White équipée avec des fenêtres en film de polypropylène de 60 μm d'épaisseur. Le trajet optique était de 150 m. Comparé avec les sources internes des spectromètres par transformée de Fourier (global ou lampe de mercure), le rayonnement synchrotron extrait sur la ligne AILES permet d'obtenir une large amélioration du rapport signal sur bruit pour un spectre enregistré à haute résolution (plus d'un facteur 10 dans la gamme de 70 à 150 cm^{-1} et de 4 à 5 ailleurs) [161, 162]. Le spectre entre 15 et 70 cm^{-1} a été enregistré en utilisant les radiations du synchrotron comme source, une séparatrice de mylar de 6 μm d'épaisseur et, comme détecteur, un bolomètre refroidi à 1,6 K. La résolution spectrale était de 0,0011 cm^{-1} et la fonction Boxcar a été choisie dans le logiciel OPUS. 5 blocs de 10 scans chacun, à une pression de 0,11 mbar de nitrite de méthyle, ont été enregistrés. Un exemple de spectre infrarouge lointain de CH₃ONO entre 16 et 64 cm^{-1} est montré dans la figure (6.4). L'analyse spectrale de cette région est décrite en détails ci-après.

Avec la même configuration du spectromètre, mais en utilisant cette fois un bolomètre refroidi à 4,2 K équipé d'un filtre optique qui coupe à 600 cm^{-1} , plusieurs spectres dans la gamme des nombres d'onde de 70 à 400 cm^{-1} ont été enregistrés à différentes pressions (0,63 mbar, 1,52 mbar ou 3 mbar). Durant ces différentes acqui-

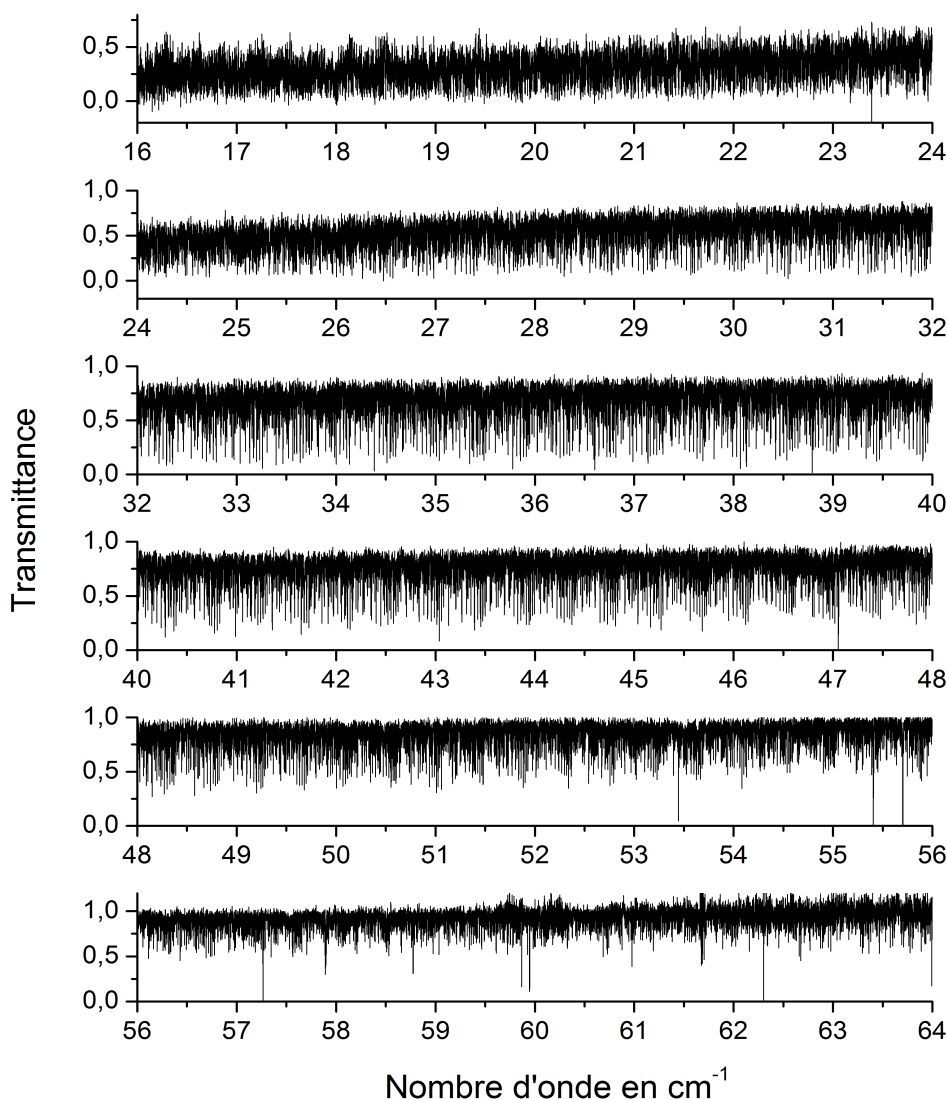


FIGURE 6.4: Spectre du nitrite de méthyle dans l'infrarouge lointain obtenu sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL à une pression de 0,11 mbar, un trajet optique de 150 m et une résolution de $0,0011 \text{ cm}^{-1}$.

sitions, aucune décomposition significative de l'échantillon de nitrite de méthyle dans la cellule n'a été observée. La calibration de chaque spectre a été faite en utilisant les raies d'eau non saturées dont les fréquences se trouvent dans la base de données HITRAN. Ce spectre est montré dans les figures (6.5 et 6.6).

La région spectrale de $70\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ n'a pas été analysée lors de cette thèse. Dans la littérature, les centres des bandes de CH_3ONO dans ce domaine spectral sont

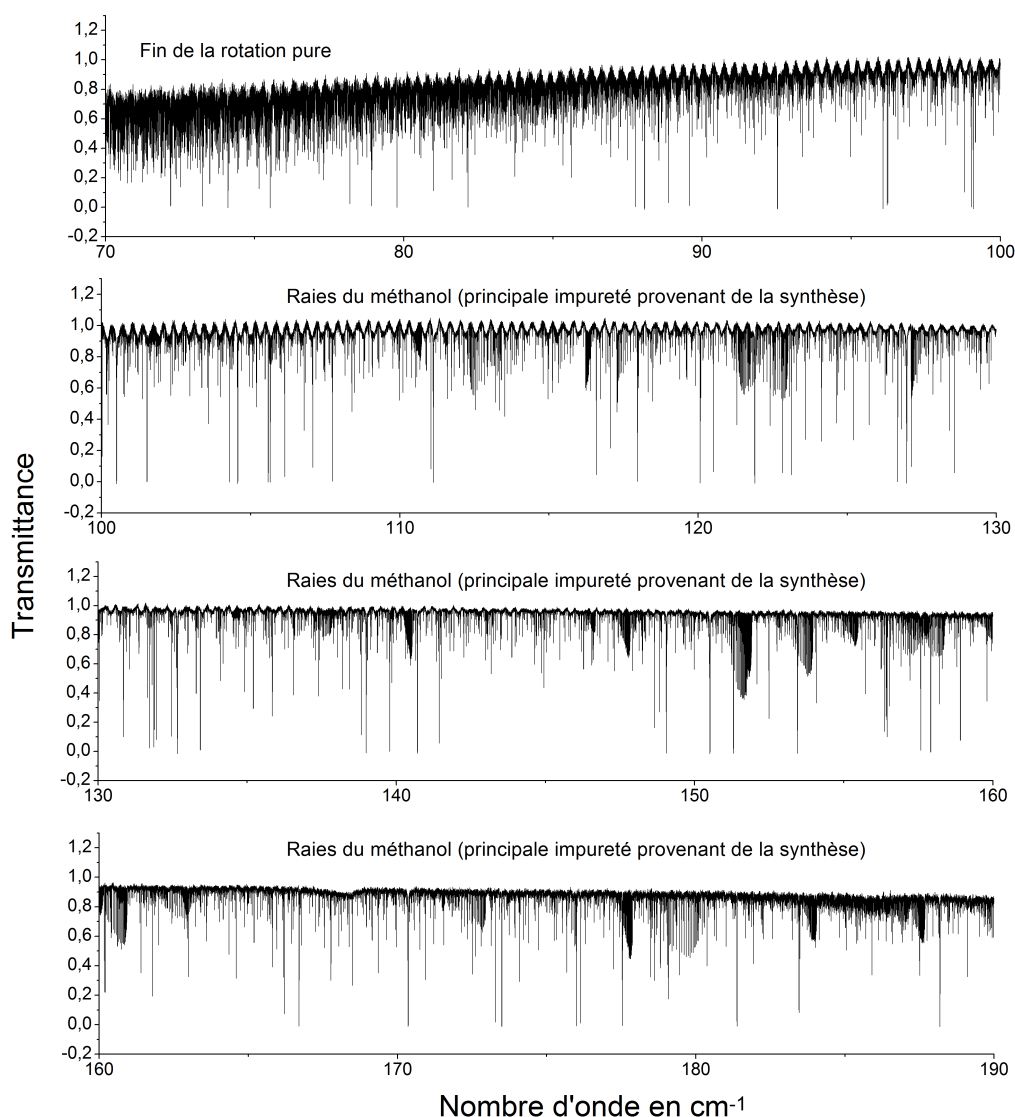


FIGURE 6.5: Spectre du nitrite de méthyle dans l'infrarouge lointain ($70\text{-}190\text{ cm}^{-1}$) obtenu sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL à une pression de $0,63\text{ mbar}$, un trajet optique de 150 m et une résolution de $0,0011\text{ cm}^{-1}$. Les raies les plus intenses sont dues au méthanol.

donnés de manière très imprécise et varient d'un auteur à l'autre, même pour l'isomère *cis*. D'après les travaux de Ghosh et Günthard [78] qui utilisent des progressions de bandes chaudes, le mode ν_{14} se trouverait à $269(16)\text{ cm}^{-1}$ et le mode ν_{15} (bande de torsion $\nu_t = 1 - 0$) à $147(7)\text{ cm}^{-1}$. Or dans une autre étude de Ghosh *et al.* [2], le centre de bande du mode ν_{14} a été estimé à partir des intensités relatives des raies micro-ondes et serait localisé plutôt vers $210(31)\text{ cm}^{-1}$ (voir table 2.2). Ces auteurs déterminent aussi une valeur pour le centre de bande du mode ν_{15} de 170 cm^{-1} [78]. Notre spectre permet de lever partiellement ces incohérences (voir table

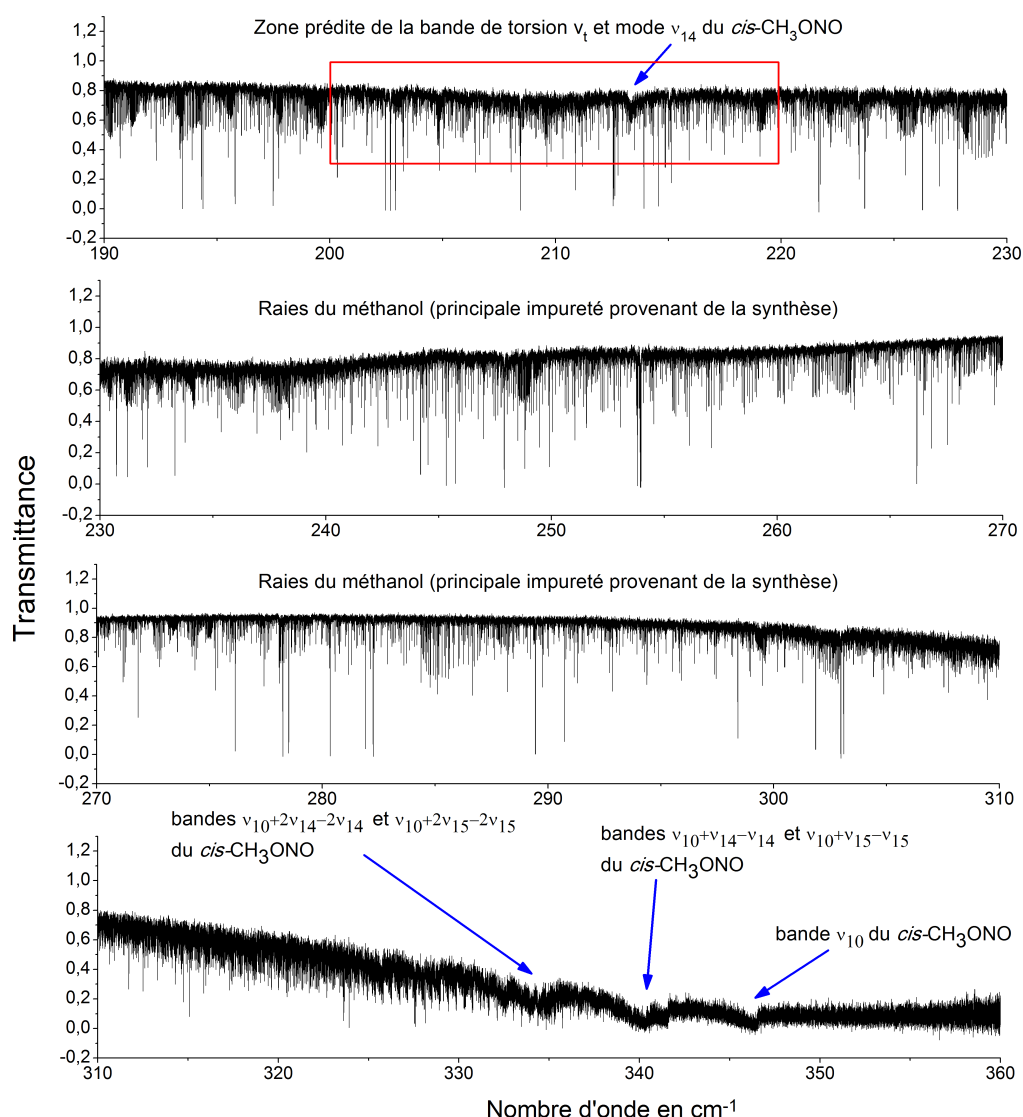


FIGURE 6.6: Suite du spectre du nitrite de méthyle dans l'infrarouge lointain ($190\text{-}360\text{ cm}^{-1}$) obtenu sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL à une pression de $0,63\text{ mbar}$, un trajet optique de 150 m et une résolution de $0,0011\text{ cm}^{-1}$. Les raies les plus intenses entre 190 et 300 cm^{-1} sont dues au méthanol.

6.2). En effet la bande ν_{14} de l'isomère *cis* (visible sur la figure 6.6) se situe dans notre spectre à $213,2\text{ cm}^{-1}$. Il se peut donc que la bande de torsion, dont le centre de bande est prédit grâce à nos travaux à $209,61\text{ cm}^{-1}$ et $209,58$ pour le type *A* et le type *E* respectivement, pourrait être complètement cachée sous les raies de la molécule de méthanol (principale impureté absorbant fortement dans ce domaine) et sous les raies de la bande ν_{14} du *cis*- CH_3ONO . Les raies de la molécule de méthanol, qui subsiste malheureusement de manière infime dans notre échantillon malgré les

étapes de purification, sont très nettement visibles entre 80 et 320 cm⁻¹ et ont été identifiées grâce à la référence [97]. Quant à la bande ν_{10} , elle est observée vers 346,5 cm⁻¹, ce qui confirme les résultats des spectres à basse résolution.

	Centres de bandes	Méthodes	Références
$v_t = 1 - 0$ ou ν_{15} torsion CH ₃ symétrie A''	147(7)	Progressions de bandes chaudes	[78]
	170	Inférée à partir des travaux micro-ondes	[78]
	209,61(A) 209,58(E)	Prédiction basée sur l'ajustement des raies rotationnelles de $v_t = 0$ et 1	présent travail
ν_{14} torsion NO symétrie A''	210(31)	Mesures d'intensités relatives des raies MW	[2]
	269(16)	Progressions de bandes chaudes	[78]
	213,2(1)	Mesures FIR Soleil	Présent travail
ν_{10} pliage CON symétrie A'	346,2	Spectre IR basse résolution	[78]
	346,5(1)	Mesures FIR Soleil	Présent travail

TABLE 6.2: Liste des trois modes à basses fréquences de la molécule de *cis*-CH₃ONO. Toutes les valeurs sont en cm⁻¹.

Analyse du spectre de rotation pure entre 15-70 cm⁻¹

Le spectre de rotation pure dans l'infrarouge lointain de CH₃ONO est particulièrement dense du fait de la présence des deux isomères et de l'existence de transitions de rotation pure dans les modes de basses fréquences comme $\nu_{15} = v_t = 0, 1, \dots$, ou $\nu_{14} = 1$ et $\nu_{10} = 1$ peuplés à température ambiante. Comme la barrière qui entrave la rotation interne du groupe méthyle est assez élevée pour l'isomère *cis*, les dédoublements de rotation interne ne sont pas visibles pour l'état fondamental $v_t = 0$, à la résolution du spectre infrarouge lointain. Par contre pour le premier état de torsion excité $v_t = 1$, quelques 440 dédoublements ont été observés. Dans la région spectrale de 15 à 70 cm⁻¹, on peut observer à la fois des transitions de type *a* et *b* de fortes

intensités.

L'analyse de l'état fondamental de torsion $v_t = 0$ dans le domaine infrarouge lointain (où aucun dédoublement de torsion n'est résolu) peut donc se faire simplement avec un hamiltonien de type Watson en réduction A et représentation I' (voir Eq. 3.48). Le programme écrit par Maki et décrit dans le paragraphe (4.2) a été utilisé pour effectuer ce calcul. 2164 raies attribuées dans l'état fondamental $v_t = 0$ ont été ajustées avec une déviation standard de $0,00012 \text{ cm}^{-1}$. Les nombres quantiques vont de $12 \leq J \leq 81$ et $0 \leq K_a \leq 48$. Les constantes de rotation et de distorsion centrifuge obtenues sont regroupées dans la table (6.3), avec pour comparaison, les constantes reportées par Ghosh *et al.* [2] à partir de leur étude micro-onde et celles de Goss *et al.* [79] qui combinent les mêmes raies micro-onde avec des combinaisons de différences dans la bande ν_8 observée dans le domaine infrarouge.

	Ghosh <i>et al.</i> [2]	Goss <i>et al.</i> [79]	Ce travail
A	0,6762191(120)	0,6762192(16)	0,67621038(34)
B	0,2481020(1)	0,2481021(5)	0,24809892(21)
C	0,1878160(3)	0,1878163(5)	0,18781343(24)
Δ_J	$2,25(7) \times 10^{-7}$	$2,2407(76) \times 10^{-7}$	$2,23938(67) \times 10^{-7}$
Δ_{JK}	$-4,30(43) \times 10^{-7}$	$-5,107(69) \times 10^{-7}$	$-5,1759(25) \times 10^{-7}$
Δ_K	$1,834(70) \times 10^{-6}$	$1,892(17) \times 10^{-6}$	$1,89466(33) \times 10^{-6}$
δ_J	$7,0(3) \times 10^{-8}$	$6,654(50) \times 10^{-8}$	$6,7014(11) \times 10^{-8}$
δ_K	$1,8(7) \times 10^{-7}$	$2,42(20) \times 10^{-7}$	$2,4237(34) \times 10^{-7}$
Φ_J			$-1,453(68) \times 10^{-13}$
Φ_{JK}			$8,37(45) \times 10^{-13}$
Φ_{KJ}			$-1,094(10) \times 10^{-11}$
Φ_K			$2,5690(93) \times 10^{-11}$
rms	110 kHz	$0,00044 \text{ cm}^{-1}$	$0,00012 \text{ cm}^{-1}$
Nombres de raies	31 MW	32 MW + 634 IR	2164 FIR
J	0–18	4–47	12–81
K_a	0–7	0–17	0–48

TABLE 6.3: Constantes de rotation et de distorsion centrifuge de l'état fondamental du *cis*-nitrite de méthyle obtenues dans les références [2, 79] ainsi que celles issues de notre analyse du spectre infrarouge lointain, utilisant des transitions non dédoublées par la rotation interne, avec un hamiltonien de type Watson (réduction A et représentation I'). Les 634 transitions IR de l'étude de Goss *et al.* sont en fait des combinaisons de différences établies grâce à des mesures dans la bande ν_8 . Toutes les valeurs sont en cm^{-1} .

Les constantes A, B et C obtenues dans lors de notre travail sont légèrement différentes et plus précises (d'un ordre de grandeur environ) que celles reportées par le passé. En effet, notre étude couvre des valeurs des nombres quantiques J et K_a plus élevées que celles des travaux antérieurs. Le programme de Maki ne permettant pas de traiter les dédoublements de rotation interne observés dans les spectres du domaine

infrarouge lointain pour l'état $v_t = 1$, nous avons ensuite utilisé le programme BELGI afin d'analyser de manière globale toutes les données des états $v_t = 0$ et 1.

6.2.3 Ajustement global

L'avantage principal de la méthode globale utilisée dans le code BELGI est qu'elle permet de traiter à la fois les raies de type A et E appartenant à plusieurs états de torsion différents à l'intérieur d'un même état vibrationnel. Cette approche permet donc d'inclure dans l'hamiltonien les termes d'interactions entre les niveaux d'énergie de rotation-torsion. L'ajustement effectué avec l'hamiltonien de rotation-torsion implémenté dans le programme BELGI traite donc simultanément les transitions appartenant aux états $v_t = 0$ et $v_t = 1$. Pour des raisons de temps de calcul, la valeur du nombre quantique J a été limitée à $J_{max} \leq 65$. Ce calcul prend en compte 1988 transitions de l'état fondamental $v_t = 0$ et 1182 transitions de $v_t = 1$ dans le domaine de l'infrarouge lointain, plus les 708 de $v_t = 0$ et les 713 transitions de $v_t = 1$ attribuées dans le spectre micro-onde et millimétrique (voir section 6.2.1). La déviation standard obtenue lors de cet ajustement global est de $0,00017 \text{ cm}^{-1}$ pour les transitions appartenant au spectre infrarouge lointain et de 34,9 kHz pour celles appartenant au domaine micro-onde et millimétrique. La figure (6.7) montre une petite partie du spectre observé dans le domaine infrarouge lointain ainsi que les transitions calculées pour les états de torsion $v_t = 0$ et 1. L'accord est très satisfaisant. Dans l'appendice C nous avons regroupé un échantillon des fréquences observées et calculées par le code BELGI dans les états $v_t = 0$ et 1, l'ensemble des transitions se trouvant dans les «supplementary data» de l'article [160].

La table (6.4) regroupe les 35 paramètres utilisés durant ce calcul. La hauteur de la barrière de rotation interne (déterminée ici à $726,58(16) \text{ cm}^{-1}$) est en bon accord avec la valeur de la littérature rapportée précédemment ($V_3=734,1(21) \text{ cm}^{-1}$ [2]). De même pour le paramètre ρ , qui représente le couplage entre la rotation interne et la rotation globale, évaluée à $0,0861266(50)$ lors de notre travail, très proche de la valeur $0,08411$ de la référence [2]. Il est aussi intéressant de noter que non seulement le paramètre D_{ab} qui multiplie l'opérateur $(P_a P_b + P_b P_a)$ dans le système d'axes RAM est déterminé, mais aussi un autre paramètre D_{bc} , qui multiplie l'opérateur $\sin 3\alpha(P_c P_b + P_b P_c)$ est nécessaire, indiquant que la torsion du groupe méthyle induit une composante non planaire dans les produits d'inertie. Lors de cet ajustement, la force de raie des transitions est calculée selon l'équation (3.166) avec pour valeurs des composantes du moment dipolaire électrique permanent, $\mu_a = 2,02 D$ et $\mu_b = 0,345 D$ dans le système RAM.

A partir des paramètres de la table (6.4), l'angle de rotation autour de l'axe $y = c$, appelé θ_{RAM} , qui correspond à l'angle utilisé pour éliminer le terme $-2F\rho_x P_a J_x$ dans le système d'axes RAM (c'est l'angle entre l'axe z du système PAM et l'axe z du système RAM) peut se calculer de la manière suivante :

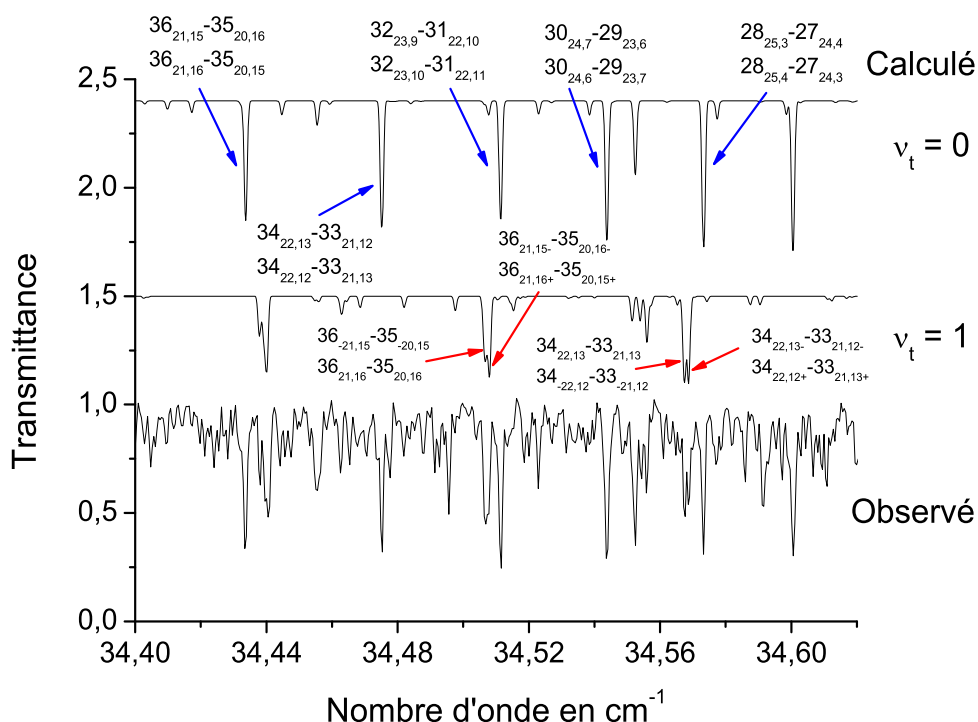


FIGURE 6.7: Portion du spectre infrarouge lointain du nitrite de méthyle montrant les spectres observés et calculés lors de l'ajustement global avec le programme BELGI. Les transitions qui ne sont pas reproduites peuvent appartenir à l'isomère trans ou à des transitions de rotation pure dans d'autres états de vibration de basses fréquences comme $\nu_{14} = 1$ et $\nu_{10} = 1$.

$$\tan 2\theta_{RAM} = \frac{2D_{ab}}{A_{RAM} - B_{RAM}} \quad (6.2)$$

Cette expression donne une valeur pour cet angle de $26,16^\circ$ à comparer avec la valeur précédemment rapportée de $26,73^\circ$ dans [2].

La table (6.5) détaille pour chaque état de torsion ν_t étudié et pour les différents domaines de fréquences utilisés, les nombres quantiques, les nombres de raies et les déviations standards obtenues.

Notons que la déviation standard correspondant à l'ajustement des raies dans le domaine de l'infrarouge lointain est un peu plus grande que celle obtenue dans l'ajustement de l'état fondamental avec un hamiltonien de type Watson. Cette différence est surtout marquée pour l'état de torsion $\nu_t = 1$. En effet les déviations standards des deux états calculés séparément sont de $0,000158 \text{ cm}^{-1}$ et $0,000187 \text{ cm}^{-1}$ pour $\nu_t = 0$ et 1 respectivement. Par contre dans le domaine micro-onde et millimétrique les déviations standards sont similaires, 37,4 et 32,3 kHz pour $\nu_t = 0$ et 1 respectivement.

nlm	Opérateurs	Paramètres	valeurs
220	$1/2(1 - \cos 3\alpha)$	V_3	726,58(16)
	P_α^2	F	6,08972(79)
211	$P_\alpha P_a$	ρ	0,0861266(50)
202	P_a^2	A_{RAM}	0,5917774(92)
	P_b^2	B_{RAM}	0,3319308(80)
	P_c^2	C_{RAM}	0,1882056(16)
	$P_a P_b + P_b P_a$	D_{ab}	0,1682573(65)
440	P_α^4	k_4	$-0,4267(58) \times 10^{-3}$
422	$1/2(1 - \cos 6\alpha)$	V_6	74,83(17)
	$P_\alpha^2 P_a^2$	G_v	$-0,5555(40) \times 10^{-4}$
	$\sin 3\alpha(P_b P_c + P_c P_b)$	D_{bc}	0,001402(55)
	$(1 - \cos 3\alpha)P_a^2$	k_5	0,013985(14)
	$(1 - \cos 3\alpha)P^2$	F_v	-0,008922(36)
	$(1 - \cos 3\alpha)(P_a P_b + P_b P_a)$	d_{ab}	0,0104579(56)
	$2P_\alpha^2(P_b^2 - P_c^2)$	c_1	$-0,2652(72) \times 10^{-5}$
	$P_\alpha P_a P^2$	L_v	$0,1048(11) \times 10^{-4}$
	$P_\alpha P_a^3$	k_1	$0,6181(14) \times 10^{-5}$
	$P_\alpha \{P_a, (P_b^2 - P_c^2)\}$	c_4	$0,1714(42) \times 10^{-5}$
404	$-P^4$	Δ_J	$0,1202(27) \times 10^{-6}$
	$-P^2 P_a^2$	Δ_{JK}	$-0,757(22) \times 10^{-6}$
	$-P_a^4$	Δ_K	$0,4037(25) \times 10^{-5}$
	$-2P^2(P_b^2 - P_c^2)$	δ_J	$0,150(14) \times 10^{-7}$
	$-\{P_a^2, (P_b^2 - P_c^2)\}$	δ_K	$0,1080(49) \times 10^{-6}$
	$P^2(P_a P_b + P_b P_a)$	D_{abJ}	$0,6179(27) \times 10^{-6}$
	$P_a^2(P_a P_b + P_b P_a)$	D_{abK}	$-0,101366(28) \times 10^{-5}$
	$(1 - \cos 6\alpha)P^2$	N_v	0,002821(22)
642	$P_\alpha^4 P^2$	M_v	$-0,2566(28) \times 10^{-7}$
	$P_\alpha^4(P_b^2 - P_c^2)$	c_3	$0,1987(35) \times 10^{-7}$
	$(1 - \cos 3\alpha)P^2(P_a P_b + P_b P_a)$	d_{abJ}	$-0,3814 \times 10^{-7}$
624	$(1 - \cos 3\alpha)P^2(P_a P_b + P_b P_a)$	d_{abK}	$0,1350(75) \times 10^{-7}$
	$P_\alpha P_a P^4$	l_v	$0,395(14) \times 10^{-9}$
606	$P^4 P_a^2$	H_{JK}	$-0,332(12) \times 10^{-10}$
	$P^2 P_a^4$	H_{KJ}	$-0,963(45) \times 10^{-11}$
	P_a^6	H_K	$0,2753(50) \times 10^{-10}$
	$\{P_a^4, (P_b^2 - P_c^2)\}$	h_K	$0,147(11) \times 10^{-11}$

TABLE 6.4: Paramètres de rotation-torsion en cm^{-1} (excepté ρ qui est sans unité) utilisés dans l'ajustement des transitions des domaines micro-onde, millimétrique et infrarouge lointain des états $v_t = 0$ et 1 du cis-CH₃ONO. Ces paramètres sont issus de l'hamiltonien écrit dans le système d'axes RAM (Eqs. 3.128-3.131) implémenté dans le programme BELGI. $n = l + m$, où n est l'ordre total de l'opérateur, l est l'ordre de la partie de torsion et m est celui de la partie rotationnelle.

Domaine Spectral	v_t	$J_{min}-J_{max}$	K_{max}	N. de raies	rms
Ghosh <i>et al.</i> 12–40 GHz	0	0–20	7	56	37,4 kHz
MW à Lille 75–465 GHz	0	0–40	18	652	
	1	0–40	23	713	32,3 kHz
FIR à SOLEIL 15–65 cm ⁻¹	0	12–65	48	1988	0,000158 cm ⁻¹
	1	21–65	37	1181	0,000187 cm ⁻¹

TABLE 6.5: *Déviations standards de l'ajustement global de $v_t = 0, 1$ pour la molécule de cis-nitrite de méthyle données par niveau de torsion.*

Dans le domaine de l'infrarouge lointain, l'augmentation des écarts entre fréquences observées et calculées des raies de $v_t = 1$ se manifeste en fait pour les valeurs de J plus élevées et a probablement pour origine une interaction avec le mode de basse fréquence ν_{14} . Le centre de cette bande a été en effet observé dans les spectres enregistrés à SOLEIL vers 213,2 cm⁻¹ (voir figure 6.6). En tenant compte de l'énergie de torsion résiduelle (≈ 112 cm⁻¹), le niveau d'énergie $\nu_{14} = 1$ se trouve donc à environ à 325 cm⁻¹, très près du niveau de torsion $v_t = 1$ (322 cm⁻¹) de l'état fondamental (voir figure 6.8). De la même manière, le niveau de vibration-torsion $\nu_{10} = 1$ est placé juste en dessous du niveau $v_t = 2$ de l'état fondamental.

6.2.4 Discussion

Comme les constantes principales, A B et C, ont été déterminées par trois méthodes très différentes, il est intéressant de les comparer. Avant de procéder à cette comparaison, les constantes de rotation déterminées par le code BELGI qui sont définies dans le système d'axes RAM doivent être converties dans le système d'axes principal d'inertie. Pour cela, le tenseur d'inertie du système RAM doit être diagonalisé :

$$\begin{pmatrix} A_{RAM} & D_{ab} & 0 \\ D_{ab} & B_{RAM} & 0 \\ 0 & 0 & C_{RAM} \end{pmatrix} \quad (6.3)$$

La table (6.6) montre les valeurs des constantes obtenues avec les trois programmes utilisés durant ce travail (BELGI, XIAM et le programme de Maki) ainsi que celles rapportées précédemment dans la littérature par Ghosh *et al.* [2] et Goss *et al.* [79].

Dans cette table, les constantes de la deuxième colonne (RAM-BELGI) proviennent de l'ajustement global de $v_t = 0$ et 1 par le programme BELGI qui utilise un hamiltonien établi dans le système d'axes RAM. Une fois converties dans le système d'axes PAM (troisième colonne, notée PAM-BELGI), on constate qu'il existe une différence entre les valeurs PAM de BELGI et les autres valeurs PAM. L'approche globale utilisée

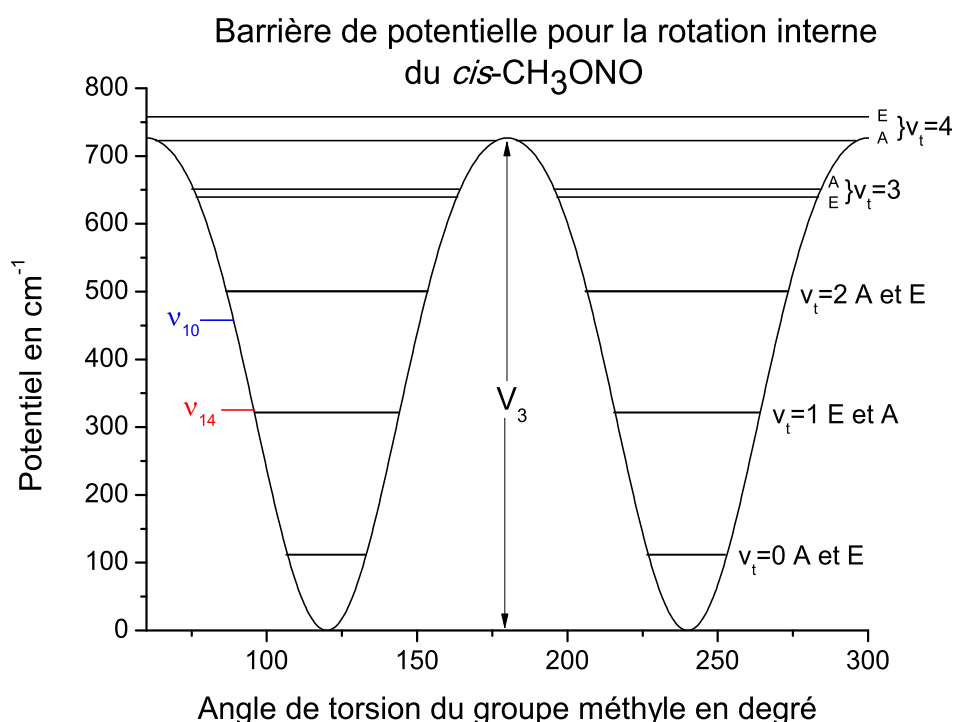


FIGURE 6.8: *Barrière de potentiel pour la rotation interne du cis-nitrite de méthyle représentée avec les niveaux d'énergie $J = 0$ et $K_a = 0$ pour des différents états de torsion (niveaux d'énergie calculés avec BELGI lors de l'ajustement global). Seules des transitions de rotation pure appartenant aux états $v_t = 0$ et 1 ont été observées jusqu'à présent, toutes les autres énergies sont des extrapolations.*

par BELGI est en effet très différente de celle utilisée dans XIAM (cinquième colonne, PAM-XIAM) ou par Ghosh *et al.* (septième colonne) qui sont des méthodes locales où chaque état de torsion est traité séparément. Elle est aussi, naturellement, bien différente d'un calcul fait à partir des raies non dédoublées par un hamiltonien de type Watson (quatrième colonne notée PAM-Maki ou huitième colonne, PAM-Goss *et al.*). L'écart observé entre les constantes converties du système RAM en PAM avec celles obtenues grâce à l'hamiltonien de type Watson (programme Maki) est de 50 à 125 MHz. Des différences du même ordre de grandeur ont été rapportées pour les constantes de rotation de la molécule de *cis*-formiate de méthyle [129]. Pour pouvoir comparer les valeurs des constantes de l'état fondamental dérivées de la méthode globale RAM issues du code BELGI avec les valeurs issues des autres études, elles doivent être « corrigées » des effets des états de torsion excités. Dans l'article [129], pour obtenir les constantes de l'état fondamental « corrigées » $B_{v_t=0}^g$ à partir des valeurs obtenues par le code BELGI, les auteurs appliquent les corrections suivantes :

Constantes	RAM	PAM	PAM	PAM	PAM	PAM
	BELGI	BELGI*	Maki	XIAM	Goss <i>et al.</i> [79]	Ghosh <i>et al.</i> [2]
A	17741,04(27)	20219,0(13)	20272,277(10)	20272,432(82)	20272,541(48)	20272,461(19)
B	9951,03(23)	7473,02(30)	7437,8185(62)	7438,317(23)	7437,913(15)	7437,888(6)
C	5642,261(47)	5642,26(15)	5630,5049(71)	5630,154(23)	5630,591(15)	5630,585(5)
D _{ab}	5044,22(19)					
V ₃	726,58(16)			733,36(25)		734,1(21)
F	6,08972(78)			5,73 (fixé)		5,73
ρ	0,0861266(50)			0,08552(23)		0,08411
∠(i, a)		53,043°		53,58(9)°		53,914°
∠(i, b)		143,043(2)°		143,58(9)°		143,914°
∠(i, c)		90°		90°		90°

TABLE 6.6: Constantes de rotation en MHz dans les système d'axes RAM et PAM pour le *cis*-nitrite de méthyle. Angles entre le système d'axes principal et l'axe de symétrie du groupe méthyle. V₃ et F sont en cm⁻¹. *après conversion du système RAM→PAM

$$B_{v_t=0}^{g, Belgi} = B_{PAM}^{g, Belgi} - \frac{1}{2}\alpha_t^g \quad (6.4)$$

avec $g = a, b, c$ et

$$\alpha_t^g = B^g(v_t = 0) - B^g(v_t = 1) \quad (6.5)$$

Les constantes α représentent l'interaction de vibration-rotation (la torsion est considérée comme une vibration dans ce cadre). Nous avons appliqué la même procédure ici pour la molécule de *cis*-nitrite de méthyle. Afin de déterminer la valeur des constantes α , nous avons utilisé le programme XIAM en ajustant séparément les constantes de rotation A, B et C dans chaque état de torsion, $v_t = 0$ et 1, à partir des données micro-ondes à notre disposition. Les résultats sont présentés dans la table (6.7).

	XIAM		α_t	PAM	PAM
	$v_t=0$	$v_t=1$		$B_{PAM}^{g, Belgi}$	$B_{v_t=0}^{g, Belgi}$
A	20272,432(82)	20377,11(30)	-104,68(38)	20219,0(13)	20271,3(17)
B	7438,317(23)	7354,638(12)	83,679(35)	7473,02(30)	7431,18(36)
C	5630,154(23)	5593,1683(97)	36,986(33)	5642,26(15)	5623,77(18)

TABLE 6.7: Constantes rotationnelles en MHz dans le système d'axes PAM obtenues avec XIAM pour les états de torsion $v_t=0$ et $v_t=1$ du *cis*-nitrite de méthyle et constantes obtenues en corrigeant les valeurs déterminées lors de l'ajustement global utilisé par BELGI.

Les corrections apportées sur les constantes A,B et C sont donc de $(\frac{1}{2}\alpha_t^g)$ soit +52,34, -41,8395 et -18,4929 MHz respectivement. Cependant si l'écart entre la constante A « corrigée » de BELGI et celle obtenue après un ajustement de l'état fondamental $v_t = 0$ par le code XIAM est relativement faible (1 MHz) les constantes B et C sont quant à elles assez différentes (environ 7 MHz).

L'accord entre ces valeurs des constantes du code BELGI après correction et celles obtenues par les autres codes (XIAM, Maki) est néanmoins satisfaisant compte tenu du fait que pour effectuer ce type de correction, la molécule est considérée comme semi-rigide, et la torsion est considérée comme une vibration, alors qu'elle représente un mouvement de grande amplitude. Les équations (6.4) et (6.5) sont donc des approximations. De plus les constantes obtenues avec le code BELGI ne sont pas seulement « contaminées » par l'état $v_t = 1$ mais également par tous les états de torsion excités jusqu'à $v_t = 8$ (présents dans l'approche globale de BELGI), effets non considérés dans l'équation (6.5). Il faut aussi remarquer que pour des molécules avec des barrières élevées, comme le *cis*-nitrite de méthyle ou *cis*-formiate de méthyle, le paramètre D_{ab} n'est en outre pas très bien déterminé et que les constantes de rotation A,B et C sont aussi souvent corrélées avec ce paramètre. Pour ces molécules possédant une barrière de rotation interne élevée et une faible valeur pour le paramètre ρ , les dédoublements sont petits et donc peu d'informations sur la torsion peuvent être déduites des transitions de rotation pure. Il est donc important pour ces molécules d'accumuler des données sur les états de torsion excités.

Pour clôturer cette discussion sur le spectre micro-onde de la molécule de *cis*-CH₃ONO, il est intéressant de montrer l'évolution des niveaux de rotation-torsion en fonction de $J(J+1)$ de 0 à 1000 cm⁻¹ (Fig. 6.9). Dans cette figure, les niveaux de rotation-torsion de l'état vibrationnel fondamental ($v_t = 0, 1, 2, \dots, 4$) sont représentés en noir et ceux de l'état de vibration ν_{14} sont représentés en rouge. Pour simplifier le schéma, seuls les niveaux d'espèce A sont montrés. Cette figure illustre que pour cet isomère, la barrière de rotation interne étant élevée, les niveaux de rotation des différents états v_t sont bien séparés à basse énergie et pour les basses valeurs de J .

Il est curieux toutefois de remarquer que l'état $\nu_{14} = 1, v_t = 0$ croise les états de rotation-torsion du premier état excité $v_t = 1$ de l'état fondamental vers 320 cm⁻¹. Or nous n'avons pas constaté de perturbation pour les transitions de $v_t = 1$ dans nos spectres qui pourraient résulter de ce croisement. Une hypothèse serait que les termes d'interaction entre d'une part l'état $v_t = 1$ de symétrie A'' et d'autre part l'état $\nu_{14} = 1, v_t = 0$ de symétrie A'' soient suffisamment faibles pour que cette interaction puisse être implicitement prise en compte par les termes d'ordre supérieur dans notre approche. Il faut cependant noter que le « bain » de niveaux de torsion associé à l'état vibrationnel excité $\nu_{14} = 1$ ne peut être placé avec précision dans la figure (6.9) tant qu'une analyse rovibrationnelle de cette bande n'a pas été effectuée.

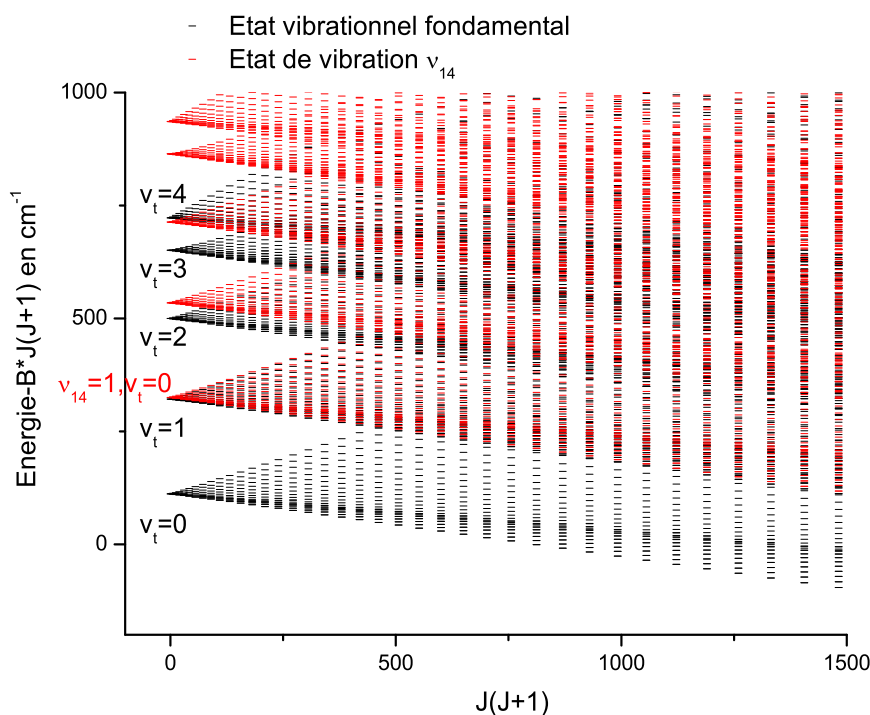


FIGURE 6.9: Niveaux d'énergie de rotation-torsion de type A pour l'état fondamental en noir et pour l'état de vibration ν_{14} en rouge. Seuls les niveaux des états $\nu_t = 0$ et 1 sont placés avec certitude, les autres étant des extrapolations effectuées avec le code BELGI.

6.3 État fondamental de l'isomère *trans*- CH_3ONO , analyse préliminaire

Beaucoup moins de données sont disponibles sur cet isomère. Un spectre dans l'infrarouge lointain à moyenne résolution a été enregistré mais l'analyse n'est pas très concluante [75]. Dans le domaine micro-onde, Turner *et al.* [3] rapportent seulement une douzaine de raies de type A appartenant à l'état $\nu_t = 0$ (noté aussi $m = 0$ dans le modèle du rotateur libre) avec des nombres quantiques compris entre $1 \leq J \leq 4$ et $0 \leq K_a \leq 2$. Cependant les fréquences calculées par Turner *et al.* ne reproduisent pas correctement les fréquences observées, les écarts atteignant les 30 MHz. Seulement deux raies de type E ont été attribuées dans leur travail pour l'état $\nu_t = 0$ ($m = \pm 1$).

Aucune extension dans l'analyse du spectre micro-onde de cet isomère n'a été publiée ultérieurement. Le peu de transitions attribuées pour l'isomère *trans*-nitrite de méthyle est dû au fait que son spectre est beaucoup plus complexe à analyser et à ajuster que celui de l'isomère *cis*. En effet Turner *et al.* [3] rapportent une valeur de

la barrière entravant la rotation interne d'environ 10 cm^{-1} , ce qui implique de très grands dédoublements de torsion, même pour les faibles valeurs de J . Une prédiction montre par exemple que la transition de type A pour 0_{00} vers 1_{01} est séparée de la transition de type E par 180 MHz.

La figure (6.10) représente les niveaux d'énergie des premiers états de rotation-torsion du *trans*-CH₃ONO en fonction de $J(J+1)$. Comparée à la figure (6.9) du *cis*-CH₃ONO, il est clair que pour un rotateur presque libre comme l'isomère *trans*, les niveaux d'énergie $v_t = 0, 1, 2$, ($m = 0, \pm 3$) pour les espèces A , interagissent très vite à partir des faibles valeurs de J , c'est également vrai pour les espèces E ($m = \pm 1, \pm 2$). Les niveaux $m = \pm 3$ qui correspondent aux niveaux de type A pour $v_t = 1, 2$ sont particulièrement proches l'un de l'autre et sont fortement couplés par une interaction modélisée par un opérateur de la forme $\cos(6\alpha)$ multiplié par le paramètre V_6 (le deuxième terme dans la série de Fourier décrivant la barrière de torsion Eq. 3.98).

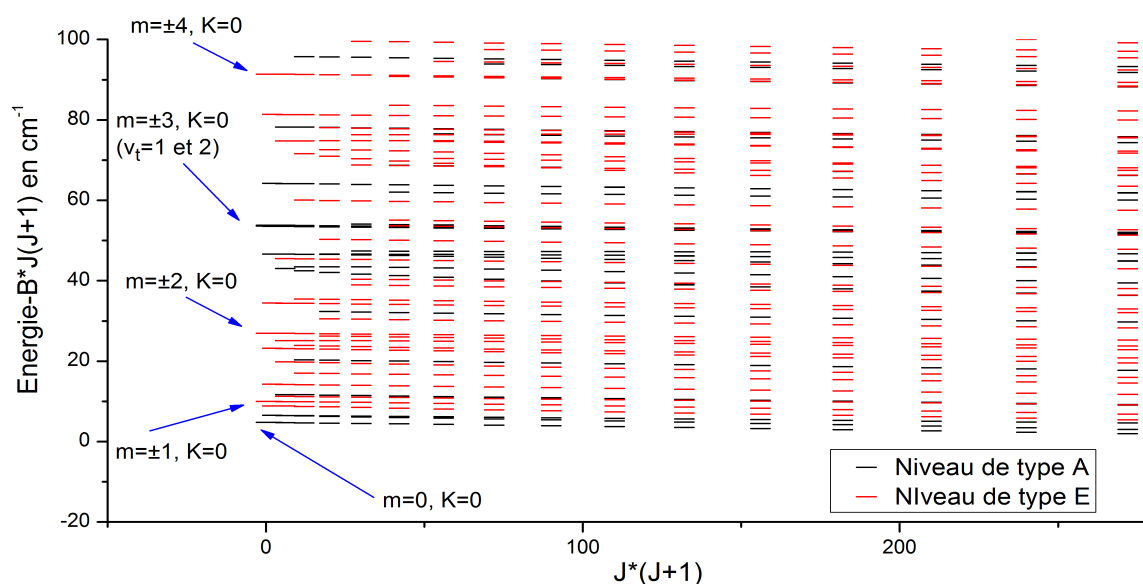


FIGURE 6.10: Niveaux d'énergie de rotation-torsion de type A en noir et de type E en rouge pour l'état fondamental de l'isomère *trans*-nitrite de méthyle. Prédiction effectuée avec le code *BELGI*, $A = 1,505315$ $B = 0,17010955$ $C = 0,15435167$ $D_{ab} = -0,0805$ $F = 5,392$ $V_3 = 10,148$ (toutes ces valeurs sont en cm^{-1}) et $\rho = 0,27289$.

L'isomère *trans*-CH₃ONO possède également un paramètre ρ assez élevé, de l'ordre de 0,27, les interactions rotation-torsion sont donc importantes et rendent l'ajustement difficile à réaliser au début de l'analyse. Il est donc indispensable de disposer d'un spectre dans les basses fréquences pour obtenir des transitions correspondant aux premières valeurs de J pour commencer l'analyse de l'état fondamental du *trans*-

CH_3ONO . Un spectre a été enregistré à Oslo entre 9 et 80 GHz avec une précision estimée à 100 kHz grâce à une collaboration avec le Dr Mollendal. Puis l'acquisition toute récente de détecteurs solides pour la gamme de fréquences 50–105 GHz par l'équipe de spectroscopie du laboratoire PhLAM de Lille a permis l'obtention de données dans cette plage de fréquences avec une précision de 30 kHz. Dans ces spectres, la structure hyperfine n'est pas observable pour l'isomère *trans*- CH_3ONO . Enfin dans le domaine spectral de 1,8 GHz à 13 GHz, 6 transitions de type *A* de l'état $v_t = 0$ du *cis* et du *trans*- CH_3ONO ont été mesurées à l'aide d'un spectromètre FT-MW de l'Université de North Texas, grâce à une collaboration avec le Pr. S. Cooke, avec une précision de quelques kHz. À cette résolution, les transitions montrent différents dédoublements et on observe en fait plus de composantes que s'il n'y avait que les effets dus à la rotation interne et au quadrupôle de l'atome d'azote. Ce problème est à présent en cours d'étude à l'Université de North Texas, nous n'avons donc pas inclus ces transitions dans notre calcul.

Pour commencer l'analyse de l'état fondamental du *trans*- CH_3ONO , les quelques raies de type *A* données par Turner *et al.* [3] ont été reprises et ajustées avec le programme BELGI. Puis à l'aide d'une prédiction utilisant les paramètres déduits de cet ajustement, les attributions ont été étendues pour arriver à une centaine de raies de type *A* avec des nombres quantiques compris entre $0 \leq J \leq 25$ et $0 \leq K_a \leq 4$. La figure (6.11) montre des attributions pour les raies $R(J'' = 6 \rightarrow J' = 7)$ de type *A* de l'état $v_t = 0$ (ou dans la notation des basses barrières de rotation interne $m = 0$) de l'isomère *trans*.

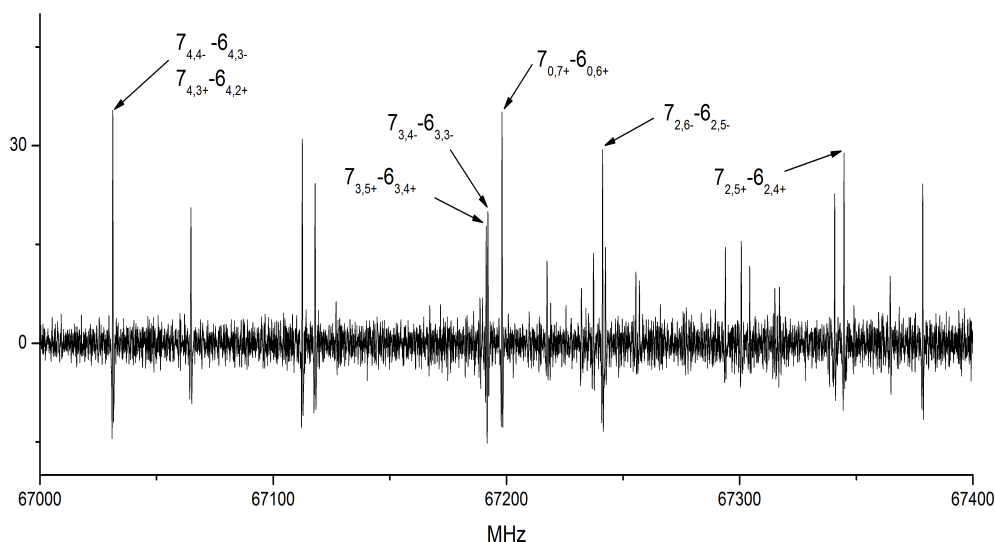


FIGURE 6.11: Partie du spectre micro-onde du nitrite de méthyle montrant les transitions de type *A* pour l'isomère *trans*- CH_3ONO dans l'état de torsion $v_t = 0$. La notation des niveaux d'énergie est $J_{K_a, K_c} P$.

Pour le moment seules les raies pour $K_a \leq 2$ sont incluses dans l'ajustement (voir appendice D). Les raies avec un $K_a > 2$ présentent des écarts observés-calculés assez grands. La recherche de raies de type E est en cours.

6.4 Spectre infrarouge moyen : bandes ν_8 et ν_9 du cis-CH₃ONO

Le nitrite de méthyle est formé dans l'atmosphère par les feux de biomasses. Or dans ces feux plusieurs molécules comme HONO, HCN, HCOOH, CH₃COOH, CH₃CHO, ... ont déjà été détectées dans les spectres de IASI [21]. Le nitrite de méthyle est probablement présent lui aussi dans ces feux mais n'a jamais été détecté. En effet, sa faible concentration et sa courte durée de vie dans ces milieux ne favorisent pas une telle détection. Comme expliqué dans le chapitre 2, il n'existe, à ce jour, que peu de travaux sur cette molécule dans le domaine infrarouge à haute résolution, seule une étude a été menée à ma connaissance. En 2004, Goss *et al.* [79] ont rapporté une analyse des positions de raies de la bande ν_8 de l'isomère *cis*, l'isomère le plus bas en énergie et donc le plus peuplé et intense. Le centre de la bande ν_8 est situé à 841,2868 cm⁻¹, dans un domaine spectral d'intérêt pour la détection atmosphérique, et possède une branche Q intense et resserrée. La bande ν_9 vers 628 cm⁻¹ est aussi intéressante à cet égard car les spectres des deux isomères sont bien séparés. Pour la bande ν_9 , aucun travail antérieur à haute résolution n'a été rapporté à ma connaissance.

Dans la section (6.2), nous avons déterminé la hauteur de la barrière de potentiel entravant la rotation interne du groupe méthyle dans l'état fondamental pour l'isomère *cis*CH₃ONO qui est de 726,58(16) cm⁻¹. En l'absence de perturbations avec d'autres états vibrationnels, une valeur similaire pour cette barrière est attendue dans les états vibrationnels excités $\nu_8 = 1$ et $\nu_9 = 1$. Pour donner un ordre de grandeur, dans l'état fondamental, les dédoublements de rotation interne dans $v_t = 0$ sont de l'ordre de 40 kHz pour la transition $1_{01} - 0_{00}$ et d'environ 8 MHz pour la transition $40_{15,25} - 39_{15,24}$. Les dédoublements de rotation interne entre les raies de A et E des bandes $v_t'' = 0 \rightarrow v_t' = 0, \nu_8 = 1$ ou (ou $\nu_9 = 1$) ne devraient donc pas être observés dans les spectres du domaine infrarouge à la résolution de nos spectres (0,003 cm⁻¹ soit 90 MHz). Or Goss *et al.* ont observé des dédoublements de rotation interne de l'ordre de 0,001 à 0,005 cm⁻¹ (30–150 MHz) pour des transitions caractérisées par des nombres quantiques compris entre $4 \leq J \leq 47$ et $0 \leq K_a \leq 13$. À l'époque Goss *et al.* ont simplement exclu ces raies dédoublées de leur ajustement et ont utilisé un hamiltonien de type Watson valable pour les toupies asymétriques semi-rigides sans tenir compte de la rotation interne. La présence de tels dédoublements de rotation interne fortement amplifiés par rapport à l'état fondamental est symptomatique de perturbations entre les niveaux des états supérieurs avec d'autres états de vibration-rotation-torsion proches en énergie, un phénomène qui a déjà été mentionné pour

d'autres rotateurs internes dans le domaine de l'infrarouge, pour l'acétaldéhyde [163] ou pour le méthanol [164] par exemple. Pour illustrer ce propos, la figure (6.12) montre un calcul des différents états de vibration-torsion prédits pour le *cis*- CH_3ONO (avec $J = K_a = 0$).

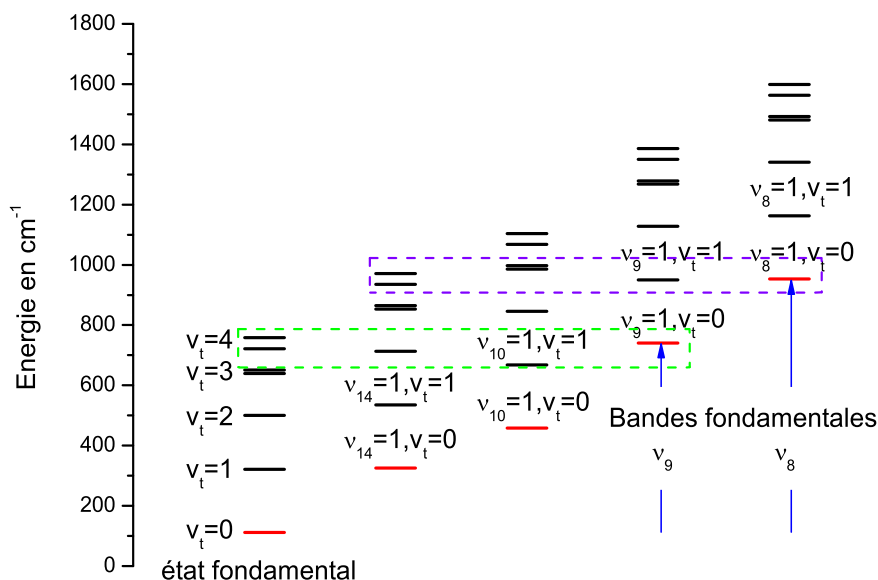


FIGURE 6.12: Énergies en cm^{-1} des niveaux de vibration-torsion des niveaux d'énergie les plus bas pour la molécule de *cis*-nitrite de méthyle. Seuls les niveaux de l'état fondamental $v_t = 0$ et 1 sont bien caractérisés par les analyses des spectres micro-onde et infrarouge lointain. Les autres niveaux d'énergie ont été extrapolés en utilisant les centres de bande de la table (2.2) et en y ajoutant une énergie résiduelle de torsion de 112 cm^{-1} comme dans l'état fondamental.

Sur cette figure seuls les niveaux $v_t = 0$ et 1 de l'état fondamental ont été analysés et sont donc placés avec précision sur la figure. Les autres niveaux de vibration-torsion ont été calculés et sont des approximations. La contribution provenant de l'énergie résiduelle de torsion est prise à la même valeur pour tous les niveaux de vibration (soit 112 cm^{-1} comme dans l'état fondamental). On constate que le niveau d'énergie $v_8 = 1, v_t = 0$ est proche du niveau $v_9 = 1, v_t = 1$, ce qui pourrait impliquer une interaction entre les deux niveaux. Les dédoublements de torsion de l'état $v_8 = 1, v_t = 0$ seraient en quelque sorte «contaminés» par les états de $v_9 = 1, v_t = 1$, aboutissant à une augmentation du dédoublement du à la rotation interne dans la bande v_8 . Des perturbations au niveau des intensités de raies dues aux mélanges de ces deux états sont aussi attendues.

Le niveau d'énergie $\nu_9 = 1, v_t = 0$ est proche, quant à lui, des niveaux d'énergie $v_t = 4$ de l'état fondamental et de $\nu_{14} = 1, v_t = 2$, et le même type de phénomène peut intervenir dans le spectre de la bande fondamentale ν_9 . A l'heure actuelle, il n'existe pas de programme qui permette d'analyser et de reproduire à la précision expérimentale des bandes infrarouges en interaction, pour une molécule possédant un mouvement de rotation interne, en traitant le mouvement de torsion comme un mouvement de grande amplitude. Pour contourner ce problème, nous avons décidé d'utiliser le programme BELGI (qui permet de traiter une bande infrarouge isolée d'une molécule possédant un groupe méthyle) de manière effective pour reproduire au mieux ces bandes et pour tester les limites d'un tel traitement.

6.4.1 Détails expérimentaux

Le spectre infrarouge du nitrite de méthyle (de 400 à 3000 cm^{-1}) a été enregistré au laboratoire LISA à Créteil à l'aide d'un spectromètre par transformée de Fourier Bruker IFS-125 HR. La source utilisée est la source interne dans l'infrarouge moyen du spectromètre, un global. Une séparatrice en KBr et un détecteur MCT refroidi à l'azote liquide complètent la configuration du spectromètre. Le nitrite de méthyle est injecté dans une cuve de type White, réglée pour un parcours optique de 19,2 m, à une pression de 0,0262 Torr. La résolution avec la fonction Boxcar est 0,003 cm^{-1} . Le spectre final est une moyenne de 690 scans. La calibration a été réalisée en utilisant des raies de CO₂ et de H₂O présentes dans le spectre et dont les fréquences sont répertoriées dans la base de données spectroscopiques HITRAN. La figure (6.13) montre les deux bandes (ν_8 et ν_9) enregistrées pour les deux isomères de CH₃ONO.

6.4.2 Bande ν_8 du *cis*-CH₃ONO

En reprenant les constantes déterminées par Goss *et al.* dans l'état $\nu_8 = 1$ [79], la bande a été modélisée dans un premier temps en utilisant un hamiltonien de type Watson avec le code de Maki (voir figure (6.14)).

Dans ce spectre la branche P est particulièrement dense, elle est recouverte par la branche R de la bande ν_8 de l'isomère *trans* ainsi que par la progression de bandes chaudes qui se retrouvent dans la même région spectrale. Comme nous l'avons mentionné plus haut, Goss *et al.* ont attribué quelques 634 transitions appartenant au mode de vibration ν_8 qu'ils ont traitées dans un modèle de type Watson (sans tenir compte du mouvement de rotation interne) avec une déviation standard de 0,00044 cm^{-1} [79]. Seules des transitions de type *a* ont été attribuées dans leur travail et les auteurs mentionnent ne pas avoir observé de transitions de type *b*. Ils rapportent aussi environ 150 dédoublements de raies de l'ordre de 0,001 à 0,005 cm^{-1} et ce pour des transitions qui impliquent des nombres quantiques compris entre $4 \leq J \leq 47$ et $0 \leq K_a \leq 13$. Initialement, les auteurs ont essayé d'ajuster une des deux compo-

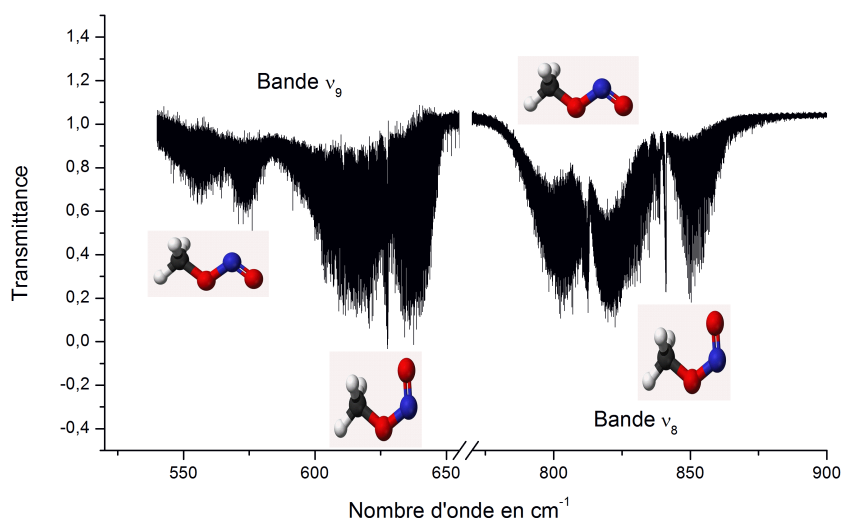


FIGURE 6.13: Spectre du nitrite de méthyle dans la région des bandes ν_8 et ν_9 enregistré au LISA avec un trajet optique de 19,2 m et une pression de 0,0262 Torr.

santes du doublet (celle qu'ils supposaient être la raie de type A) dans leur calcul, mais ils n'ont pas réussi à étendre leur analyse à toute la bande avec cette méthode. Les auteurs ont ensuite tenté de calculer le centre de gravité des transitions, à l'aide de l'équation ci-dessous, et de les inclure dans leur calcul :

$$\nu_{cg} = \frac{(\nu_A + 2\nu_E)}{3} \quad (6.6)$$

Malheureusement, la déviation standard de leur ajustement augmente de façon drastique (sans que les auteurs précisent jusqu'à quelle valeur d'ailleurs). Ils ont donc finalement retiré ces transitions pour aboutir à un ajustement des 634 raies non dédoublées. Il y a un autre problème dont il n'est pas fait mention dans l'article, les transitions observées sont assez mal reproduites dans les ailes des branches P et R lorsque la valeur du nombre quantique de rotation J augmente. L'hamiltonien de type Watson utilisé lors du travail de Goss *et al.* montre donc clairement ses limites pour reproduire entièrement une bande infrarouge de la molécule de *cis*-CH₃ONO.

Comme les dédoublements de rotation interne sont bien visibles dans notre spectre de la bande ν_8 , il nous a paru naturel d'utiliser un programme prenant en compte les effets de la rotation interne même si comme nous l'avons déjà souligné, le modèle théorique n'implique qu'une bande vibrationnelle isolée et traite les perturbations de manière effective.

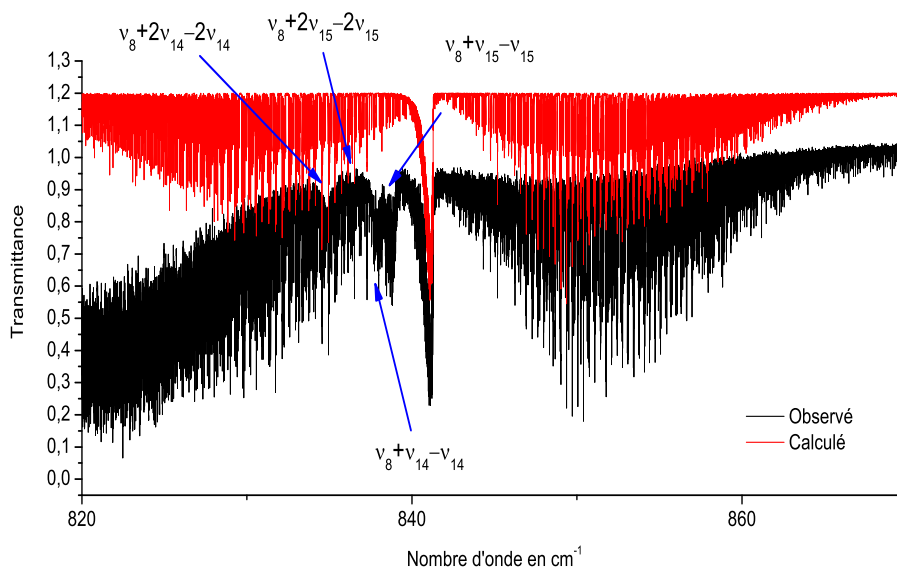


FIGURE 6.14: Spectre de la bande ν_8 du cis-nitrite de méthyle observé et calculé avec les constantes de l'article [79]. Les bandes chaudes ont été attribuées dans l'article [78].

Pour ce faire, les paramètres de l'ajustement global de l'état fondamental donnés dans la table (6.4) ont été repris et, dans un premier temps, les attributions données dans l'article [79] ont été utilisées comme point de départ dans le programme BELGI. Ensuite les transitions de type E observées dans le spectre enregistré durant notre étude ont été rajoutées progressivement. L'analyse a été étendue au maximum dans les ailes des branches P et R en utilisant la méthode des combinaisons de différences pour confirmer les attributions. Finalement nous avons analysé 279 nouvelles raies de type A et 123 raies de type E . En tout 1036 raies sont reproduites avec une déviation standard de $0,000469 \text{ cm}^{-1}$. Au cours de notre analyse, des transitions de type b ont clairement été identifiées à l'extrémité de la branche R (Fig. 6.15) et 257 raies de ce type sont incluses dans l'ajustement. La table (6.8) compare les résultats obtenus par Goss *et al.* avec nos résultats.

Dans notre procédure de moindres carrés, la valeur du centre de bande a été fixée à celle donnée par Goss *et al.* tandis que la hauteur de la barrière de rotation interne, V_3 et la constante de rotation associée au groupe méthyle F sont deux paramètres ajustés dans le calcul. Ces trois paramètres étant en effet très corrélés, il est nécessaire d'en fixer un des trois pour arriver à une convergence de la procédure des moindres carrés. Comme le centre de bande est bien déterminé dans le travail de Goss *et al.* et confirmé par notre spectre, nous avons choisi de fixer ce paramètre. Durant l'ajustement, les paramètres V_3 et F prennent des valeurs effectives assez éloignées de leurs valeurs dans l'état fondamental (table 6.9), et perdent quelque peu leur

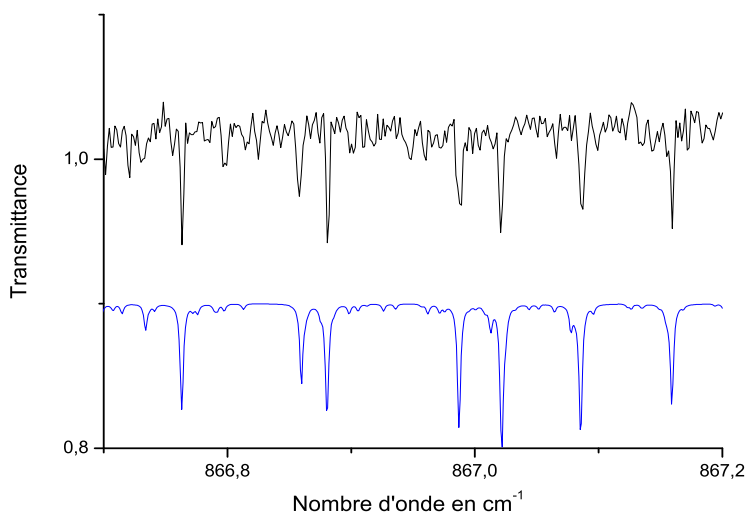


FIGURE 6.15: *Transitions de type b observées en noir et calculées en bleu dans la fin de la branche R.*

	Présent travail (avec rotation interne)	Goss <i>et al.</i> (sans rotation interne)
Nbre de raies	1036	634 de type A
	913 de type A	
	123 de type E	
	type a et b	seulement type a
J	0–50	4–47
K_a	0–28	0–17
rms	0.000469 cm ⁻¹	0.00044 cm ⁻¹

TABLE 6.8: *Comparaison entre les résultats obtenus par Goos *et al.* [79] et ceux obtenus dans ce travail.*

signification physique bien qu'ils permettent de reproduire les dédoublements observés. La figure (6.16) montre les dédoublements observés dans cette bande et compare deux simulations de spectres : l'une effectuée à l'aide d'un hamiltonien de type Watson sans tenir compte de la rotation interne et l'autre en utilisant le programme BELGI et les constantes déterminées dans notre analyse. Pour un certain nombre de transitions, les dédoublements sont à la limite de résolution de ce spectre, limitation due à la largeur Doppler, ce qui produit des raies élargies contenant les deux composantes A et E.

Les basses valeurs de J correspondant aux débuts des branches P et R sont bien reproduites de même que les dédoublements A et E dus à la rotation interne du groupe méthyle. Les raies de type b sont elles aussi bien reproduites. Cependant, les

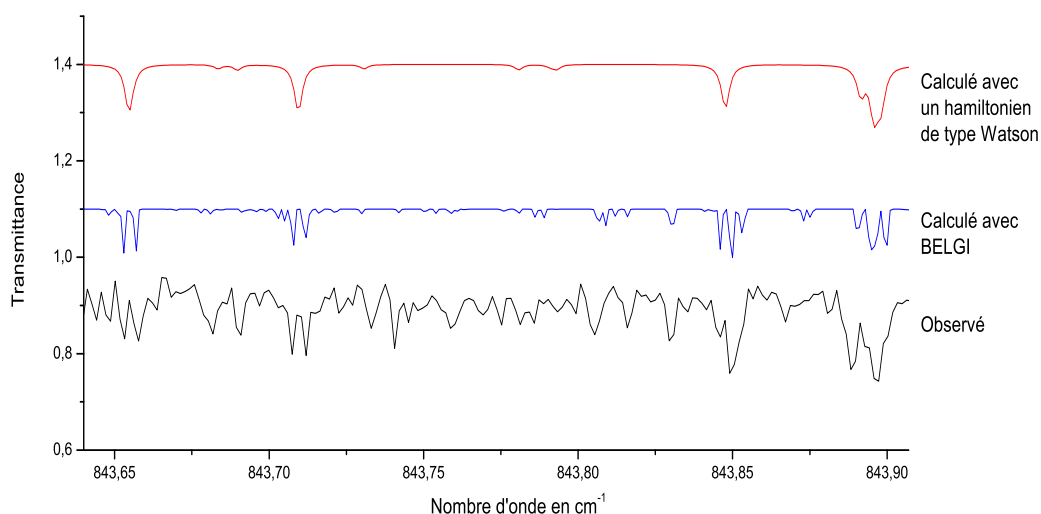


FIGURE 6.16: *Dédoublings observés dans le spectre de la bande ν_8 du cis-nitrite de méthyle.*

écarts entre fréquences observées et calculées dans l'ajustement sont de plus en plus importants pour les raies de type *a* ou *b* avec des valeurs élevées des nombres quantiques J et K_a (ailes des branches).

La table (6.9) présente les valeurs des paramètres de la bande ν_8 déterminés lors de ce travail à l'aide du programme BELGI ainsi que ces mêmes paramètres dans l'état fondamental. Les valeurs des autres paramètres d'ordre supérieur de l'état fondamental, déduites de l'analyse du spectre micro-onde et infrarouge lointain, qui ne figurent pas dans la table (6.9) ont été gardées fixées aux valeurs de la table (6.4) pour l'état fondamental et à des valeurs nulles pour l'état $\nu_8 = 1$.

Comme mentionné ci-dessus, les valeurs des constantes des paramètres de rotation interne (ainsi que celles de distorsion centrifuge) sont différentes pour ces deux états. Par rapport à l'état fondamental, V_3 est estimé 600 cm^{-1} soit une diminution de 17 % alors que F augmente de 17 % et δ_K change de signe. Il est clair que ces paramètres «absorbent» l'effet des interactions de la bande ν_8 avec une (des) autre(s) bande(s) de vibration.

6.4.3 Bande ν_9 du cis-CH₃ONO

La bande fondamentale ν_9 pose le même type de problèmes que la bande ν_8 . En effet le niveau d'énergie $\nu_9 = 1, v_t = 0$ se situe à proximité des niveaux d'énergie $\nu_{14} = 1, v_t = 2$ et $v_t = 4$ de l'état fondamental (voir figure 6.12). Des interactions de

Constantes	$\nu_8 = 1$	Fondamental
A	0,59395837(59)	0,5917774
B	0,32913709(36)	0,3319308
C	0,18709683(15)	0,1882056
D_{ab}	fixée ^a	0,1682573
Δ_J	$0,1324(19) \times 10^{-6}$	$0,1202 \times 10^{-6}$
Δ_{JK}	$-0,1393(18) \times 10^{-5}$	$-0,757 \times 10^{-6}$
Δ_K	$0,3729(20) \times 10^{-5}$	$0,4037 \times 10^{-5}$
δ_J	$0,2084(94) \times 10^{-7}$	$0,150 \times 10^{-7}$
δ_K	$-0,250(28) \times 10^{-7}$	$0,1080 \times 10^{-6}$
V_3	600,13(80)	726,58
V_6	fixée ^a	74,83
F	7,1303(79)	6,08972
ρ	fixée ^a	0,0861266
D_{abJ}	fixée ^a	$0,6179 \times 10^{-6}$
D_{abK}	fixée ^a	$-0,101366 \times 10^{-5}$
ν	841,2868 ^b	
N. de raies	1036	
J_{max}	50	
$K_{a_{max}}$	28	
rms	0,000469	

TABLE 6.9: Constantes dans le système d'axes RAM déduites de l'analyse de la bande ν_8 du cis-nitrite de méthyle avec le programme BELGI et une partie des constantes de l'état fondamental. Les valeurs des paramètres non indiquées dans cette table ont été fixées aux valeurs de la table (6.4) pour l'état fondamental et à zéro pour l'état $\nu_8 = 1$. Toutes les valeurs sont en cm^{-1} . ^aLes valeurs de ces paramètres ont été maintenues fixées aux valeurs de l'état fondamental. ^bLa valeur du centre de bande a été fixée à la valeur déterminée dans [79].

vibration-rotation-torsion peuvent donc se produire entre ces niveaux. Comme pour la bande ν_8 , l'analyse de cette bande a été réalisée, dans un premier temps, avec un hamiltonien de type Watson en représentation I^r et réduction A. Le spectre prédit à partir de cette analyse est montré sur la figure (6.17).

Lors de cette analyse, les transitions correspondant aux basses valeurs de J des branches P et R ont été bien reproduites, comme montré dans la figure (6.18). Les résultats de cette analyse préliminaire sont regroupés dans la table (6.10) qui présente les constantes de l'état supérieur $\nu_9 = 1$ ainsi que celles de l'état fondamental dérivées de notre travail dans l'infrarouge lointain (voir table 6.3).

Cependant, il s'est rapidement avéré que dès le milieu de ces branches, les fréquences des raies calculées sont décalées par rapport à celles observées. Ce décalage s'accroît d'autant plus que J augmente et le spectre prédit devient de mauvaise qualité (figure (6.19)). L'ajout de paramètres supplémentaires (d'ordres supérieurs)

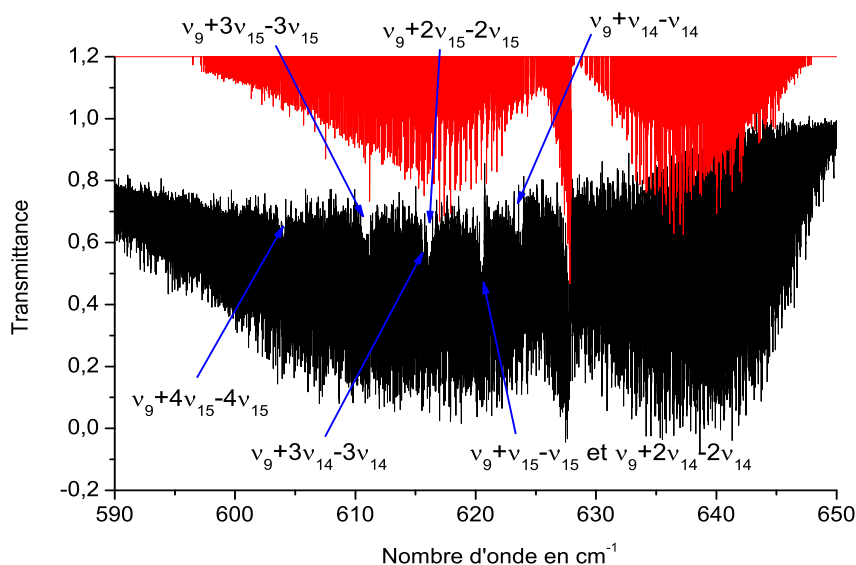


FIGURE 6.17: Bande ν_9 du cis-nitrite de méthyle, spectre observé en noir et spectre calculé avec un hamiltonien de type Watson en rouge. Les bandes chaudes ont été attribuées dans l'article [78].

n'a pas permis de résoudre ce problème. Ce décalage en fréquence des raies observées par rapport à celles prédites avec un hamiltonien de type Watson est probablement dû aux interactions de vibration-rotation-torsion du niveau d'énergie $\nu_9 = 1, v_t = 0$ avec le « bain de torsion » de la molécule (c'est à dire avec un ou plus vraisemblablement plusieurs niveaux de rotation-torsion produits par le mouvement de grande amplitude issus d'autres modes de faible amplitude comme $\nu_{10} = 1, v_t = 1$ ou $\nu_{14} = 1, v_t = 2$, ou encore des niveaux de torsion excités ($v_t = 3$ ou 4), voir Fig. 6.12). Des doublements de rotation interne du même type que ceux de la bande ν_8 sont observés (figure 6.20) mais pour des valeurs de J et K_a plus élevées.

Nous avons donc tenté d'appliquer la même méthode que pour la bande ν_8 , c'est à dire utiliser le code BELGI pour compléter cette analyse. Les mêmes 682 transitions que celles ajustées avec l'hamiltonien de type Watson ont servi comme point de départ. Les résultats de l'étude de cette bande avec le code BELGI sont donnés dans la table (6.11). Comme pour la bande ν_8 , les 35 paramètres de l'état fondamental déduits de notre étude en micro-onde et infrarouge lointain ont été repris ici pour l'état fondamental. Les principaux paramètres pour la bande ν_9 (3 constantes de rotation et 7 termes de distorsion centrifuge) ont été ajustés, tandis que les valeurs des principaux paramètres de torsion ont été maintenues fixées aux valeurs de l'état fondamental. Malheureusement, et contrairement au cas de la bande ν_8 , les tentatives d'ajustement des dédoublements observés n'ont pas abouti. L'analyse faite avec le programme BELGI ne permet pas non plus de résoudre le décalage en fréquence des

Constantes	$\nu_9 = 1$	Fondamental
A	0,6761419(14)	0,67621038
B	0,24601642(64)	0,24809892
C	0,18619235(21)	0,18781343
Δ_J	$0,23626(51) \times 10^{-6}$	$0,223938 \times 10^{-6}$
Δ_{JK}	$-0,4913(54) \times 10^{-6}$	$-0,51759 \times 10^{-6}$
Δ_K	$0,19541(49) \times 10^{-5}$	$0,189466 \times 10^{-5}$
δ_J	$0,7138(25) \times 10^{-7}$	$0,67014 \times 10^{-7}$
δ_K	$0,2591(38) \times 10^{-6}$	$0,24237 \times 10^{-6}$
Φ_J	fixée ^a	$-0,1453 \times 10^{-12}$
Φ_{JK}	$0,591(38) \times 10^{-10}$	$0,837 \times 10^{-12}$
Φ_{KJ}	fixée ^a	$-0,1094 \times 10^{-10}$
Φ_K	fixée ^a	$0,25690 \times 10^{-10}$
ν	627,913531(62)	
N. de raies	682	
J_{max}	50	
$K_{a,max}$	18	
rms	0,000514	

TABLE 6.10: Constantes déduites de l'analyse de la bande ν_9 du *cis*-nitrite de méthyle avec un hamiltonien de type Watson en réduction A et représentation I' . Les constantes de l'état fondamental proviennent de notre analyse dans le domaine infrarouge lointain. Toutes les valeurs sont en cm^{-1} . ^a Les valeurs de ces paramètres sont laissées fixées aux valeurs de l'état fondamental.

transitions quand le nombre quantique J augmente. Par conséquent l'apport de ce programme prenant en compte la rotation interne pour une bande de vibration isolée n'est pas notable dans le cas de la bande ν_9 , même si la déviation standard des 682 raies ajustées est un peu meilleur ($0,000468 \text{ cm}^{-1}$ contre $0,000514 \text{ cm}^{-1}$ pour le modèle sans rotation interne). Ce traitement effectif des interactions de vibration-rotation-torsion montre donc ses limites et un modèle plus sophistiqué est clairement nécessaire.

6.4.4 Conclusions

Durant mon travail de thèse, nous avons enregistré, pour la première fois, le spectre à haute résolution dans le domaine infrarouge lointain du nitrite de méthyle en utilisant un spectromètre par transformée de Fourier couplé au synchrotron SOLEIL avec une résolution de $0,0011 \text{ cm}^{-1}$. 3170 transitions de rotation pure appartenant à l'isomère *cis* ont été attribuées (transitions de type a ou b) dans les deux premiers états de torsion $\nu_t = 0$ et 1. Parmi ces transitions du domaine infrarouge lointain, seules les raies de l'état de torsion excité $\nu_t = 1$ présentent des dédoublements dus au phénomène de rotation interne du groupe méthyle CH₃ relativement au reste de la molécule.

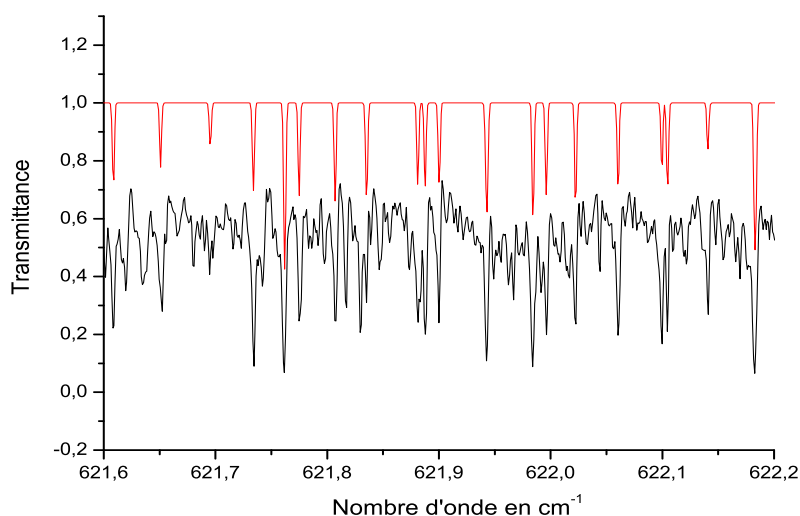


FIGURE 6.18: *Partie de la branche P de la bande ν_9 du cis-nitrite de méthyle, spectre observé en noir et spectre calculé avec un hamiltonien de type Watson en rouge.*

Le spectre micro-onde et millimétrique a également été enregistré à température ambiante, avec plus de 1400 transitions analysées pour ces deux états de torsion entre 75 et 465 GHz complétant ainsi la soixantaine de raies mesurées en 1981 par Ghosh *et al.* [2]. Un ajustement global de toutes les raies dans les domaines micro-onde et infrarouge a été réalisé avec le programme BELGI permettant de reproduire l'ensemble des raies avec une déviation standard proche de l'incertitude expérimentale. Les raies de rotation pure appartenant à l'état de torsion $v_t = 2$ prédit lors de notre calcul à environ 500 cm^{-1} semblent trop peu intenses pour être observées facilement dans nos spectres, nous n'avons donc pas pu effectuer d'attribution pour cet état de torsion.

Une fois l'analyse des transitions de l'isomère *cis* de la molécule CH_3ONO effectuée avec succès dans l'état vibrationnel fondamental, nous avons commencé l'analyse de l'isomère *trans*. C'est, à notre connaissance, une molécule pour laquelle la barrière de torsion est l'une des plus basses étudiées (avec la molécule d'acétamide $V_3=24 \text{ cm}^{-1}$, la molécule de méta-tolualdéhyde $V_3=35 \text{ cm}^{-1}$ et la molécule de *trans*-formiate de méthyle $V_3=15 \text{ cm}^{-1}$). Un spectre entre 9 et 80 GHz a été enregistré afin d'avoir accès aux plus basses valeurs de J pour commencer l'analyse. Une centaine de raies de type *A* ont été attribuées et une recherche des raies de type *E* est en cours afin de pouvoir déterminer les paramètres de rotation interne.

Les spectres dans le domaine infrarouge des bandes ν_8 et ν_9 situées vers 841

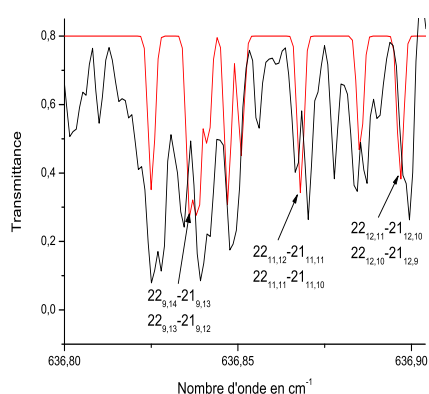


FIGURE 6.19: *Partie de la branche R de la bande ν_9 du cis-nitrite de méthyle, spectre observé en noir et spectre calculé avec un hamiltonien de type Watson en rouge.*

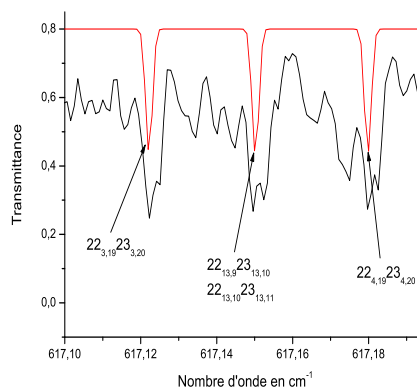


FIGURE 6.20: *Dédouplements de rotation interne dans la bande ν_9 du cis-nitrite de méthyle, branche P. Spectre observé en noir et calculé avec un hamiltonien de type Watson en rouge.*

et 628 cm^{-1} respectivement ont été enregistrés à haute résolution ($0,003 \text{ cm}^{-1}$) lors de ma thèse. Notre but était de tester les limites de notre modèle théorique (qui traite la rotation-torsion d'une bande vibrationnelle isolée) d'une part, et d'autre part, fournir, si possible, une liste de positions et intensités relatives de raies pour permettre une éventuelle détection atmosphérique de cette molécule. Pour la bande ν_8 , il s'agissait d'améliorer les résultats d'une étude antérieure. Les dédoublements de rotation interne observés pour cette bande sont à présent correctement reproduits par notre modèle théorique et plus de 200 raies de type *b* ont été incluses, ce qui est un double progrès par rapport à l'étude précédente de Goss *et al.* [79]. Au total, 1036 raies ont été attribuées dont 123 raies de type *E*, et sont reproduites avec une déviation standard de $0,000469 \text{ cm}^{-1}$. Cependant un problème persiste dans les ailes de la bande (correspondant aux valeurs de *J* plus élevées) où les fréquences des raies calculées sont décalées par rapport à celles observées, problème dû à des perturbations de vibration-rotation-torsion avec d'autres états non observés (états sombres ou « dark states »).

L'analyse de la bande ν_9 a été réalisée pour la première fois dans ce travail. Environ 680 raies ont été attribuées et sont reproduites avec une déviation standard de $0,000468 \text{ cm}^{-1}$. Cependant cette analyse s'arrête au milieu des branches R et P, en effet des décalages entre les fréquences des raies observées et calculées sont observés et n'ont pas été résolus par l'ajout de termes d'ordres supérieurs, empêchant dès lors d'aller plus avant dans l'analyse de cette bande. De même, ce qui semble être des dédoublements de raies dus à la rotation interne n'ont pas pu être ajustés ni

Constantes	$\nu_9 = 1$	Fondamental
A	0,5952227(18)	0,5917774
B	0,32714371(79)	0,3319308
C	0,18616350(23)	0,1882056
D_{ab}	fixée ^a	0,1682573
Δ_J	$0,4335(72) \times 10^{-6}$	$0,1202 \times 10^{-6}$
Δ_{JK}	$-0,1624(68) \times 10^{-5}$	$-0,757 \times 10^{-6}$
Δ_K	$0,2795(76) \times 10^{-5}$	$0,4037 \times 10^{-5}$
δ_J	$0,1699(36) \times 10^{-6}$	$0,150 \times 10^{-7}$
δ_K	$0,107(10) \times 10^{-6}$	$0,1080 \times 10^{-6}$
H_{JK}	$0,105(25) \times 10^{-10}$	$-0,332 \times 10^{-10}$
H_{KJ}	$0,1065(88) \times 10^{-9}$	$-0,963 \times 10^{-11}$
k_4	fixée ^a	$-0,4267 \times 10^{-3}$
D_{abK}	fixée ^a	$-0,101366 \times 10^{-5}$
ρ	fixée ^a	0,0861266
V_3	fixée ^a	726,58
V_6	fixée ^a	74,83
F	fixée ^a	6,08972
ν	627,913505(58)	
N. de raies	682	
J_{max}	50	
$K_{a_{max}}$	18	
rms	0,000468	

TABLE 6.11: Constantes déduites de l'analyse de la bande ν_9 du cis-nitrite de méthyle avec le programme BELGI et une partie des constantes de l'état fondamental. Toutes les valeurs sont en cm^{-1} . ^a Les valeurs de ces paramètres sont laissées fixées aux valeurs de l'état fondamental.

reproduits par notre modèle théorique pour cette bande.

Les figures des résidus en fonction du nombre quantique J pour les différents ajustements concernant l'isomère cis-CH₃ONO sont regroupées dans l'appendice E.

Dans le domaine infrarouge, il est donc clair que les approches théoriques et les programmes que nous avons à notre disposition ont été poussés aux limites de ce qu'ils peuvent traiter de manière rigoureuse. Il apparaît clairement que pour analyser et reproduire correctement (à la précision expérimentale) la plupart des bandes de vibration d'une molécule possédant un rotateur interne, un modèle prenant en compte les interactions vibration-torsion-rotation est nécessaire.

Chapitre 7

Conclusions

L'acide nitreux, HONO, est une molécule importante par bien des aspects. Sa photodissociation dans l'atmosphère terrestre produit des radicaux OH et NO. La quantification, à la fois des sources de radicaux ainsi que des radicaux eux-mêmes, est cruciale pour la compréhension de la chimie atmosphérique et pour l'établissement des modèles chimiques. L'acide nitreux possède deux isomères et de nombreux travaux de chimie théorique ont étudié les processus dynamiques liés à l'isomérisation de cette molécule. Considérée comme une molécule « modèle » pour ces aspects, la molécule d'acide nitreux a fait l'objet d'un certain nombre de travaux en spectroscopie dans le passé, afin de servir de support à l'analyse des spectres atmosphériques, soit comme point de calibration des calculs de chimie quantique sur lesquels s'appuient entre autres les calculs de dynamique moléculaire. L'analyse des rapports isotopiques (et en particulier celui du rapport H/D) est également d'importance pour étudier les sources et les puits des gaz atmosphériques en traces et permettent d'obtenir des informations sur les processus réactionnels. Durant ma thèse, nous avons utilisé des spectres dans le domaine de l'infrarouge lointain des molécules d'acide nitreux *cis* et *trans*-HONO et *cis* et *trans*-DONO qui avaient été enregistrés lors de la thèse de A. Dehayem Kamadjeu afin de compléter les données sur ces espèces. Notre nouvelle analyse des intensités relatives des raies pour ces molécules a permis de déduire les coefficients décrivant la dépendance rotationnelle de la composante du moment dipolaire permanent de type *b*. À partir des valeurs du moment dipolaire permanent établie lors de travaux antérieurs en présence d'un champ électrique extérieur (spectroscopie Stark), nous avons pu également calculer les intensités absolues des transitions de rotation pure pour HONO et DONO. Grâce à ces intensités expérimentales et théoriques, la différence d'énergie entre les niveaux fondamentaux des deux isomères *cis* et *trans* a pu être re-déterminée. La valeur de la différence d'énergie entre l'isomère *cis* et *trans* que nous obtenons ainsi est de $107 \pm 26 \text{ cm}^{-1}$, valeur inférieure aux précédentes rapportées dans la littérature, mais est en bon accord avec un récent calcul *ab initio*

dont la valeur est de 97 cm^{-1} .

Dans l'atmosphère terrestre, l'acide nitreux peut être détecté par des méthodes chimiques ou par des méthodes spectroscopiques dans les domaines infrarouge ou ultraviolet. Tout récemment, cette molécule a été aussi détectée dans les spectres atmosphériques acquis grâce à des instruments comme IASI. De plus, des résultats récents sur l'acide nitreux (formation de HONO sur des surfaces humiques ou inorganiques) suggèrent que cette espèce aurait une plus grande importance dans la chimie atmosphérique que précédemment envisagée. C'est pourquoi les atmosphéristes deviennent de plus en plus «demandeurs» de mesures et de calcul d'intensités absolues de raies extrêmement précises pour les bandes de vibrations de cette molécule situées dans les fenêtres atmosphériques (comme par exemple la bande ν_4 qui a servi à sa détection dans les spectres de IASI) et ceci afin de connaître avec un maximum de précision sa concentration dans l'atmosphère. Le travail rapporté dans ma thèse sur les intensités absolues des raies de rotation pure n'est que le premier pas vers une étude sur les intensités des raies composant les bandes de vibration servant à la détection. Dans ce cadre, une des pistes serait d'effectuer des mesures d'intercalibration, en mesurant en même temps deux régions spectrales de HONO, l'une dans le domaine infrarouge lointain, dont les intensités serviraient à déterminer la quantité de HONO présent dans la cellule, et l'autre dans la région infrarouge, dont les intensités seraient ajustées de manière à déterminer le moment de transition rovibrationnel.

La deuxième partie de ma thèse a été consacrée à l'étude spectroscopique de la molécule de nitrite de méthyle, qui a été synthétisée avant d'enregistrer son spectre dans plusieurs domaines de fréquence. Comme l'acide nitreux, cette molécule se dissocie sous l'effet du rayonnement solaire et produit les radicaux CH_3O et NO . Elle possède, elle aussi, deux isomères (*trans* et *cis*). Cependant la substitution de l'atome d'hydrogène en groupe méthyle, pour passer de l'acide nitreux au nitrite de méthyle, introduit un phénomène physique supplémentaire, la rotation interne du groupe méthyle par rapport au reste de la molécule. Les spectres des molécules possédant un mouvement de grande amplitude, comme la rotation interne, ne peuvent pas être étudiés avec les mêmes modèles théoriques et logiciels que pour la molécule HONO.

En outre, contrairement à la molécule d'acide nitreux, il n'existait pas, avant nos travaux, beaucoup d'études à haute résolution de la molécule de nitrite de méthyle. Même l'état fondamental de cette molécule n'était pas bien connu. Nous avons donc participé à l'enregistrement de spectres pour CH_3ONO dans le domaine micro-onde (75–465 GHz) au laboratoire PhLAM de Lille. L'isomère *cis* étant situé plus bas en énergie, ses transitions possèdent des intensités plus fortes que pour l'isomère *trans*. De plus la barrière de potentiel entravant la rotation interne de l'isomère *cis* étant plus élevée que celle de l'isomère *trans*, les dédoublements de rotation interne sont

plus petits et relativement plus aisés à analyser. Nous avons donc naturellement étudié cet isomère dans une première étape. 652 nouvelles transitions appartenant à l'état $v_t = 0$ ont été attribuées ainsi que 713 transitions pour le premier état de torsion excité $v_t = 1$. Dans la foulée de l'acquisition des spectres micro-onde menée à Lille, nous avons eu la possibilité d'utiliser le rayonnement synchrotron extrait sur la ligne AILES au synchrotron SOLEIL afin d'enregistrer le spectre infrarouge lointain de cette molécule (15–400 cm^{-1}). Cette expérience avait un but double, compléter l'étude de la rotation pure du travail micro-onde de l'isomère *cis* par des raies impliquant de plus hautes valeurs du nombre quantique de rotation J , et analyser la bande de torsion $v_t = 0 \rightarrow 1$ de cet isomère. Sa très faible intensité et le fait qu'elle se situe probablement sous la bande plus intense ν_{14} du au mouvement de torsion CONO ont empêché la détection de cette bande. L'étude de la rotation pure dans le domaine infrarouge lointain a néanmoins permis l'attribution de 2164 raies supplémentaires pour l'état fondamental $v_t = 0$ et de 1181 pour l'état $v_t = 1$. L'ensemble de ce jeu de données, micro-ondes et infrarouge lointain des deux premiers états de torsion de la molécule de *cis*-CH₃ONO a été traité simultanément dans un programme de moindres carrés permettant d'ajuster automatiquement les paramètres de rotation, de torsion et de couplage entre la rotation globale et la rotation interne. Ce code est basé sur une approche «globale» de la rotation-torsion, dans un système d'axes appelé «Rho Axis Method» (RAM) qui minimise ce couplage rotation interne-rotation globale et a montré son efficacité sur de nombreuses molécules contenant un rotateur interne. Les résultats obtenus pour la molécule de *cis*-CH₃ONO reproduisent les données expérimentales, tant dans le domaine micro-onde que infrarouge lointain avec des déviations standards proches de la précision expérimentale (30 kHz et 0,0011 cm^{-1} respectivement).

Après avoir déterminé les constantes du «bain de torsion» pour l'état fondamental grâce à un ajustement global de toutes les données citées ci-dessus, nous avons d'abord enregistré à l'aide du spectromètre par transformée de Fourier à haute résolution du LISA, le spectre des bandes ν_8 et ν_9 , correspondant aux mouvements d'élongation de la liaison N–O et du pliage ONO de l'isomère *cis*-CH₃ONO et situé vers 841 et 628 cm^{-1} respectivement. Leur analyse a été ensuite entreprise. Ces deux bandes sont en effet, dans une région spectrale d'intérêt pour une possible détection atmosphérique et des données précises et fiables permettraient de partir à leur recherche dans les spectres des différents appareils qui sondent l'atmosphère (notamment ceux qui sondent l'atmosphère des feux de biomasse où la molécule CH₃ONO pourrait être un peu plus abondante). Durant l'analyse de ces deux bandes, il est cependant vite apparu que des interactions de vibration-rotation-torsion se produisent entre différents niveaux d'énergie et limitent notre analyse. En effet le programme qui a servi lors de mon travail ne peut traiter les données spectrales infrarouges de molécules possédant un rotateur interne de symétrie C_{3v} , que pour une bande de vibration isolée. Avec

cette méthode 1036 raies ont été attribuées pour la bande ν_8 et 682 pour la bande ν_9 . Pour le mode de vibration ν_8 , cette approche théorique nous a néanmoins permis de reproduire quasiment entièrement la bande de vibration, améliorant nettement la seule étude à haute résolution existant dans la littérature [79] avec une déviation standard de $0,000469 \text{ cm}^{-1}$. Pour la bande ν_9 toutefois, des écarts assez importants (de l'ordre de $0,004 \text{ cm}^{-1}$) entre les fréquences des raies calculées par notre modèle théorique et les fréquences observées surviennent dès le milieu des branches P et R pour des valeurs de J et de K de 20 et 4 respectivement. Un modèle plus sophistiqué prenant en compte les interactions vibration-rotation-torsion doit donc être développé pour pouvoir reproduire les bandes de vibration de molécule du même type que le nitrite de méthyle. Il est intéressant de noter à cet égard que plusieurs molécules d'intérêt atmosphérique contenant un (ou deux) rotateurs internes se trouvent d'ailleurs en «attente» d'un tel modèle théorique pour reproduire leurs spectres infrarouges à haute résolution. C'est le cas par exemple des molécules d'acétaldéhyde, d'acide acétique, d'acétone, de méthylglyoxal, . . . , toutes détectées dans l'atmosphère terrestre avec des instruments placés à bord de satellite comme IASI/MetOp ou ACE/SciSat-1 (The Atmospheric Chemistry Experiment). Dans le cas de la molécule de nitrite de méthyle, certaines interactions se produisent probablement entre niveau d'énergie appartenant à des vibrations de faible amplitude et des niveaux d'énergie de combinaisons faisant intervenir plusieurs quanta du nombre quantique de torsion v_t . Or ces bandes à l'origine des perturbations dans les spectres sont souvent très faibles («dark states») et recueillir des informations sur celles-ci s'avère souvent compliqué. Cela peut entraîner des difficultés pour la modélisation de ces bandes en interaction de vibration-rotation-torsion une fois le modèle réalisé. Il y a donc de gros efforts à fournir pour être capable de fournir des données fiables pour la détection et quantification des molécules de ce type. C'est un projet à long terme qu'il serait intéressant de mener.

L'analyse de l'état fondamental de l'isomère *trans*-CH₃ONO est bien plus complexe que celle de l'isomère *cis* du fait de sa très basse barrière de rotation interne (qui produit de larges dédoublements des raies) et de la relativement grande valeur du paramètre de couplage rotation interne-rotation globale, ρ . Un spectre à plus basses fréquences (50–105 GHz) a été enregistré grâce aux nouveaux détecteurs disponibles au laboratoire PhLAM vers la fin de ce travail de thèse, afin de commencer l'analyse avec les plus basses valeurs des nombres quantiques possibles. Pour l'instant, une centaine de raies de type *A* ont été attribuées ($2 \leq J \leq 25$, $0 \leq K_a \leq 4$) et la recherche des raies de type *E* est en cours. Pour cet isomère, les premiers niveaux de torsion, qu'on note $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ avec m le nombre quantique de rotation libre, sont très proches en énergie, par conséquent ils apparaissent entre eux pour de faibles valeurs de J et ils compliquent l'attribution. L'étude de l'état fondamental de cet isomère est en cours mais présente donc de sérieuses difficultés.

De bons résultats ont été obtenus par une équipe du NIST, en collaboration avec une équipe japonaise pour la molécule de N-méthyle formamide mentionnée dans le chapitre 1. Ces auteurs ont utilisé la spectroscopie par transformée de Fourier combinée à un jet moléculaire dans le domaine micro-onde (FTMW). Cette méthode permet de baisser la température rotationnelle des molécules dans le jet à quelques Kelvins et donc de simplifier grandement les spectres puisque seules les raies avec de faibles valeurs de J et les transitions rotationnelles appartenant à l'état de torsion fondamental $v_t = 0$ seront observées. On pourrait donc aussi s'attendre à ne pouvoir observer que l'isomère (*cis* ou *trans*) le plus bas en énergie. Quelques exceptions à cette sorte de relaxation existent pour un système moléculaire où des barrières d'isomérisation très élevées empêchent les molécules d'effectuer des transitions des états énergétiques les plus hauts vers les plus bas. Le nombre de molécules qui restent dans les états excités dépend de la forme de la barrière et d'autres propriétés moléculaires. Dans le cas de la molécule de N-méthyle formamide, Kawashima *et al.* ont réussi à observer dans leur jet moléculaire des transitions des deux isomères *cis* et *trans*, malgré une différence d'énergie entre les deux de 466 cm^{-1} , c'est-à-dire qu'il apparaît que les molécules ne réussissent pas à franchir la barrière d'isomérisation pendant le processus de refroidissement du jet. C'est donc une voie prometteuse pour la recherche de raies de l'isomère *trans* de CH_3ONO . On peut aussi envisager de démarrer l'analyse par l'étude de l'isotope $\text{CH}_3\text{O}^{15}\text{NO}$ de cette molécule, dont la structure et la barrière de rotation interne sont très semblables à celles de l'espèce normale, mais qui ne présente pas de dédoublement quadrupolaire électrique.

Je voudrais finir en soulignant aussi le fait que, d'un point de vue de dynamique moléculaire, le groupe méthyle et sa rotation interne apportent un intérêt pour l'étude de la redistribution vibrationnelle intra-moléculaire (IVR) où l'énergie initialement stockée dans un état vibrationnel discret est ensuite dissipée dans le quasi-continuum vibrationnel sous-jacent. On pourrait, par exemple, envisager de nouvelles expériences sur les rotateurs internes du même type que celles menées dans le groupe de B. Pate (University of Virginia) sur la mesure de la cinétique d'isomérisation via la spectroscopie micro-onde à «large bande». Après avoir vibrationnellement excité une configuration d'une molécule au dessus de la barrière d'isomérisation, une analyse de la forme des raies d'un spectre rotationnel fournit des vitesses de réaction de l'ordre de la picoseconde [165]. Des travaux similaires sur des molécules contenant un rotateur interne pourraient confirmer le rôle accélérateur ou prometteur du phénomène d'IVR joué par le groupe méthyle, rôle déjà mis en évidence par différentes études mais encore peu connu [166, 167].

Appendices

Annexe A

Éléments de matrice associés à H_{dist} et H_{int} dans le système RAM

Dans cette annexe, on donne les éléments de matrice de H_{dist} et H_{int} qui ont servi lors de l'analyse du spectre du nitrite de méthyle. Pour les éléments de matrice calculés ici on a posé $\hbar = 1$.

A.1 Éléments de matrice de H_{dist}

L'hamiltonien regroupant les termes de distorsion centrifuge peut s'écrire de la manière suivante :

$$\begin{aligned} H_{dist} = & D_{bc} \{J_b, J_c\} + D_{ac} \{J_a, J_c\} - D_J J^4 - D_{JK} J^2 J_a^2 - D_K J_a^4 \\ & - \delta_J 2J^2 (J_b^2 - J_c^2) - \delta_K \{J_a^2, (J_b^2 - J_c^2)\} \\ & + D_{abJ} J^2 \{J_a, J_b\} + D_{abK} J_a^2 \{J_a, J_b\} + D_{bcJ} J^2 \{J_b, J_c\} + D_{acJ} J^2 \{J_a, J_c\} \\ & + H_J J^6 + H_{JK} J^4 J_a^2 + H_{KJ} J^2 J_a^4 + H_K J_a^6 \\ & + h_J 2J^4 (J_b^2 - J_c^2) + h_{JK} J^2 \{J_a^2, (J_b^2 - J_c^2)\} + h_k \{J_a^4, (J_b^2 - J_c^2)\} \\ & + D_{abJJ} J^4 \{J_a, J_b\} + D_{abJK} J^2 J_a^2 \{J_a, J_b\} + \dots \end{aligned} \quad (A.1)$$

$$\begin{aligned} \langle JK'v_t'\sigma | -D_J J^4 - D_{JK} J^2 J_a^2 - D_K J_a^4 | JKv_t\sigma \rangle = \\ \left\{ -D_J [J(J+1)]^2 - D_{JK} K^2 J(J+1) - D_K K^4 \right\} \sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K,v_t} A_{3k'+\sigma}^{K',v_t'} \delta_{K',K} \end{aligned} \quad (A.2)$$

$$\begin{aligned} \langle JK'v'_t\sigma | -\delta_J 2J^2(J_b^2 - J_c^2) | JKv_t\sigma \rangle &= \langle JK'v'_t\sigma | -\delta_J J^2(J_+^2 + J_-^2) | JKv_t\sigma \rangle = \\ &= -\delta_J J(J+1) \sqrt{J(J+1) - K(K\pm 1)} \sqrt{J(J+1) - (K\pm 1)(K\pm 2)} \\ &\quad \times \sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K,v_t} A_{3k'+\sigma}^{K\pm 2,v'_t} \delta_{K',K\pm 2} \end{aligned} \quad (A.3)$$

$$\begin{aligned} \langle JK'v'_t\sigma | -\delta_K \{J_a^2, (J_b^2 - J_c^2)\} | JKv_t\sigma \rangle &= \langle JK'v'_t\sigma | \frac{-\delta_K}{2} \{J_a^2, (J_+^2 + J_-^2)\} | JKv_t\sigma \rangle = \\ &= \frac{-\delta_K}{2} [K^2 + (K\pm 2)^2] \sqrt{J(J+1) - K(K\pm 1)} \sqrt{J(J+1) - (K\pm 1)(K\pm 2)} \\ &\quad \times \sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K,v_t} A_{3k'+\sigma}^{K\pm 2,v'_t} \delta_{K',K\pm 2} \end{aligned} \quad (A.4)$$

$$\begin{aligned} \langle JK'v'_t\sigma | H_J J^6 + H_{JK} J^4 J_a^2 + H_{KJ} J^2 J_a^4 + H_K J_a^6 | JKv_t\sigma \rangle &= \\ \langle H_J [J(J+1)]^3 + H_{JK} J [J(J+1)]^2 K^2 + H_{KJ} J (J+1) K^4 + H_K K^6 \rangle & \\ \times \sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K,v_t} A_{3k'+\sigma}^{K',v'_t} \delta_{K',K} \end{aligned} \quad (A.5)$$

$$\begin{aligned} \langle JK'v'_t\sigma | h_J 2J^4(J_b^2 - J_c^2) | JKv_t\sigma \rangle &= \langle JK'v'_t\sigma | h_J J^4(J_+^2 + J_-^2) | JKv_t\sigma \rangle = \\ &= h_J [J(J+1)]^2 \sqrt{J(J+1) - K(K\pm 1)} \sqrt{J(J+1) - (K\pm 1)(K\pm 2)} \\ &\quad \times \sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K,v_t} A_{3k'+\sigma}^{K\pm 2,v'_t} \delta_{K',K\pm 2} \end{aligned} \quad (A.6)$$

$$\begin{aligned} \langle JK'v'_t\sigma | h_{JK} J^2 \{J_a^2, (J_b^2 - J_c^2)\} | JKv_t\sigma \rangle &= \langle JK'v'_t\sigma | \frac{h_{JK}}{2} J^2 \{J_a^2, (J_b^2 - J_c^2)\} | JKv_t\sigma \rangle = \\ &= \frac{h_{JK}}{2} J(J+1) [K^2 + (K\pm 2)^2] \sqrt{J(J+1) - K(K\pm 1)} \sqrt{J(J+1) - (K\pm 1)(K\pm 2)} \\ &\quad \times \sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K,v_t} A_{3k'+\sigma}^{K\pm 2,v'_t} \delta_{K',K\pm 2} \end{aligned} \quad (A.7)$$

$$\begin{aligned} \langle JK'v'_t\sigma | h_K \{J_a^4, (J_b^2 - J_c^2)\} | JKv_t\sigma \rangle &= \langle JK'v'_t\sigma | \frac{h_K}{2} \{J_a^4, (J_b^2 - J_c^2)\} | JKv_t\sigma \rangle = \\ &= \frac{h_K}{2} [K^4 + (K\pm 2)^4] \sqrt{J(J+1) - K(K\pm 1)} \sqrt{J(J+1) - (K\pm 1)(K\pm 2)} \\ &\quad \times \sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K,v_t} A_{3k'+\sigma}^{K\pm 2,v'_t} \delta_{K',K\pm 2} \end{aligned} \quad (A.8)$$

$$\begin{aligned}
\langle JK'v'_t\sigma|D_{bc}\{J_b, J_c\}|JKv_t\sigma\rangle &= \langle JK'v'_t\sigma|D_{bc}\{(J - J_a)^2 - J_+J_-\}|JKv_t\sigma\rangle = \\
&D_{bc}K\left(2K - 2\sqrt{J(J+1)} + 1\right) \sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K,v_t} A_{3k'+\sigma}^{K',v'_t} \delta_{K',K}
\end{aligned} \tag{A.9}$$

$$\begin{aligned}
\langle JK'v'_t\sigma|D_{ab}J^2\{J_a, J_b\}|JKv_t\sigma\rangle &= \langle JK'v'_t\sigma|\frac{D_{ab}J}{2}J^2\{J_a, (J_+ + J_-)\}|JKv_t\sigma\rangle = \\
&\frac{D_{ab}J}{2}J(J+1)(K \pm \frac{1}{2})\sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)} \sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K,v_t} A_{3k'+\sigma}^{K \pm 1, v'_t} \delta_{K', K \pm 1}
\end{aligned} \tag{A.10}$$

$$\begin{aligned}
\langle JK'v'_t\sigma|D_{ab}KJ_a^2\{J_a, J_b\}|JKv_t\sigma\rangle &= \langle JK'v'_t\sigma|\frac{D_{ab}K}{2}J_a^2\{J_a, (J_+ + J_-)\}|JKv_t\sigma\rangle = \\
&\frac{D_{ab}K}{2}K^2(K \pm \frac{1}{2})\sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)} \sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K,v_t} A_{3k'+\sigma}^{K \pm 1, v'_t} \delta_{K', K \pm 1}
\end{aligned} \tag{A.11}$$

A.2 Éléments de matrice de H_{int}

L'hamiltonien regroupant les termes d'interactions torsion-rotation peut se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned}
H_{int} = & F_v J^2 (1 - \cos(3\alpha)) + G_v J^2 p_\alpha + L_v J^2 J_a p_\alpha \\
& + k_5 J_a^2 (1 - \cos(3\alpha)) + k_2 J_a^2 p_\alpha^2 + k_1 J_a^3 p_\alpha \\
& + c_2 (J_b^2 - J_c^2) (1 - \cos(3\alpha)) + c_1 (J_b^2 - J_c^2) p_\alpha^2 + c_4 p_\alpha \{J_a, (J_b^2 - J_c^2)\} \\
& + d_{ab} \{J_a, J_b\} (1 - \cos(3\alpha)) + \Delta_{ab} \{J_a, J_b\} p_\alpha^2 + \delta_{ab} \{J_a, J_b\} J_a p_\alpha \\
& + k_4 p_\alpha^4 + k_3 J_a p_\alpha^3 \\
& + N_v J^2 (1 - \cos(6\alpha)) + M_v J^2 p_\alpha^4 + k_{3J} J^2 J_a p_\alpha^3 \\
& + K_2 J_a^2 (1 - \cos(6\alpha)) + K_1 J_a^2 p_\alpha^4 + k_{3J} J_a^2 J_a p_\alpha^3 \\
& + c_{11} (J_b^2 - J_c^2) (1 - \cos(6\alpha)) + c_3 (J_b^2 - J_c^2) p_\alpha^4 + c_{12} (J_b^2 - J_c^2) J_a p_\alpha^3 \\
& + d_{ab6} \{J_a, J_b\} (1 - \cos(6\alpha)) + \Delta \Delta_{ab} \{J_a, J_b\} p_\alpha^4 + \delta \delta_{ab} \{J_a, J_b\} J_a p_\alpha^3 \\
& - f_v J^4 (1 - \cos(3\alpha)) - g_v J^4 p_\alpha^2 - l_v J^4 J_a p_\alpha \\
& - k_{5J} J^2 J_a^2 (1 - \cos(3\alpha)) - k_{2J} J^2 J_a^2 p_\alpha^2 - k_{1J} J^2 J_a^3 p_\alpha \\
& - k_{5K} J_a^4 (1 - \cos(3\alpha)) - k_{2K} J_a^4 p_\alpha^2 - k_{1K} J_a^5 p_\alpha \\
& - c_{2J} 2J^2 (J_b^2 - J_c^2) (1 - \cos(3\alpha)) - c_{1J} 2J^2 (J_b^2 - J_c^2) p_\alpha^2 - c_{4J} 2J^2 (J_b^2 - J_c^2) J_a p_\alpha \\
& - c_{2K} \{J_a^2, (J_b^2 - J_c^2)\} (1 - \cos(3\alpha)) - c_{1K} \{J_a^2, (J_b^2 - J_c^2)\} p_\alpha - c_{4K} \{J_a^2, (J_b^2 - J_c^2)\} J_a p_\alpha \\
& + d_{abJ} J^2 \{J_a, J_b\} + d_{abK} J_a^2 \{J_a, J_b\} \\
& - N_{vJ} J^4 (1 - \cos(6\alpha)) - M_{vJ} J^4 p_\alpha^4 - k_{3JJ} J^4 J_a p_\alpha^3 \\
& - K_{2J} J^2 J_a^2 (1 - \cos(6\alpha)) - K_{1J} J^2 J_a^2 p_\alpha^4 - k_{3JK} J^2 J_a^3 p_\alpha^3 \\
& - K_{1K} J_a^4 p_\alpha^4 - k_{3KK} J_a^5 p_\alpha^3 \\
& - c_{3J} 2J^2 (J_b^2 - J_c^2) p_\alpha^4 - c_{12J} 2J^2 (J_b^2 - J_c^2) J_a p_\alpha^3 \\
& + k_{2JJ} J^4 J_a^2 p_\alpha^2 + k_{1JJ} J^4 J_a^3 p_\alpha + \dots
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle JK' v_t' \sigma | F_v J^2 (1 - \cos(3\alpha)) | JK v_t \sigma \rangle = \\
F_v J(J+1) \left(\sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K, v_t} A_{3k'+\sigma}^{K', v_t'} - \frac{1}{2} \sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K, v_t} A_{3(k\pm 1)+\sigma}^{K', v_t'} \delta_{k', k\pm 1} \right) \delta_{K', K}
\end{aligned} \tag{A.12}$$

$$\begin{aligned}
\langle JK' v_t' \sigma | G_v J^2 p_\alpha^2 | JK v_t \sigma \rangle = \\
G_v J(J+1) \sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K, v_t} A_{3k'+\sigma}^{K', v_t'} (3k + \sigma)^2 \delta_{K', K}
\end{aligned} \tag{A.13}$$

$$\begin{aligned}
\langle JK' v_t' \sigma | L_v J^2 J_a p_\alpha | JK v_t \sigma \rangle = \\
L_v J(J+1) K \sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K, v_t} A_{3k'+\sigma}^{K', v_t'} (3k + \sigma) \delta_{K', K}
\end{aligned} \tag{A.14}$$

$$\begin{aligned} \langle JK'v'_t\sigma | k_5 J_a^2 (1 - \cos(3\alpha)) | JKv_t\sigma \rangle = \\ k_5 K^2 \left(\sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K,v_t} A_{3k'+\sigma}^{K',v'_t} - \frac{1}{2} \sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K,v_t} A_{3(k\pm 1)+\sigma}^{K',v'_t} \delta_{k',k\pm 1} \right) \delta_{K',K} \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

$$\begin{aligned} \langle JK'v'_t\sigma | k_2 J_a^2 p_\alpha^2 | JKv_t\sigma \rangle = \\ k_2 K^2 \sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K,v_t} A_{3k'+\sigma}^{K',v'_t} (3k + \sigma)^2 \delta_{K',K} \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

$$\begin{aligned} \langle JK'v'_t\sigma | k_1 J_a^3 p_\alpha | JKv_t\sigma \rangle = \\ k_1 K^3 \sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K,v_t} A_{3k'+\sigma}^{K',v'_t} (3k + \sigma) \delta_{K',K} \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

$$\begin{aligned} \langle JK'v'_t\sigma | c_1 (J_b^2 - J_c^2) p_\alpha^2 | JKv_t\sigma \rangle = \langle JK'v'_t\sigma | \frac{c_1}{2} (J_+^2 + J_-^2) p_\alpha^2 | JKv_t\sigma \rangle = \\ \frac{c_1}{2} \sqrt{J(J+1) - K(K\pm 1)} \sqrt{J(J+1) - (K\pm 1)(K\pm 2)} \\ \times \sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K,v_t} A_{3k'+\sigma}^{K\pm 2, v'_t} (3k + \sigma)^2 \delta_{K',K\pm 2} \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

$$\begin{aligned} \langle JK'v'_t\sigma | c_4 p_\alpha \{J_a, (J_b^2 - J_c^2)\} | JKv_t\sigma \rangle = \langle JK'v'_t\sigma | \frac{c_4}{2} p_\alpha \{J_a, (J_+^2 - J_-^2)\} | JKv_t\sigma \rangle = \\ c_4 (K\pm 1) \sqrt{J(J+1) - K(K\pm 1)} \sqrt{J(J+1) - (K\pm 1)(K\pm 2)} \\ \times \sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K,v_t} A_{3k'+\sigma}^{K\pm 2, v'_t} (3k + \sigma) \delta_{K',K\pm 2} \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

$$\begin{aligned} \langle JK'v'_t\sigma | d_{ab} \{J_a, J_b\} (1 - \cos(3\alpha)) | JKv_t\sigma \rangle = \\ \langle JK'v'_t\sigma | \frac{d_{ab}}{2} \{J_a, (J_+ + J_-)\} (1 - \cos(3\alpha)) | JKv_t\sigma \rangle = \\ d_{ab} (K \pm \frac{1}{2}) \sqrt{J(J+1) - K(K\pm 1)} \\ \left(\sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K,v_t} A_{3k'+\sigma}^{K\pm 1, v'_t} - \frac{1}{2} \sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K,v_t} A_{3(k\pm 1)+\sigma}^{K\pm 1, v'_t} \delta_{k',k\pm 1} \right) \delta_{K',K\pm 1} \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

$$\begin{aligned} \langle JK'v'_t\sigma | k_4 p_\alpha^4 | JKv_t\sigma \rangle = \\ k_4 \sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K,v_t} A_{3k'+\sigma}^{K',v'_t} (3k + \sigma)^4 \delta_{K',K} \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

$$\begin{aligned} \langle JK'v'_t\sigma | N_v J^2 (1 - \cos(6\alpha)) | JKv_t\sigma \rangle = \\ N_v J(J+1) \left(\sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K,v_t} A_{3k'+\sigma}^{K',v'_t} - \frac{1}{2} \sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K,v_t} A_{3(k\pm 2)+\sigma}^{K',v'_t} \delta_{k',k\pm 2} \right) \delta_{K',K} \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

$$\begin{aligned} \langle JK'v'_t\sigma | M_v J^2 p_\alpha^4 | JKv_t\sigma \rangle = \\ M_v J(J+1) \sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K,v_t} A_{3k'+\sigma}^{K',v'_t} (3k+\sigma)^4 \delta_{K',K} \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

$$\begin{aligned} \langle JK'v'_t\sigma | c_3 (J_b^2 - J_c^2) p_\alpha^4 | JKv_t\sigma \rangle = \langle JK'v'_t\sigma | \frac{c_3}{2} (J_+^2 + J_-^2) p_\alpha^4 | JKv_t\sigma \rangle = \\ \frac{c_3}{2} \sqrt{J(J+1) - K(K\pm 1)} \sqrt{J(J+1) - (K\pm 1)(K\pm 2)} \\ \times \sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K,v_t} A_{3k'+\sigma}^{K\pm 2,v'_t} (3k+\sigma)^4 \delta_{K',K\pm 2} \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

$$\begin{aligned} \langle JK'v'_t\sigma | l_v J^4 J_a p_\alpha | JKv_t\sigma \rangle = \\ l_v [J(J+1)]^2 K \sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K,v_t} A_{3k'+\sigma}^{K',v'_t} (3k+\sigma) \delta_{K',K} \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

$$\begin{aligned} \langle JK'v'_t\sigma | d_{abJ} J^2 \{J_a, J_b\} (1 - \cos(3\alpha)) | JKv_t\sigma \rangle = \\ \langle JK'v'_t\sigma | \frac{d_{abJ}}{2} J^2 \{J_a, (J_+ + J_-)\} (1 - \cos(3\alpha)) | JKv_t\sigma \rangle = \\ d_{abJ} J(J+1) (K \pm \frac{1}{2}) \sqrt{J(J+1) - K(K\pm 1)} \\ \left(\sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K,v_t} A_{3k'+\sigma}^{K\pm 1,v'_t} - \frac{1}{2} \sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K,v_t} A_{3(k\pm 1)+\sigma}^{K\pm 1,v'_t} \delta_{k',k\pm 1} \right) \delta_{K',K\pm 1} \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

$$\begin{aligned} \langle JK'v'_t\sigma | d_{abK} J_a^2 \{J_a, J_b\} (1 - \cos(3\alpha)) | JKv_t\sigma \rangle = \\ \langle JK'v'_t\sigma | \frac{d_{abK}}{2} J_a^2 \{J_a, (J_+ + J_-)\} (1 - \cos(3\alpha)) | JKv_t\sigma \rangle = \\ d_{abK} K^2 (K \pm \frac{1}{2}) \sqrt{J(J+1) - K(K\pm 1)} \\ \left(\sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K,v_t} A_{3k'+\sigma}^{K\pm 1,v'_t} - \frac{1}{2} \sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K,v_t} A_{3(k\pm 1)+\sigma}^{K\pm 1,v'_t} \delta_{k',k\pm 1} \right) \delta_{K',K\pm 1} \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

Annexe B

Effets des opérateurs du groupe G_6

B.1 Sur les angles d'Euler et l'angle de torsion α

L'effet des opérateurs du groupe G_6 sur les angles d'Euler, sur les coordonnées du centre de masse de la molécule repéré dans le système d'axes du laboratoire ainsi que sur l'angle de torsion sont les suivants :

$$\begin{aligned} (123)[R] &= R & (23)^*[R] &= -R \\ (123)[\chi, \theta, \phi] &= [\chi, \theta, \phi] & (23)^*[\chi, \theta, \phi] &= [\pi - \chi, \pi - \theta, \pi + \phi] \\ (123)[\alpha] &= \alpha + \frac{2\pi}{3} & (23)^*[\alpha] &= -[\alpha] \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

B.2 Sur les déplacements vibrationnels pour la molécule CH_3ONO

La numérotation des atomes d'hydrogène du groupe CH_3 est 1 pour celui qui est situé dans le plan du squelette et 2, 3 pour les deux atomes situés hors plan (voir figures 2.6 et 2.7). Le carbone du groupe méthyle est noté C_m . Ici les vecteurs de déplacement vibrationnel d_i correspondent aux atomes du squelette soit ONO pour le nitrite de méthyle donc $i \neq C_m, 1, 2, 3$.

$$(123) \begin{pmatrix} dC_m^x \\ dC_m^y \\ dC_m^z \end{pmatrix} = C_3 \begin{pmatrix} dC_m^x \\ dC_m^y \\ dC_m^z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{3} & \sin \frac{2\pi}{3} & 0 \\ -\sin \frac{2\pi}{3} & \cos \frac{2\pi}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dC_m^x \\ dC_m^y \\ dC_m^z \end{pmatrix} \quad (\text{B.2})$$

$$(123) \begin{pmatrix} d_i^x \\ d_i^y \\ d_i^z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_i^x \\ d_i^y \\ d_i^z \end{pmatrix} \quad (\text{B.3})$$

$$(123) \begin{pmatrix} d_1^x \\ d_1^y \\ d_1^z \end{pmatrix} = C_3 \begin{pmatrix} d_2^x \\ d_2^y \\ d_2^z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{3} & \sin \frac{2\pi}{3} & 0 \\ -\sin \frac{2\pi}{3} & \cos \frac{2\pi}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_2^x \\ d_2^y \\ d_2^z \end{pmatrix} \quad (\text{B.4})$$

$$(123) \begin{pmatrix} d_2^x \\ d_2^y \\ d_2^z \end{pmatrix} = C_3 \begin{pmatrix} d_3^x \\ d_3^y \\ d_3^z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{3} & \sin \frac{2\pi}{3} & 0 \\ -\sin \frac{2\pi}{3} & \cos \frac{2\pi}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_3^x \\ d_3^y \\ d_3^z \end{pmatrix} \quad (\text{B.5})$$

$$(123) \begin{pmatrix} d_3^x \\ d_3^y \\ d_3^z \end{pmatrix} = C_3 \begin{pmatrix} d_1^x \\ d_1^y \\ d_1^z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{3} & \sin \frac{2\pi}{3} & 0 \\ -\sin \frac{2\pi}{3} & \cos \frac{2\pi}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_1^x \\ d_1^y \\ d_1^z \end{pmatrix} \quad (\text{B.6})$$

$$(23)^* \begin{pmatrix} dC_m^x \\ dC_m^y \\ dC_m^z \end{pmatrix} = \sigma_v \begin{pmatrix} dC_m^x \\ dC_m^y \\ dC_m^z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} dC_m^x \\ -dC_m^y \\ dC_m^z \end{pmatrix} \quad (\text{B.7})$$

$$(23)^* \begin{pmatrix} d_i^x \\ d_i^y \\ d_i^z \end{pmatrix} = \sigma_v \begin{pmatrix} d_i^x \\ d_i^y \\ d_i^z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_i^x \\ -d_i^y \\ d_i^z \end{pmatrix} \quad (\text{B.8})$$

$$(23)^* \begin{pmatrix} d_1^x \\ d_1^y \\ d_1^z \end{pmatrix} = \sigma_v \begin{pmatrix} d_1^x \\ d_1^y \\ d_1^z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_1^x \\ -d_1^y \\ d_1^z \end{pmatrix} \quad (\text{B.9})$$

$$(23)^* \begin{pmatrix} d_2^x \\ d_2^y \\ d_2^z \end{pmatrix} = \sigma_v \begin{pmatrix} d_3^x \\ d_3^y \\ d_3^z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_3^x \\ -d_3^y \\ d_3^z \end{pmatrix} \quad (\text{B.10})$$

$$(23)^* \begin{pmatrix} d_3^x \\ d_3^y \\ d_3^z \end{pmatrix} = \sigma_v \begin{pmatrix} d_2^x \\ d_2^y \\ d_2^z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_2^x \\ -d_2^y \\ d_2^z \end{pmatrix} \quad (\text{B.11})$$

Annexe C

Exemples de fréquences observées et calculées pour les états $v_t = 0$ et 1 de l'isomère *cis*-CH₃ONO

Toutes les transitions attribuées et ajustées par le code BELGI pour $v_t = 0$ et 1 sont disponibles dans les «supplementary data» de l'article correspondant à ce travail [160], seul un petit échantillon est donné ici.

État supérieur				État inférieur				Observées	Calculées	Obs-Cal
J'	K'_a	K'_c	P'	J''	K''_a	K''_c	P''	en MHz (MW) ou cm^{-1} (FIR)		
12	8	4	+	11	8	3	+	157970.400	157970.377	0.023
13	8	5	+	12	8	4	+	171279.900	171279.866	0.034
14	8	6	+	13	8	5	+	184624.823	184624.818	0.005
16	8	8	+	15	8	7	+	211434.085	211434.093	-0.008
17	8	9	+	16	8	8	+	224905.727	224905.710	0.017
30	8	22	+	29	8	21	+	410640.972	410640.928	0.044
31	8	23	+	30	8	22	+	426716.198	426716.153	0.045
32	8	24	+	31	8	23	+	442878.074	442878.048	0.026
33	8	25	+	32	8	24	+	458856.516	458856.535	-0.019
11	8	3	+	11	7	4	-	205029.523	205029.445	0.078
12	8	4	+	12	7	5	-	204777.443	204777.426	0.017
14	8	6	+	14	7	7	-	204045.800	204045.836	-0.036
16	8	8	+	16	7	9	-	202905.217	202905.230	-0.013
17	8	9	+	17	7	10	-	202126.749	202126.764	-0.015
18	8	10	+	18	7	11	-	201165.699	201165.721	-0.022
19	8	11	+	19	7	12	-	199972.960	199972.999	-0.039
20	8	12	+	20	7	13	-	198478.728	198478.717	0.011
22	8	14	+	22	7	15	-	194150.434	194150.508	-0.074
12	8	5	-	12	7	6	+	204777.953	204777.950	0.003
13	8	6	-	13	7	7	+	204455.838	204455.848	-0.010
14	8	7	-	14	7	8	+	204050.891	204050.905	-0.014
15	8	8	-	15	7	9	+	203549.909	203549.897	0.012
16	8	9	-	16	7	10	+	202939.213	202939.243	-0.030
17	8	10	-	17	7	11	+	202206.009	202206.018	-0.009
18	8	11	-	18	7	12	+	201339.690	201339.701	-0.011
19	8	12	-	19	7	13	+	200334.932	200334.919	0.013
20	8	13	-	20	7	14	+	199195.350	199195.353	-0.003
21	8	14	-	21	7	15	+	197938.739	197938.727	0.012
22	8	15	-	22	7	16	+	196602.443	196602.448	-0.005
23	8	16	-	23	7	17	+	195248.990	195248.952	0.038
24	8	17	-	24	7	18	+	193969.369	193969.428	-0.059
29	25	4	-	28	24	5	-	35.0108	35.0108	0.0000
27	26	2	-	26	25	1	-	35.0384	35.0384	0.0000
44	18	27	-	43	17	26	-	35.0874	35.0875	-0.0001
52	15	38	+	51	14	37	+	35.1164	35.1164	0.0000
49	16	34	-	48	15	33	-	35.1707	35.1707	0.0000
49	16	33	+	48	15	34	+	35.1743	35.1741	0.0002
42	19	24	+	41	18	23	+	35.1770	35.1771	-0.0001
40	20	21	-	39	19	20	-	35.2453	35.2452	0.0001
52	15	37	-	51	14	38	-	35.2675	35.2675	0.0000
38	21	17	-	37	20	18	-	35.2995	35.2996	-0.0001
36	22	14	+	35	21	15	+	35.3445	35.3446	-0.0001
47	17	30	-	46	16	31	-	35.3721	35.3722	-0.0001
34	23	11	-	33	22	12	-	35.3833	35.3833	0.0000

TABLE C.1: Exemples de transitions attribuées pour les raies de type A de l'état $v_t = 0$.

État supérieur				État inférieur				Observées	Calculées	Obs-Cal
J'	K'_a	K'_c	P'	J''	K''_a	K''_c	P''	en MHz (MW)	ou cm^{-1} (FIR)	
12	8	4	+	11	8	3	+	156435.103	156435.079	0.024
13	8	5	+	12	8	4	+	169606.209	169606.215	-0.006
14	8	6	+	13	8	5	+	182810.203	182810.225	-0.022
15	8	7	+	14	8	6	+	196049.929	196050.020	-0.091
16	8	8	+	15	8	7	+	209328.746	209328.729	0.017
17	8	9	+	16	8	8	+	222649.806	222649.812	-0.006
16	8	9	-	15	8	8	-	209328.090	209328.082	0.008
17	8	10	-	16	8	9	-	222648.115	222648.115	0.000
31	8	24	-	30	8	23	-	413018.930	413018.980	-0.050
32	8	25	-	31	8	24	-	426325.884	426325.913	-0.029
33	8	26	-	32	8	25	-	439430.604	439430.604	0.000
33	23	10	-	32	22	11	-	35.0560	35.0562	-0.0002
29	25	4	-	28	24	5	-	35.1593	35.1594	-0.0001
27	26	2	-	26	25	1	-	35.2072	35.2074	-0.0002
40	20	20	+	39	19	21	+	35.2924	35.2926	-0.0002
38	21	17	-	37	20	18	-	35.3651	35.3653	-0.0002
47	17	31	+	46	16	30	+	35.3701	35.3704	-0.0003
36	22	15	-	35	21	14	-	35.4291	35.4294	-0.0003
45	18	27	+	44	17	28	+	35.5167	35.5168	-0.0001
32	24	8	+	31	23	9	+	35.5412	35.5414	-0.0002
30	25	5	-	29	24	6	-	35.5921	35.5922	-0.0001
28	26	3	-	27	25	2	-	35.6405	35.6406	-0.0001
41	20	22	-	40	19	21	-	35.7175	35.7176	-0.0001
48	17	31	-	47	16	32	-	35.7738	35.7739	-0.0001
39	21	18	-	38	20	19	-	35.7928	35.7930	-0.0002
37	22	15	+	36	21	16	+	35.8587	35.8590	-0.0003
35	23	13	+	34	22	12	+	35.9184	35.9185	-0.0001
33	24	9	+	32	23	10	+	35.9733	35.9733	0.0000

TABLE C.2: Exemples de transitions attribuées pour les raies de type A de l'état $v_t = 1$.

État supérieur			État inférieur			Observées	Calculées en MHz	Obs-Cal
J'	$\pm K'_a$	K'_c	J''	$\pm K''_a$	K''_c			
15	-8	7	14	-7	7	402054.523	402054.515	0.008
15	8	8	14	7	8	402055.396	402055.372	0.024
11	-8	3	11	-7	4	205028.394	205028.334	0.060
12	-8	4	12	-7	5	204776.598	204776.574	0.024
15	-8	7	15	-7	8	203538.624	203538.627	-0.003
16	-8	8	16	-7	9	202907.981	202907.983	-0.002
17	-8	9	17	-7	10	202128.779	202128.794	-0.015
18	-8	10	18	-7	11	201166.459	201166.463	-0.004
20	-8	12	20	-7	13	198478.388	198478.323	0.065
11	8	4	11	7	5	205027.256	205027.231	0.025
12	8	5	12	7	6	204775.521	204775.509	0.012
13	8	6	13	7	7	204452.968	204452.976	-0.008
14	8	7	14	7	8	204046.940	204046.999	-0.059
15	8	8	15	7	9	203544.841	203544.829	0.012
16	8	9	16	7	10	202934.043	202934.036	0.007
17	8	10	17	7	11	202201.800	202201.789	0.011
18	8	11	18	7	12	201337.039	201337.034	0.005
19	8	12	19	7	13	200333.428	200333.421	0.007
20	8	13	20	7	14	199194.425	199194.433	-0.008
21	8	14	21	7	15	197938.131	197938.113	0.018
22	8	15	22	7	16	196602.049	196602.039	0.010
26	8	19	26	7	20	192140.301	192140.343	-0.042
27	8	20	27	7	21	191900.635	191900.703	-0.068
28	8	21	28	7	22	192334.368	192334.441	-0.073
12	-8	4	11	-8	3	157969.890	157969.922	-0.032
13	-8	5	12	-8	4	171279.330	171279.358	-0.028
14	-8	6	13	-8	5	184624.218	184624.231	-0.013
15	-8	7	14	-8	6	198007.670	198007.680	-0.010
30	-8	22	29	-8	21	410639.916	410639.952	-0.036
31	-8	23	30	-8	22	426715.085	426715.121	-0.036
32	-8	24	31	-8	23	442876.923	442877.008	-0.085
16	8	9	15	8	8	211433.813	211433.733	0.080
30	8	23	29	8	22	403725.996	403725.980	0.016
31	8	24	30	8	23	417246.616	417246.591	0.025
32	8	25	31	8	24	430568.796	430568.760	0.036

TABLE C.3: Exemples de transitions attribuées pour les raies de type E de l'état $v_t = 0$.

État supérieur			État inférieur			Observées	Calculées	Obs-Cal
J'	$\pm K'_a$	K'_c	J''	$\pm K''_a$	K''_c	en MHz (MW) ou cm^{-1} (FIR)		(FIR)
12	-8	5	11	-8	4	156466.624	156466.650	-0.026
13	-8	6	12	-8	5	169640.742	169640.756	-0.014
14	-8	7	13	-8	6	182847.780	182847.782	-0.002
15	-8	8	14	-8	7	196090.611	196090.602	0.009
16	-8	9	15	-8	8	209372.262	209372.256	0.006
17	-8	10	16	-8	9	222696.009	222696.006	0.003
30	-8	23	29	-8	22	399588.713	399588.750	-0.037
31	-8	24	30	-8	23	413062.524	413062.563	-0.039
32	-8	25	31	-8	24	426367.980	426368.012	-0.032
33	-8	26	32	-8	25	439470.348	439470.376	-0.028
34	-8	27	33	-8	26	452342.434	452342.482	-0.048
35	-8	28	34	-8	27	464966.909	464966.961	-0.052
12	8	4	11	8	3	156426.402	156426.382	0.020
13	8	5	12	8	4	169597.380	169597.374	0.006
14	8	6	13	8	5	182801.370	182801.373	-0.003
15	8	7	14	8	6	196041.288	196041.270	0.018
16	8	8	15	8	7	209320.127	209320.131	-0.004
17	8	9	16	8	8	222641.248	222641.245	0.003
30	8	22	29	8	21	405207.611	405207.592	0.019
31	8	23	30	8	22	420931.882	420931.853	0.029
32	8	24	31	8	23	436860.108	436860.084	0.024
33	8	25	32	8	24	452773.812	452773.797	0.015
33	-23	10	32	-22	10	35.0548	35.0550	-0.0002
29	25	5	28	24	5	35.1560	35.1561	-0.0001
29	-25	4	28	-24	4	35.1577	35.1578	-0.0001
49	-16	34	48	-15	34	35.1614	35.1611	0.0003
27	-26	1	26	-25	1	35.2049	35.2050	-0.0001
40	-20	20	39	-19	20	35.2900	35.2901	-0.0001
38	-21	17	37	-20	17	35.3633	35.3634	-0.0001
47	-17	31	46	-16	31	35.3685	35.3684	0.0001
45	-18	28	44	-17	28	35.5154	35.5155	-0.0001
30	25	6	29	24	6	35.5892	35.5892	0.0000
30	-25	5	29	-24	5	35.5905	35.5905	0.0000
43	-19	24	42	18	24	35.6248	35.6247	0.0001
28	26	3	27	25	3	35.6365	35.6365	0.0000
28	-26	2	27	-25	2	35.6383	35.6383	0.0000
41	-20	21	40	-19	21	35.7149	35.7149	0.0000
48	17	31	47	16	31	35.7690	35.7689	0.0001
48	-17	32	47	-16	32	35.7720	35.7718	0.0002
39	-21	18	38	-20	18	35.7909	35.7910	-0.0001

TABLE C.4: *Exemples de transitions attribuées pour les raies de type E de l'état $v_t = 1$.*

Annexe D

Fréquences observées et calculs préliminaires pour l'état fondamental de l'isomère *trans*-CH₃ONO

Dans cet appendice sont présentées les fréquences des raies de type *A* de l'état fondamental $v_t = 0$ (noté aussi $m = 0$) de l'isomère *trans*-CH₃ONO qui ont été ajustées avec le programme BELGI. Les fréquences des transitions de basses fréquences (8–50 GHz) sont tirées, soit de l'article [3] soit du spectre enregistré par le Dr Molendal, et sont introduites dans le programme BELGI avec un poids correspondant à une précision de 100 kHz. Entre 50 et 235 GHz les données proviennent du laboratoire PhLAM de Lille et ont été enregistrées par les Dr Margulès et Motiyenko. Elles sont implémentées dans le programme avec un poids correspondant à une précision de 30 kHz.

$J'_{K'_a, K'_c} P'$	$J''_{K''_a, K''_c} P''$	Observées	Calculées	Obs-Cal
1 _{0,1} +	0 _{0,0} +	9614,92	9614,915	0,005
2 _{0,2} +	1 _{0,1} +	19227,95	19227,931	0,019
3 _{0,3} +	2 _{0,2} +	28873,15	28837,144	0,006
4 _{0,4} +	3 _{0,3} +	38440,66	38440,658	0,002
6 _{0,6} +	5 _{0,5} +	57623,017	57623,012	0,005
7 _{0,7} +	6 _{0,6} +	67198,094	67198,102	-0,008
8 _{0,8} +	7 _{0,7} +	76760,053	76760,016	0,037
9 _{0,9} +	8 _{0,8} +	86306,977	86306,979	-0,002
10 _{0,10} +	9 _{0,9} +	95837,287	95837,299	-0,012
16 _{0,16} +	15 _{0,15} +	152594,517	152594,528	-0,011
17 _{0,17} +	16 _{0,16} +	161975,750	161975,744	0,006
18 _{0,18} +	17 _{0,17} +	171334,320	171334,307	0,013
19 _{0,19} +	18 _{0,18} +	180670,944	180670,921	0,023
20 _{0,20} +	19 _{0,19} +	189986,625	189986,640	-0,015
3 _{1,3} +	2 _{1,2} +	28298,93	28298,881	0,049
4 _{1,4} +	3 _{1,3} +	37729,55	37729,552	-0,002
5 _{1,5} +	4 _{1,4} +	47158,20	47158,278	-0,078
6 _{1,6} +	5 _{1,5} +	56584,604	56584,595	0,009
7 _{1,7} +	6 _{1,6} +	66008,023	66008,050	-0,027
8 _{1,8} +	7 _{1,7} +	75428,202	75428,212	-0,010
9 _{1,9} +	8 _{1,8} +	84844,757	84844,667	-0,090
10 _{1,10} +	9 _{1,9} +	94256,983	94257,021	-0,038
11 _{1,11} +	10 _{1,10} +	103664,907	103664,909	-0,002
16 _{1,16} +	15 _{1,15} +	150626,444	150626,460	-0,016
17 _{1,17} +	16 _{1,16} +	160001,454	160001,455	-0,001
18 _{1,18} +	17 _{1,17} +	169370,250	169370,255	-0,005
19 _{1,19} +	18 _{1,18} +	178732,740	178732,748	-0,008
20 _{1,20} +	19 _{1,19} +	188088,859	188088,857	0,002
21 _{1,21} +	20 _{1,20} +	197438,534	197438,537	-0,003
3 _{1,2} -	2 _{1,1} -	29378,99	29378,972	0,018
4 _{1,3} -	3 _{1,2} -	39169,57	39169,554	0,016
5 _{1,4} -	4 _{1,3} -	48958,34	48958,052	0,288
6 _{1,5} -	5 _{1,4} -	58743,912	58743,922	-0,010
7 _{1,6} -	6 _{1,5} -	68526,618	68526,605	0,013
8 _{1,7} -	7 _{1,6} -	78305,571	78305,520	0,051
9 _{1,8} -	8 _{1,7} -	88080,037	88080,067	-0,030
10 _{1,9} -	9 _{1,8} -	97849,621	97849,617	0,004
16 _{1,15} -	15 _{1,14} -	156322,710	156322,734	-0,024
17 _{1,16} -	16 _{1,15} -	166036,830	166036,851	-0,021
18 _{1,17} -	17 _{1,16} -	175739,592	175739,617	-0,025
19 _{1,18} -	18 _{1,17} -	185430,019	185430,030	-0,011
20 _{1,19} -	19 _{1,18} -	195107,030	195107,037	-0,007
21 _{1,20} -	20 _{1,19} -	204769,540	204769,535	0,005
22 _{1,21} -	21 _{1,20} -	214416,400	214416,377	0,023
23 _{1,22} -	22 _{1,21} -	224046,397	224046,376	0,021
24 _{1,23} -	23 _{1,22} -	233658,362	233658,316	0,046

$J'_{K'_a, K'_c} P'$	$J''_{K''_a, K''_c} P''$	Observées	Calculées	Obs-Cal
3 _{2,1} +	2 _{2,0} +	28831,79	28831,933	-0,143
4 _{2,2} +	3 _{2,1} +	38449,44	38449,615	-0,175
6 _{2,4} +	5 _{2,3} +	57704,521	57704,550	-0,029
7 _{2,5} +	6 _{2,4} +	67344,745	67344,765	-0,020
8 _{2,6} +	7 _{2,5} +	76995,385	76995,406	-0,021
9 _{2,7} +	8 _{2,6} +	86657,797	86657,848	-0,051
10 _{2,8} +	9 _{2,7} +	96333,413	96333,388	0,025
16 _{2,14} +	15 _{2,13} +	154714,260	154714,230	-0,030
17 _{2,15} +	16 _{2,14} +	164502,660	164502,652	0,008
18 _{2,16} +	17 _{2,15} +	174306,880	174306,860	0,020
19 _{2,17} +	18 _{2,16} +	184125,720	184125,705	0,015
20 _{2,18} +	19 _{2,17} +	193957,688	193957,673	0,015
21 _{2,19} +	20 _{2,18} +	203800,976	203800,921	0,055
22 _{2,20} +	21 _{2,19} +	213653,288	213653,325	-0,037
23 _{2,21} +	22 _{2,20} +	223512,499	223512,548	-0,049
3 _{2,2} -	2 _{2,1} -	28824,65	28824,531	0,119
4 _{2,3} -	3 _{2,2} -	38431,31	38431,110	0,200
6 _{2,5} -	5 _{2,4} -	57639,781	57639,815	-0,034
7 _{2,6} -	6 _{2,5} -	67241,234	67241,254	-0,020
8 _{2,7} -	7 _{2,6} -	76840,178	76840,294	-0,116
9 _{2,8} -	8 _{2,7} -	86436,638	86436,590	0,048
10 _{2,9} -	9 _{2,8} -	96029,810	96029,798	0,012
16 _{2,15} -	15 _{2,14} -	153505,005	153504,999	0,006
17 _{2,16} -	16 _{2,15} -	163067,010	163067,008	0,002
18 _{2,17} -	17 _{2,16} -	172623,230	172623,208	0,022
19 _{2,18} -	18 _{2,17} -	182173,290	182173,270	0,020
20 _{2,19} -	19 _{2,18} -	191716,895	191716,867	0,028
21 _{2,20} -	20 _{2,19} -	201253,702	201253,682	0,020
22 _{2,21} -	21 _{2,20} -	210783,404	210783,402	0,002
23 _{2,22} -	22 _{2,21} -	220305,747	220305,723	0,024
24 _{2,23} -	23 _{2,22} -	229820,276	229820,351	-0,075

TABLE D.1: *Transitions de l'état fondamental $v_t = 0$ de l'isomère trans-CH₃ONO attribuées et ajustées avec le programme BELGI. Toutes les valeurs sont en MHz.*

Annexe E

Figures des résidus en fonction du nombre quantique J

Dans cet appendice, les figures des résidus en fonction du nombre quantique J des différents ajustements réalisés pour l'isomère *cis*-CH₃ONO sont regroupées.

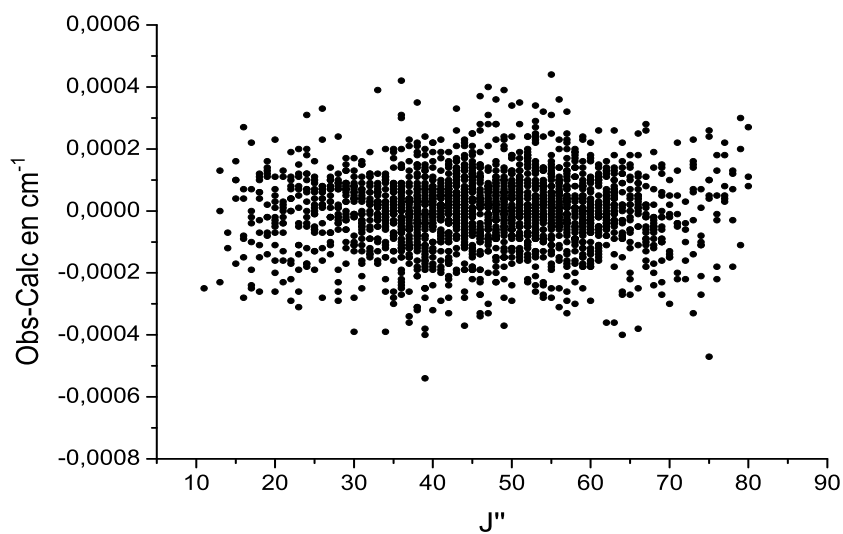


FIGURE E.1: Résidus en fonction du nombre quantique J'' obtenus lors de l'ajustement avec un hamiltonien de type Watson des raies du spectre infrarouge lointain.

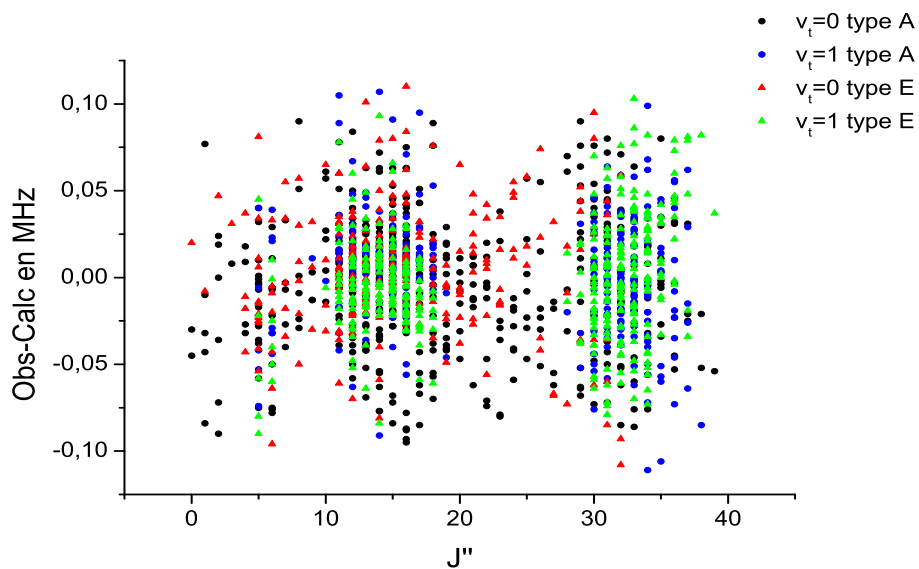


FIGURE E.2: Résidus en fonction du nombre quantique J'' obtenus lors de l'ajustement global avec le programme BELGI des raies du spectre micro-onde.

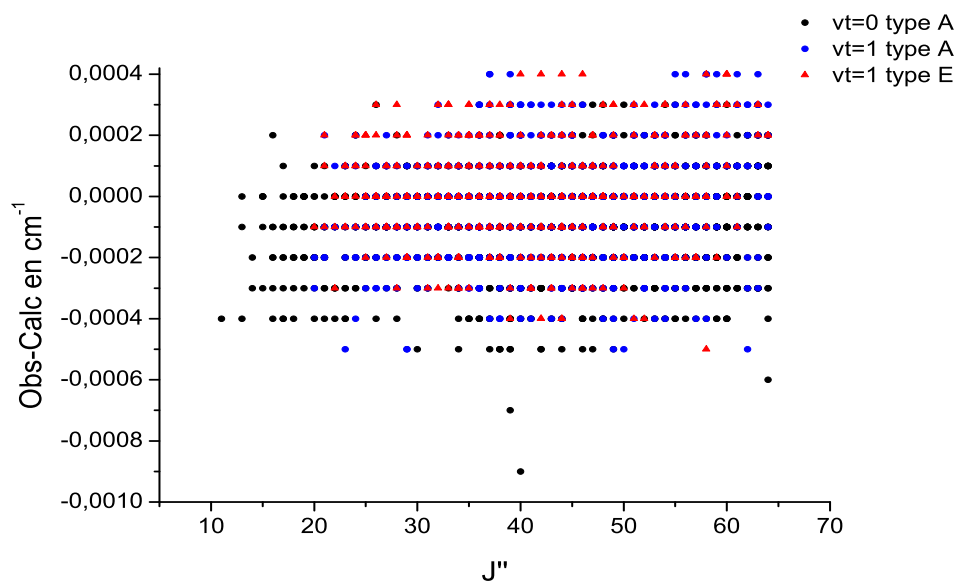


FIGURE E.3: Résidus en fonction du nombre quantique J'' obtenus lors de l'ajustement global avec le programme BELGI des raies du spectre infrarouge lointain.

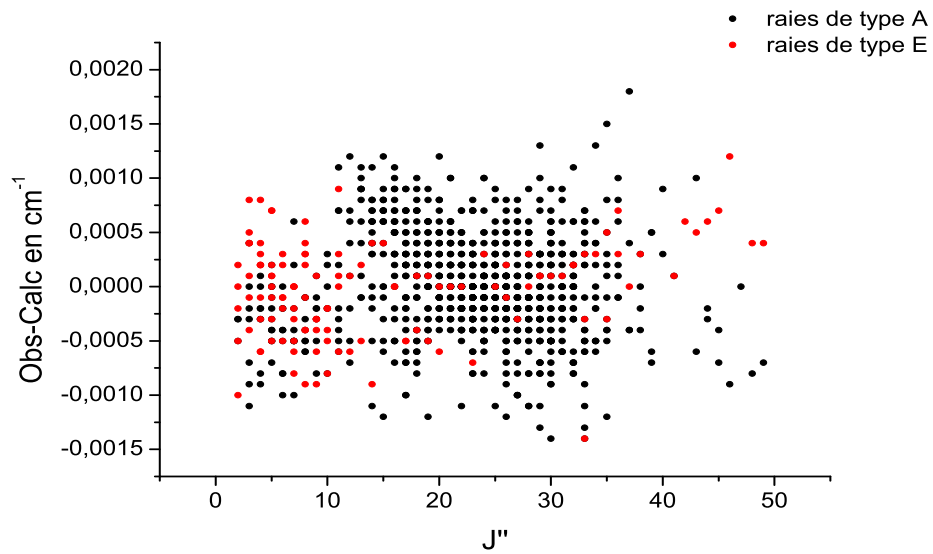


FIGURE E.4: Résidus en fonction du nombre quantique J'' obtenus lors de l'ajustement avec le programme BELGI des raies du spectre de la bande ν_8 .

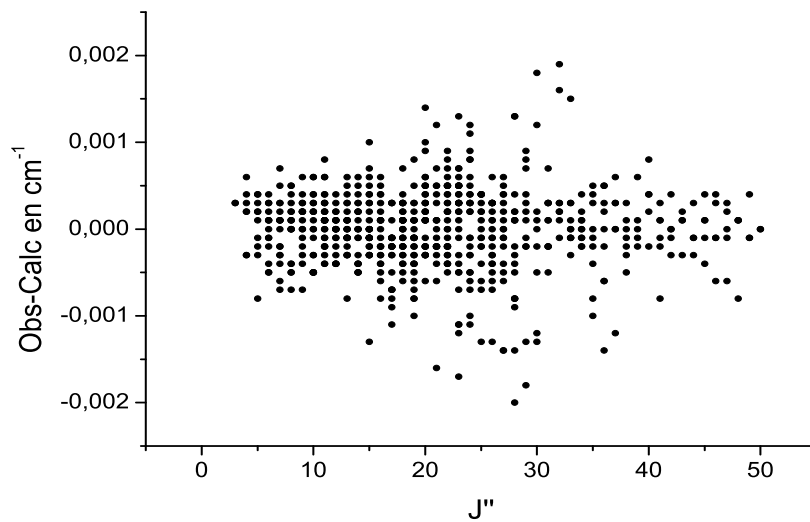


FIGURE E.5: Résidus en fonction du nombre quantique J'' obtenus lors de l'ajustement avec le programme BELGI des raies du spectre de la bande ν_9 .

Bibliographie

- [1] T.-K. Ha, R. Meyer, N. Ghosh, A. Bauder, and Hs.H. Günthard, «Structural relaxation upon internal rotation in *cis*-methyl nitrite, CH₃ONO*», *Chem. Phys. Letters* **81**, 610–614 (1981). [cité p. 4]
- [2] P.N. Ghosh, A. Bauber, and Hs.H. G n্থard, «Microwave Spectra of Ground and Excited Vibrational States of *Cis*-Methyl Nitrite, CH₃ONO», *Chem. Phys* **53**, 39–50 (1980). [cité p. 5, 16, 19, 20, 106, 107, 108, 111, 113, 114, 115, 116, 118, 120, 135]
- [3] P.H. Turner, M.J. Corkill, and A.P. Cox, «Microwave Spectra and Structure of *cis*- and *trans*-Methyl Nitrite. Methyl Barrier in *trans*-Methyl Nitrite», *J. Phys. Chem.* **83**, 1473–1482 (1979). [cité p. 5, 19, 20, 122, 124, 161]
- [4] F.C. Cordell, J.E. Boggs, and A. Skancke, «The barriers to methyl group rotation in *s-cis*- and *s-trans*-methyl nitrite», *J. Mol. Struct.* **64**, 57–65 (1980). [cité p. 5]
- [5] J.B.P. da Silva, N.B. da Costa, M.N. Ramos, and R. Fausto, «Vibrational spectra and structure of the *cis* and *trans* conformers of methyl nitrite : an *ab initio* MO study», *J. Mol. Struct.* **375**, 153–180 (1996). [cité p. 5, 16, 51]
- [6] M. Carvajal, F. Willaert, J. Demaison, and I. Kleiner, «Reinvestigation of the ground and first torsional state of methylformate», *J. Mol. Spectros.* **246**, 158–166 (2007). [cité p. 6, 55]
- [7] M.T. Muckle, J.L. Neill, D.P. Zaleski, B.H. Pate, M.C. McCarthy, S. Spezzano, V. Lattanzi, and A.J. Remijan, *64th Symposium on Molecular Spectroscopy Columbus, USA*, 2010. [cité p. 6, 19]
- [8] A.C. Fantoni, W. Caminati, H. Hartwig, and W. Stahl, «The very low methyl group V₃ barrier of *cis* *N*-methylformamide : A-E doubling from the free jet rotational spectrum», *J. Mol. Struct.* **612**, 305–307 (2002). [cité p. 6, 7]
- [9] Y. Kawashima, T. Usami, R.D. Suenram, G.Y. Golubiatnikov, and E. Hirota, «Dynamical structure of peptide molecules : Fourier transform microwave spectroscopy and *ab initio* calculations of *N*-methylformamide», *J. Mol. Spectrosc.* **263**, 11–20 (2010). [cité p. 6]
- [10] D. Perner and U. Platt, «Detection of nitrous acid in the atmosphere by differential optical absorption», *Geophys. Res. Lett.* **6**, 917–920 (1979). [cité p. 9]

- [11] U. Platt, D. Perner, G.W. Harris, A.M. Winer, and J.N. Pitts, «Observation of nitrous acid in an urban atmosphere by differential optical absorption», *Nature* **285**, 312–314 (1980). [cité p. 9]
- [12] P.O. Wennberg and D. Dabdub, «Rethinking Ozone Production», *Science* **319**, 1624–1625 (2008). [cité p. 9, 10]
- [13] Z. Vecera and P.K. Dasgupta, «Measurement of Atmospheric Nitric and Nitrous Acids with a Wet Effluent Diffusion Denuder and Low-Pressure Ion Chromatography–Postcolumn Reaction Detection», *An. Chem.* **63**, 2210–2216 (1991). [cité p. 10]
- [14] B. Alicke, U. Platt, and J. Stutz, «Impact of nitrous acid photolysis on the total hydroxyl radical budget during the Limitation of Oxidant Production study in Milan», *J. Geophys. Res. D* **107**, article number–8196 (2002). [cité p. 10]
- [15] B. Alicke, A. Geyer, A. Hofzumahaus, F. Holland, S. Konrad, H.W. Pätz, J. Schäfer, J. Stutz, A. Volz-Thomas, and U. Platt, «OH formation by HONO photolysis during the BERLIOZ experiment», *J. Geophys. Res. D* **108**, article number–8247 (2003). [cité p. 10]
- [16] G.W. Harris, W.P.L. Carter, A.M. Winer, J.N. Pitts, U. Platt, and D. Perner, «Observations of Nitrous Acid in the Los Angeles Atmosphere and Implications for Predictions of Ozone-Precursor Relationships», *Environ. Sci. & Tech.* **16**, 414–419 (1982). [cité p. 10, 12]
- [17] T. Gherman, D.S. Venables, S. Vaughan, J. Orphal, and A.A. Ruth, «Incoherent Broadband Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy in the near-Ultraviolet : Application to HONO and NO₂», *Env. Sci. & Tech.* **42**, 890–895 (2008). [cité p. 11]
- [18] N. Takenaka, H. Terada, Y. Oro, M. Hiroi, H. Yoshikawa, K. Okitsu, and H. Bando, «A new method for the measurement of trace amounts of HONO in the atmosphere using an air-dragged aqua-membrane-type denuder and fluorescence detection», *Analyst* **129**, 1130–1136 (2004). [cité p. 11]
- [19] J. Kleffmann, J.C. Lörzer, P. Wiesen, C. Kern, S. Trick, R. Volkaner, M. Rodenas, and K. Wirtz, «Intercomparaison of the DOAS and LOPAP techniques for the detection of nitrous acid (HONO)», *Atmos. Environ.* **40**, 3640–3652 (2006). [cité p. 11]
- [20] C.L. Schiller, S. Locquiao, T.J. Johnson, and G.W. Harris, «Atmospheric Measurements of HONO by Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy», *J. Atmos. Chem.* **40**, 275–293 (2001). [cité p. 11]
- [21] P. Coheur, C. Lieven, Y. Rhoni, A. Razavi, D. Hurtmans, C. Clerbaux, M. George, and S. Turquety, *Observation of fire emission products and chemistry with IASI, Eumetsat Conference*, 2010. [cité p. 11, 125]
- [22] G. Sarwar, S.J. Roselle, R. Mathur, W. Appel, R. L. Dennis, and B. Vogel, «A comparison of CMAQ HONO predictions with observations from the Northeast Oxidant and Particle Study», *Atmos. Environ.* **42**, 5760–5770 (2008). [cité p. 12, 13, 14]
- [23] R.M. Harrison, J.D. Peak, and G.M. Collins, «Tropospheric cycle of nitrous acid», *J. Geophys. Res. D* **101**, 14429–14439 (1996). [cité p. 12]

- [24] J.G. Calvert, G. Yarwood, and A.M. Dunker, «An evaluation of the mechanism of nitrous-acid formation in the urban atmosphere», *Chem. Res. Interim.* **20**, 463–502 (1994). [cité p. 12]
- [25] B. Vogel, H. Vogel, J. Kleffmann, and R. Kurtenbach, «Measured and simulated vertical profiles of nitrous acid - Part II. Model simulations and indications for a photolytic source», *Atmos. Environ* **37**, 2957–2966 (2003). [cité p. 12]
- [26] N.A. Saliba, M. Mochida, and B.J. Finlayson-Pitts, «Laboratory Studies of Sources of HONO in Polluted Urban Atmospheres», *Geophys. Res. Lett.* **27**, 3229–3232 (2000). [cité p. 12]
- [27] M. Kalberer, M. Ammann, F. Arens, H.W. Gaggler, and U. Baltensperger, «Heterogeneous formation of nitrous acid (HONO) on soot aerosol particles», *J. Geophys. Res. D* **104**, 13825–13832 (1999). [cité p. 12]
- [28] J.N. Pitts, H.W. Biermann, A.M. Winer, and E.C. Taulon, «Spectroscopic identification and measurement of gaseous nitrous-acid in dilute auto exhaust», *Atmos. Environ.* **18**, 847–854 (1984). [cité p. 12]
- [29] L. Gutzwiller, F. Arens, U. Baltensperger, H.W. Gaggler, and M. Ammann, «Significance of Semivolatile Diesel Exhaust Organics for Secondary HONO Formation», *Env. Sci. & Tech.* **36**, 677–682 (2002). [cité p. 12]
- [30] P. Wiesen, J. Kleffmann, R. Kurtenbach, and K.H. Becker, «Mechanistic Study of the Heterogeneous Conversion of NO₂ into HONO and N₂O on Acid Surfaces», *Far. Dis.* **100**, 121–127 (1995). [cité p. 12]
- [31] I. Bejan, Y. Abd El Aal, I. Barnes, T. Benter, B. Bohn, P. Wiesen, and J. Kleffmann, «The photolysis of *ortho*-nitrophenols : a new gas phase source of HONO», *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 2028–2035 (2006). [cité p. 12]
- [32] K. Stemmler, M. Ammann, C. Donders, J. Kleffmann, and C. George, «Photosensitized reduction of nitrogen dioxide on humic acid as a source of nitrous acid», *Nature* **440**, 195–198 (2006). [cité p. 12]
- [33] S. Li, J. Matthews, and A. Sinha, «Atmospheric Hydroxyl Radical Production from Electronically Excited NO₂ and H₂O», *Science* **319**, 1657–1660 (2008). [cité p. 12]
- [34] X. Zhou, H. Gao, Y. He, G. Huang, S.B. Bertman, K. Civerolo, and J. Schwab, «Nitric acid photolysis on surfaces in low-NO_x environments : Significant atmospheric implications», *Geophys. Res. Lett.* **30**, ASC12-1–ASC12-4 (2003). [cité p. 13]
- [35] B. Aumont, F. Chervier, and S. Laval, «Contribution of HONO sources to the NO_x/HO_x/O₃ chemistry in the polluted boundary layer», *Atmos. Environ.* **37**, 487–498 (2003). [cité p. 13]
- [36] W.D. Taylor, T.D. Allston, M.J. Moscato, G.B. Fazekas, R. Kozlowski, and G.A. Takacs, «Atmospheric Photodissociation Lifetimes for Nitromethane, Methyl Nitrite, and Methyl Nitrate», *Int. J. Chem. Kinet.* **12**, 231–240 (1980). [cité p. 14]
- [37] M. Djehiche, A. Tomas, C. Fittschen, and P. Coddeville, «First Direct Detection of HONO in the Reaction of Methylnitrite (CH₃ONO) with OH Radicals», *Environ. Sci. Technol.* **45**, 608–614 (2011). [cité p. 14]

- [38] S.D. Brossard, P.G. Carrick, E.L. Chapell, S.C. Hulegaard, and P.C. Engelking, «The ${}^2A_1 - {}^2E$ electronic spectrum of methoxy, CH_3O : Vibrational progressions, and spin-orbit and Jahn-Teller couplings», *J. Chem. Phys.* **84**, 2459–2465 (1986). [cité p. 15]
- [39] R. Varma and R.F. Curl, «Study of $\text{N}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-HNO}_2$ Equilibrium by Intensity Measurements in Microwave Spectroscopy», *J. Phys. Chem.* **80**, 402–409 (1976). [cité p. 15, 87, 97, 98]
- [40] A. Bongartz, J. Kames, F. Welter, and U. Schurath, «Near-UV Absorption Cross Sections and Trans/Cis Equilibrium of Nitrous Acid», *J. Phys. Chem.* **95**, 1076–1082 (1991). [cité p. 15, 87, 97, 98]
- [41] F. Richter, M. Hochlaf, P. Rosmus, F. Gatti, and H.D. Meyer, «A study of the mode-selective *trans-cis* isomerization in HONO using *ab initio* methodology», *J. Phys. Chem.* **120**, 1306–1317 (2004). [cité p. 15, 88, 97, 98, 102]
- [42] W.D. Gwinn, R.J. Anderson, and D. Stelman, «Microwave Spectrum of Methyl Nitrite», *Bull. Am. Phys. Soc.* **13**, 831–& (1968). [cité p. 16, 19, 108]
- [43] B.J. van der Veken, R. Mass, G.A. Guirgis, H.D. Stidham, T.G. Sheehan, and J.R. Durig, «Infrared Spectrum, *ab Initio* Calculations, Barrier to Internal Rotation, and Structural Parameters for Methyl Nitrite», *J. Chem. Phys.* **94**, 4029–4039 (1990). [cité p. 16]
- [44] M. Bodenbinder, S.E. Ulic, and H. Willner, «A Gas-Phase and Matrix-Isoltion Study of the Equilibrium CH_3ONO (cis) \leftrightarrow CH_3ONO (trans) by FTIR Spectroscopy», *J. Phys. Chem.* **98**, 6441–6444 (1994). [cité p. 16]
- [45] A.P. McDonald and J.S. Shirk, «The infrared-laser photo-isomerization of HONO in solid N_2 and Ar», *J. Chem. Phys.* **77**, 2355–2364 (1982). [cité p. 16, 88]
- [46] L. Khriachtchev, J. Lundell, E. Isoniemi, and M. Räsänen, «HONO in solid Kr : Site-selective *trans-cis* isomerisation with narrow-band infrared radiation», *J. Chem. Phys.* **113**, 4265–4273 (2000). [cité p. 16, 88]
- [47] R. Schanz, V. Botan, and P. Hamm, «A femtosecond study of the infrared-driven *cis-trans* isomerization of nitrous acid (HONO)», *J. Chem. Phys.* **122**, 044509-1–044509-10 (2005). [cité p. 16, 88]
- [48] F. Richter, P. Rosmus, F. Gatti, and H.-D. Meyer, «Time-dependent wave packet study on *trans-cis* isomerization of HONO», *J. Chem. Phys.* **120**, 6072–6084 (2004). [cité p. 17]
- [49] D. Luckhaus, «Multi-arrangement quantum dynamics in 6D : *cis-trans* isomerization and 1,3-hydrogen transfer in HONO», *Chem. Phys.* **304**, 79–90 (2004). [cité p. 17, 97, 98]
- [50] A. Preiskorn and D.L. Thompson, «*Cis-trans* isomerization of methyl nitrite», *J. Chem. Phys.* **91**, 2299–2307 (1989). [cité p. 17]
- [51] D.J. Finnigan, H. Brittain, A.P. Cox, and J.G. Smith, «Centrifugal distortion in microwave-spectra of *cis-nitrous* and *trans-nitrous* acids. Determination of quadratic potential functions and average structures», *J. Chem. Soc. Far. Trans. II* **68**, 548–& (1972). [cité p. 17]

- [52] A.P. Cox, H. Brittain, and D.J. Finnigan, «Microwave Spectrum, Structure, Dipole Moment and Quadrupole Coupling Constants of *cis* and *trans* Nitrous Acids», *Trans. Faraday Soc.* **67**, 2179–2194 (1971). [cité p. 17]
- [53] M. Allegrini, J.W.C. Johns, A.R.W. McKeller, and P. Pinson, «Stark Spectroscopy with the CO Laser : The ν_2 Fundamental Bands of *trans*- and *cis*-Nitrous Acid, HNO₂, in the 6 μ m region», *J. Mol. Spectros.* **79**, 446–454 (1980). [cité p. 17, 18, 39, 88, 92, 93, 94, 96]
- [54] S.M. Holland, R.J. Stickland, M.N.R. Ashfold, D.A. Newnham, and I.M. Mills, «Vibrationally mediated photodissociation of nitrous-acid», *J. Chem. Soc. Far. Trans.* **87**, 3461–3471 (1991). [cité p. 17]
- [55] J.M. Guilmot, M. Godefroid, and M. Herman, «Rovibrational Parameters for *trans*-Nitrous Acid», *J. Mol. Spectros.* **160**, 387–400 (1993). [cité p. 17, 18, 96]
- [56] J.M. Guilmot, F. Mélen, and M. Herman, «Rovibrational Parameters for *cis*-Nitrous Acid», *J. Mol. Spectros.* **160**, 401–410 (1993). [cité p. 17, 18, 96]
- [57] G.E. McGraw, D.L. Bernitt, and I.C. Hisatsune, «Infrared Spectra of Isotopic Nitrous Acids», *J. Chem. Phys.* **45**, 1392–1399 (1966). [cité p. 18, 87, 88, 96, 97, 98]
- [58] C.M. Deeley and I.M. Mills, «Nitrous acid : vibrational frequency shifts due to ¹⁵N substitution, and the harmonic force field», *Mol. Phys.* **54**, 23–32 (1985). [cité p. 18]
- [59] C.M. Deeley and I.M. Mills, «The infrared vibration-rotation spectrum of *trans*-nitrous and *cis*-nitrous acid», *J. Mol. Struct.* **100**, 199–213 (1983). [cité p. 18, 96]
- [60] L.O. Halonen, C.M. Deeley, I.M. Mills, and V.-M. Horneman, «Vibration-rotation spectra of deuterated nitrous-acid, DONO», *Can. J. Phys.* **62**, 1300–1305 (1984). [cité p. 18]
- [61] A. Dehayem-Kamadjeu, O. Pirali, J. Orphal, I. Kleiner, and J.-M. Flaud, «The far-infrared rotational spectrum of nitrous acid (HONO) and its deuterated species (DONO) studied by high-resolution Fourier-transform spectroscopy», *J. Mol. Spectros.* **234**, 182–189 (2005). [cité p. 18, 89, 90, 91, 102]
- [62] A.G. Maki and R.L. Sams, «Diode laser spectra of *cis*-HONO near 850cm⁻¹ and *trans*-HONO near 1700cm⁻¹», *J. Mol. Struct.* **100**, 215–221 (1983). [cité p. 18]
- [63] A.G. Maki, «High-Resolution Measurements of the ν_2 Band of HNO₃ and the ν_3 Band of *trans*-HONO», *J. Mol. Spectros.* **127**, 104–111 (1988). [cité p. 18]
- [64] C.M. Deeley, I.M. Mills, L.O. Halonen, and J. Kauppinen, «Vibration-rotation spectra of nitrous-acid, HONO», *Can. J. Phys.* **63**, 962–965 (1985). [cité p. 18, 96]
- [65] I. Kleiner, J.M. Guilmot, M. Carleer, and M. Herman, «The ν_4 Fundamental Bands of *trans*- and *cis*-HNO₂», *J. Mol. Spectros.* **149**, 341–347 (1991). [cité p. 18]
- [66] A. Perrin, S. Miljanic, A. Dehayem-Kamadjeu, P. Chelin, J. Orphal, and J. Demaison, «The 14–22 μ m absorption spectrum of nitrous acid studied by high-resolution Fourier-transform spectroscopy : New analysis of the ν_5 and ν_6 interacting bands of *trans*-HONO and first analysis of the ν_6 band of *cis*-HONO», *J. Mol. Spectros.* **245**, 100–108 (2007). [cité p. 18, 96]

- [67] B.A. Keller, P. Felder, and J.R. Huber, «Photodissociation of methyl nitrite at 248 and 350 nm in a molecular beam», *Chem. Phys. Lett* **124**, 135–139 (1986). [cité p. 18]
- [68] P. Farmanara, V. Stert, and W. Radloff, «Ultrafast photodissociation of methyl nitrite excited to the S_2 state», *Chem. Phys. Lett* **303**, 521–525 (1999). [cité p. 18]
- [69] Xian fang Yue, Ju long Sun, Zhen feng Liu, Qiang Wei, and Ke li Han, «Photodissociation dynamics of the S_2 of CH_3ONO : LIF observation of nascent OH State distributions», *Chem. Phys. Lett* **426**, 57–60 (2006). [cité p. 18]
- [70] A. Untch, K. Weide, and R. Schinke, «3D wavepacket study of the photodissociation of $CH_3ONO(S_1)$ », *Chem. Phys. Lett* **180**, 265–270 (1991). [cité p. 18]
- [71] A. Untch, R. Schinke, R. Cotting, and J.R. Huber, «The vibrational predissociation of *cis*-methyl nitrite in the S_1 state : A comparison of exact quantum mechanical wave packet calculations with classical trajectory calculations and detailed experimental results», *J. Chem. Phys.* **99**, 9553–9566 (1993). [cité p. 18]
- [72] S.-Y. Yu, C.-G. Zhang, and M.-B. Huang, «Electronic states of the *cis* and *trans*- CH_3ONO molecules : a CASPT2 study», *Mol. Phys.* **105**, 2977–2986 (2007). [cité p. 18]
- [73] V.V. Ilyushin, E.A. Alekseev, S.F. Dyubko, I. Kleiner, and J.T. Hougen, «Ground and first excited torsional states of acetamide», *J. Mol. Spectrosc.* **227**, 115–139 (2004). [cité p. 19, 43, 55]
- [74] A.J. Shirar, D.S. Wilcox, K.M. Hotopp, G.L. Storck, I. Kleiner, and B.C. Dian, «Impact of Molecular Conformation on Barriers to Internal Methyl Rotation : The Rotational Spectrum of *m*-Methylbenzaldehyde», *J. Phys. Chem.A* **114**, 12187–12194 (2010). [cité p. 19]
- [75] P.N. Ghosh, R. Gunde, and Hs.H. Günthard, «Far i.r. absorption spectrum of methyl nitrite», *Spectrochim. Acta.* **38A**, 9–18 (1982). [cité p. 19, 122]
- [76] P. Klabo e, D. Jones, and E.R. Lippincott, «The infrared spectra and the rotational isomerism of methyl and ethyl nitrite», *Spectrochim. Acta.* **23A**, 2957–2971 (1967). [cité p. 19]
- [77] F.L. Rook and M.E. Jacox, «The Vibrational Spectra of Methyl and Methyl- d_3 Nitrite», *J. Mol. Spectrosc.* **93**, 101–116 (1982). [cité p. 19]
- [78] P.N. Ghosh and Hs.H. Günthard, «*Cis* and *trans* methyl nitrite : gas phase i.r. spectra, band envelope analysis, hot band progressions assignments», *Spectrochim. Acta.* **37A**, 347–363 (1981). [cité p. 19, 20, 111, 113, 129, 133]
- [79] L.M. Goss, C.D. Mortensen, and T.A. Blake, «Rotationally resolved spectroscopy of the ν_8 band of *cis*-methyl nitrite», *J. Mol. Spectrosc.* **225**, 182–188 (2004). [cité p. 20, 114, 118, 120, 125, 127, 129, 130, 132, 136, 142]
- [80] R. Born and R. Oppenheimer, «Zur Quantentheorie der Molekeln», *Ann. der Phys.* **389**, 457–484 (1927). [cité p. 22]
- [81] C. Eckart, «Some Studies Concerning Rotating Axes and Polyatomic Molecules», *Phys. Rev* **47**, 552–558 (1935). [cité p. 23]

- [82] E.B. Wilson Jr., J.C. Decius, and P.C. Cross, *Molecular vibrations : The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra* (Dover, 1980). [cité p. 24]
- [83] B.T. Darling and D.M. Dennison, «The Water Vapor Molecule», *Phys. Rev.* **57**, 128–139 (1940). [cité p. 25]
- [84] J.K.G. Watson, «Simplification of the molecular vibration-rotation hamiltonian», *Mol. Phys.* **15**, 479–490 (1968). [cité p. 26]
- [85] M.R. Aliev and J.K.G. Watson, «Calculated Sextic Centrifugal Distortion Constants of Polyatomic Molecules», *J. Mol. Spectrosc.* **61**, 29–52 (1976). [cité p. 27]
- [86] J.K.G. Watson, *Vibrational Spectra and Structure* (J.M. Durig, Ed. Elsevier Amsterdam, 1977). [cité p. 27, 30, 32]
- [87] G. Amat, H.H. Nielsen, and G. Tarrago, *Rotation-Vibration of Polyatomic Molecules* (Dekker, New York, 1971). [cité p. 28]
- [88] P.R. Bunker, *Molecular Symmetry and Spectroscopy* (Academic Press, New York, 1979). [cité p. 28, 46, 70, 71]
- [89] W.H. Shaffer and J.D. Louck, «Operational Procedure for the Determination of the Matrix Elements of the Direction Cosines for a Rigid Symmetrical Rotator», *J. Mol. Spectrosc.* **3**, 123–131 (1959). [cité p. 29]
- [90] P.R. Bunker and P. Jensen, *Molecular Symmetry and Spectroscopy* (Second Edition, NRC Research Press, Ottawa, 1998). [cité p. 29]
- [91] P.F. Bernath, *Spectra of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1995). [cité p. 31]
- [92] S.C. Wang, «On the Asymmetrical Top in Quantum Mechanics», *Phy. Rev.* **34**, 243–252 (1929). [cité p. 34]
- [93] G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules* (D. Van Nostrand Company, New York, 1950). [cité p. 38]
- [94] C. Camy-Peyret and J.-M. Flaud, «Vibration-rotation dipole moment operator for asymmetric rotors», *K.N. Rao (Ed.), Molecular Spectroscopy : Modern Research, Academic Press, New York* **3**, 69–110 (1985). [cité p. 39, 83, 93]
- [95] J.L. Alonso, A. Lesarri, J.C. López, S. Blanco, I. Kleiner, and J. Demaison, «Rotational spectrum, internal rotation barrier and structure of 3,3,3-trifluoropropene», *Mol. Phys.* **91**, 731–750 (1997). [cité p. 43]
- [96] I. Kleiner, J.T. Hougen, R.D. Suenram, and F.J. Lovas, «Ground and First Torsional States of Acetaldehyde», *J. Mol. Spectrosc.* **153**, 578–586 (1992). [cité p. 43, 55]
- [97] L.-H. Xu, J. Fisher, R.M. Lees, H.Y. Shi, J.T. Hougen, J.C. Pearson, B.J. Drouin, G.A. Blake, and R. Braakman, «Torsion-rotation global analysis of the first three torsional states ($\nu_t = 0, 1, 2$) and terahertz database for methanol», *J. Mol. Spectros.* **251**, 305–313 (2008). [cité p. 43, 113]
- [98] V.V. Ilyushin, E.A. Alekseev, S.F. Dyubko, and I. Kleiner, «The second torsional state of acetic acid», *J. Mol. Spectros.* **220**, 170–186 (2003). [cité p. 43, 55]

- [99] C.C. Lin and J.D. Swalen, «Internal Rotation and Microwave Spectroscopy», *Rev. Mod. Phys.* **31**, 841–892 (1959). [cité p. 44, 46, 54, 58, 61, 66, 73, 74]
- [100] H.C. Longuet-Higgins, «The symmetry groups of non-rigid molecules», *Mol. Phys.* **6**, 445–460 (1963). [cité p. 46, 69, 70]
- [101] I. Kleiner, «Dynamics of one-dimensional large amplitude motions : molecular Hamiltonians», *J. Chim. Phys.* **95**, 1831–1875 (1998). [cité p. 46]
- [102] J.T. Hougen, P.R. Bunker, and J.W.C. Jonhs, «The Vibration-Rotation Problem in Triatomic Molecules Allowing for a Large-Amplitude Bending Vibration», *J. Mol. Spectrosc.* **34**, 136–172 (1970). [cité p. 47]
- [103] G. Dellepiane, M. Gussoni, and J.T. Hougen, «Hamiltonian, Symmetry Group, and Vibrational Coordinates for the Nonrigid Molecule $CXY_2-C\equiv C-CXY_2$ », *J. Mol. Spectrosc.* **47**, 515–530 (1973). [cité p. 47, 49]
- [104] H.W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra* (John Wiley & Sons, New York, 1975). [cité p. 49]
- [105] B. Kirtman, «Interactions between Ordinary Vibrations and Hindered Internal Rotation. I. Rotational Energie», *J. Chem. Phys.* **37**, 2516–2539 (1962). [cité p. 53]
- [106] I. Kleiner, «Asymmetric-top molecules containing one methyl-like internal rotor : Methods and codes for fitting and predicting spectra», *J. Mol. Spectrosc.* **260**, 1–18 (2010). [cité p. 54, 55, 57, 84]
- [107] D.F. Plusquellic, R.D. Suenram, B. Mat e, J.O. Jensen, and A.C. Samuels, «The conformational structures and dipole moments of ethyl sulfide in the gas phase», *J. Chem. Phys.* **115**, 3057–3067 (2001). [cité p. 55, 57]
- [108] R.J. Lavrich, D.F. Plusquellic, R.D. Suenram, G.T. Fraser, A.R. Hight Walker, and M.J. Tubergen, «Experimental studies of peptide bonds : Identification of the C_7^{eq} conformation of the alanine dipeptide analog N-acetyl-alanine N'-methylamide from torsion-rotation interactions», *J. Chem. Phys.* **118**, 1253–1265 (2003). [cité p. 55, 60]
- [109] D.F. Plusquellic, I. Kleiner, J. Demaison R.D. Suenram, J. Lavrich, F.J. Lovas, G.T. Fraser, and V.V. Ilyushin, «The microwave spectrum of a two-top peptide mimetic : The N-acetyl alanine methyl ester molecule», *J. Chem. Phys.* **125**, 104312-1–104312-13 (2006). [cité p. 55]
- [110] H.M. Pickett, «The Fitting and Prediction of Vibration-Rotation Spectra with Spin Interactions», *J. Mol. Spectrosc.* **148**, 371–377 (1991). [cité p. 55, 57]
- [111] J.T. Hougen, I. Kleiner, and M. Godefroid, «Selection Rules and Intensity Calculations for a Cs Asymmetric Top Molecule Containing a Methyl Group Internal Rotor», *J. Mol. Spectrosc.* **163**, 559–586 (1994). [cité p. 55, 57, 58, 61, 62, 68, 72, 74, 76, 78]
- [112] P. Groner, «Effective rotational Hamiltonian for molecules with two periodic large-amplitude motions», *J. Chem. Phys.* **107**, 4483–4498 (1997). [cité p. 56, 57]
- [113] P. Groner, S. Albert, E. Herbst, and F.C. De Lucia, «Dimethyl ether : Laboratory assignments and predictions through 600 GHz», *Astrophys. J.* **500**, 1059–1063 (1998). [cité p. 56]

- [114] P. Groner, S. Albert, E. Herbst, F.C. De Lucia, F.J. Lovas, B.J. Drouin, and J.C. Pearson, «Acetone : Laboratory assignments and predictions through 620 GHz for the vibrational-torsional ground state», *Astrophys. J. Sup. Ser.* **142**, 145–151 (2002). [cité p. 56]
- [115] Z. Kisiel, L. Pszczolkowski, E. Bialkowska-Jaworska, and S.B. Charnley, «The millimeter wave rotational spectrum of pyruvic acid», *J. Mol. Spectrosc.* **241**, 220–229 (2007). [cité p. 56]
- [116] P. Groner, M. Winnewisser, I.R. Medvedev, F.C. De Lucia, E. Herbst, and K.V.L.N. Sastry, «The millimeter- and submillimeter-wave spectrum of methyl carbamate», *Astrophys. J. Sup. Ser.* **169**, 28–36 (2007). [cité p. 56]
- [117] R.C. Woods, «A General Program for the Calculation of Internal Rotation Splittings in Microwave Spectroscopy», *J. Mol. Spectrosc.* **21**, 4–24 (1966). [cité p. 56]
- [118] R.C. Woods, «A General Program for the Calculation of Internal Rotation Splittings in Microwave Spectroscopy, Part II. The n-Top Problem», *J. Mol. Spectrosc.* **22**, 49–59 (1967). [cité p. 56]
- [119] B.P. van Eijck, J. van Opheusden, M.M.M. van Schaik, and E. van Zoeren, «Acetic Acid : Microwave Spectra, Internal Rotation and Substitution Structure», *J. Mol. Spectrosc.* **86**, 465–479 (1981). [cité p. 56]
- [120] J.M. Vacherand, B.P. van Eijck, J. Burie, and J. Demaison, «The Rotational Spectrum of Acetone : Internal Rotation and Centrifugal Distorsion Analysis», *J. Mol. Spectrosc.* **118**, 355–362 (1986). [cité p. 56]
- [121] H. Maes, G. Wlodarczak, D. Boucher, and J. Demaison, «The millimeter-wave and submillimeter-wave spectra of acetaldehyde. Centrifugal-distorsion and internal-rotation analysis», *Z. Naturforsch.* **42a**, 97–102 (1987). [cité p. 56]
- [122] K.P.R. Nair, J. Demaison G. Wlodarczak, and I. Merke, «Millimeterwave rotational spectrum and internal rotation in *o*-chlorotoluene», *J. Mol. Spectrosc.* **237**, 137–142 (2006). [cité p. 56]
- [123] H. Hartwig and H. Dreizler, «The microwave spectrum of trans-2,3-dimethyloxirane in torsional excited states», *Z. Naturforsch.* **51a**, 923–932 (1996). [cité p. 56, 57, 83]
- [124] F.J. Lorenzo, J.C. Lopez, J.L. Alonso, and H. Dreizler, «Rotational spectra, internal rotation analysis, dipole moment and structure of methylthiirane», *J. Soc. Chem. Faraday Trans.* **93**, 1863–1868 (1997). [cité p. 56]
- [125] J.Z. Gillies, C.W. Gillies, J.-U. Grabow, H. Hartwig, and E. Block, «Microwave investigation of (Z)- and (E)-ethanethial S-oxide», *J. Phys. Chem.* **100**, 18708–18717 (1996). [cité p. 56]
- [126] A.C. Fantoni, W. Caminati, H. Hartwig, and W. Stahl, «The Rotational Spectrum of Acetone : Internal Rotation and Centrifugal Distorsion Analysis», *J. Mol. Struct.* **612**, 305–307 (2002). [cité p. 56]
- [127] V.V. Ilyushin, Z. Kisiel, L. Pszczolkowski, H. Mäder, and J.T. Hougen, «A new torsion-rotation fitting program for molecules with a sixfold barrier : Application to

- the microwave spectrum of toluene», *J. Mol. Spectrosc.* **259**, 26–38 (2010). [cité p. 57, 64]
- [128] D.R. Herschbach, «Calculation of Energy Levels for Internal Torsion and Over-All Rotation. III», *J. Chem. Phys.* **31**, 91–108 (1959). [cité p. 59, 60]
- [129] J. Demaison, L. Margul  s, I. Kleiner, and A.G. Cs  sz  r, «Equilibrium structure in the presence of internal rotation : A case study of *cis*-methyl formate», *J. Mol. Spectrosc.* **259**, 70–79 (2010). [cité p. 61, 119]
- [130] E.P. Wigner, *Group theory* (Academic Press, New York, 1955). [cité p. 61]
- [131] D.G. Burkhard and D.M. Dennison, «The Molecular Structure of Methyl Alcohol», *Phys. Rev.* **84**, 408–417 (1951). [cité p. 61, 66]
- [132] E.V. Ivash and D.M. Dennison, «The methyl Alcohol Molecule and its Microwave Spectrum», *J. Chem. Phys.* **21**, 1804–1816 (1953). [cité p. 61, 66]
- [133] K.T. Hecht and D.M. Dennison, «Hindered Rotation in Molecules with Relatively High Potential Barriers», *J. Chem. Phys.* **26**, 31–47 (1957). [cité p. 61, 66]
- [134] K.T. Hecht and D.M. Dennison, «Vibration-Hindered Rotation Interactions in Methyl Alcohol-J=0-1 Transition», *J. Chem. Phys.* **26**, 48–69 (1957). [cité p. 61, 66]
- [135] W. liang, J.G. Baker, E. Herbst, R.A. Booker, and F.C. De Lucia, «The Millimeter-Wave Spectrum of Acetaldehyde in its Two Lowest Torsional States», *J. Mol. Spectrosc.* **120**, 298–310 (1986). [cité p. 64]
- [136] E. Herbst, J.K. Messer, and F.C. De Lucia, «A New Analysis and Additional Measurements of the Millimeter and Submillimeter Spectrum of Methanol», *J. Mol. Spectrosc.* **108**, 42–57 (1984). [cité p. 64, 73, 84]
- [137] F.C. De Lucia, E. Herbst, T. Anderson, and P. Helminger, «The Analysis of the Rotational Spectrum of Methanol to Microwave Accuracy», *J. Mol. Spectrosc.* **134**, 395–411 (1989). [cité p. 64]
- [138] K.V.L.N. Sastry, E. Herbst, R.A. Booker, and F.C. De Lucia, «The Millimeter-Wave Spectrum of Methyl Mercaptan», *J. Mol. Spectrosc.* **116**, 120–135 (1986). [cité p. 64]
- [139] K. Nakagawa, S. Tsunekawa, and T. Kojima, «Effective Torsion-Rotation Hamiltonian for Methanol-Type Molecules», *J. Mol. Spectrosc.* **126**, 329–340 (1987). [cité p. 64]
- [140] A. Yamaguchi, S. Hagiwara, H. Odashima, K. Takagi, and S. Tsunekawa, «The Microwave Spectrum of Acetamide (CH₃CONH₂) in the Frequency Range from 12 to 200 GHz», *J. Mol. Spectrosc.* **215**, 144–154 (2002). [cité p. 64]
- [141] J.T. Hougen and B.M. DeKoven, «The Application of Extended Permutation-Inversion Groups to Internal Rotation of a Symmetric Rotor Top in a Symmetric or Asymmetric Rotor Molecule», *Mol. Phys.* **6**, 445–460 (1963). [cité p. 74]
- [142] M. Tudorie, T.R. Huet, L. Margul  s, M. Goubet, O. Pirali, P. Roy, V.V. Ilyushin, and I. Kleiner, *64th Symposium on Molecular Spectroscopy Columbus, USA*, 2010. [cité p. 77]

- [143] V.V. Ilyushin, I. Kleiner, and F.J. Lovas, «Microwave Spectra of Molecule of Astrophysical Interest. XXVI. Acetic Acid (CH_3COOH)», *J. Phys. Chem. Ref. Data* **37**, 97–265 (2008). [cité p. 78]
- [144] A.G. Maki and W.J. Lafferty, *Personal Communication*, 1993. [cité p. 82]
- [145] G. Graner, *Personal Communication*, 1993. [cité p. 83]
- [146] L.H. Jones, R.M. Badger, and G.E. Moore, «The Infrared Spectrum and the Structure of Gaseous Nitrous Acid», *J. Chem. Phys.* **19**, 1599–1604 (1951). [cité p. 87, 97, 98]
- [147] T. Miyazawa and K.S. Pitzer, «Internal Rotation and Infrared Spectra of Formic Acid Monomer and Normal Coordinate Treatment of Out-of-Plane Vibrations of Monomer, Dimer, and Polymer», *J. Chem. Phys.* **30**, 1076–1086 (1959). [cité p. 88]
- [148] W.G. Fateley, R.K. Harris, F.A. Miller, and R.E. Witkowski, «Torsional frequencies in the far infrared-IV. Torsions around the C-C single bond in conjugated molecules», *J. Chem. Phys.* **30**, 1076–1086 (1959). [cité p. 88]
- [149] G.R. De Maré and Y. Moussaoui, «Theoretical study of nitrous acid conformers : comparison of theoretical and experimental structures, relative energies, barrier to rotation and vibrational frequencies», *Inter. Rev. Phys. Chem.* **18**, 91–117 (1999). [cité p. 88]
- [150] J. Orphal, J.-M. Flaud, Q. Kou, F. Kwabia Tchana, and O. Pirali, «The far infrared rotational spectrum of HOBr : line positions and intensities», *J. Mol. Struct.* **742**, 153–159 (2005). [cité p. 88, 90, 101]
- [151] J.-M. Flaud, M. Birk, W. Wagner, J. Orphal, S. Klee, and W.J. Lafferty, «The Far Infrared Spectrum of HOCl : Line Positions and Intensities», *J. Mol. Spectrosc.* **191**, 362–367 (1998). [cité p. 88, 90]
- [152] A. Dehayem Massop Kamadjeu. *Spectroscopie infrarouge à haute résolution de molécules d'intérêt pour les atmosphères terrestres et planétaires HONO, DONO, CH₃CN*. thèse, Université de Paris Sud XI (2006), 2006. [cité p. 89]
- [153] A. Dehayem-Kamadjeu, J. Orphal, N. Ibrahim, I. Kleiner, O. Bouba, and J.-M. Flaud, «The ν_1 fundamental bands of *trans*- and *cis*-DONO studied by high-resolution Fourier-transform spectroscopy», *J. Mol. Spectrosc.* **238**, 29–35 (2006). [cité p. 96]
- [154] V. Sironneau, J.-M. Flaud, J. Orphal, I. Kleiner, and P. Chelin, «Absolute line intensities of HONO and DONO in the far-infrared and re-determination of the energy difference between the *trans*- and *cis*-species of nitrous acid», *J. Mol. Spectrosc.* **259**, 100–104 (2010). [cité p. 97, 98]
- [155] D. Luckhaus, «The vibrational spectrum of HONO : Fully coupled 6D direct dynamics», *J. Chem. Phys.* **118**, 8797–8806 (2003). [cité p. 97, 98]
- [156] Y. Guo and L. Thompson, «A theoretical study of *cis-trans* isomerization in HONO using an empirical valence bond potential», *J. Chem. Phys.* **118**, 1673–1678 (2003). [cité p. 97, 98]

- [157] B.S. Jursic, «Density functional theory exploring the HONO potential energy surface», *Chem. Phys. Lett* **299**, 334–344 (1999). [cité p. 97, 98]
- [158] D.F. Hunt, G.C. Stafford Jr., F.W. Crow, and J.W. Russell, «Pulsed Positive Negative Ion Chemical Ionization Mass Spectrometry», *Anal. Chem.* **48**, 2098–2104 (1976). [cité p. 104]
- [159] R.A. Motiyenko, L. Margulès, E.A. Alekseev and J.-C. Guillemin, and J. Demaison, «Centrifugal distortion analysis of the rotational spectrum of aziridine : Comparison of different Hamiltonians», *J. Mol. Spectrosc.* **264**, 94–99 (2010). [cité p. 106]
- [160] V. Sironneau, P. Chelin, F. Kwabia Tchana, I. Kleiner O. Pirali, P. Roy, J.-C. Guillemin, J. Orphal, L. Margulès, R.A. Motiyenko, S.A. Cooke, W.J. Youngblood, A. Agnew, and C.T. Dewberry, «Reinvestigation of the microwave and new high resolution far-infrared spectra of *cis*-methyl nitrite, CH₃ONO : Rotational study of the two first torsional states», *J. Mol. Spectrosc.* **267**, 92–99 (2011). [cité p. 107, 115, 155]
- [161] P. Roy, M. Rouzières, Z. Qi, and O. Chubar, «The AILES Infrared Beamline on the third generation Synchrotron Radiation Facility SOLEIL», *Infrared Phys. Technol.* **49**, 139–146 (2006). [cité p. 109]
- [162] A.R.W. McKellar, «High-resolution infrared spectroscopy with synchrotron sources», *J. Mol. Spectrosc.* **262**, 1–10 (2010). [cité p. 109]
- [163] S. Belov, G.T. Fraser, J. Ortigoso, B.H. Pate, and M.YU. Tretyakov, «Electric resonance optothermal spectrum of the 920 cm⁻¹ $\nu_{14} + \nu_{15}$ torsional combination band of acetaldehyde», *Mol. Phys.* **81**, 359–368 (1994). [cité p. 126]
- [164] D.S. Perry, «The adiabatic approximation as a diagnostic tool for torsion-vibration dynamics», *J. Mol. Spectrosc.* **257**, 1–10 (2009). [cité p. 126]
- [165] B.C. Dian, G.G. Brown, K.O. Douglass, and B.H. Pate, «Measuring Picosecond Isomerization Kinetics via Broadband Microwave Spectroscopy», *Science* **320**, 924–928 (2008). [cité p. 143]
- [166] V.A. Walters, S.D. Colson, D.L. Snavely, K.B. Wiberg, and B.M. Jamison, «Intermode coupling in small carbonyl compounds with methyl rotors», *J. Phys. Chem* **89**, 3857–3861 (1985). [cité p. 143]
- [167] D.B. Moss and C.S. Parmenter, «Acceleration of Intramolecular Vibrational Redistribution by Methyl Internal Rotation. A Chemical Timing Study of p-fluorotoluene and p-fluorotoluene d₃», *J. Chem. Phys* **98**, 6897–6905 (1993). [cité p. 143]

RÉSUMÉ

Spectroscopie de molécules d'intérêt atmosphérique : HONO et CH₃ONO. Étude du mouvement de rotation interne dans CH₃ONO

Les molécules d'acide nitreux, HONO et de nitrite de méthyle, CH₃ONO, sont des espèces d'intérêt atmosphérique qui possèdent toutes deux un isomère *cis* et un isomère *trans*. La molécule CH₃ONO présente un mouvement de grande amplitude, la rotation interne du groupe méthyle. Que ce soit pour la détection atmosphérique ou pour des études de dynamique moléculaire, des travaux de laboratoire sont indispensables pour connaître le spectre de ces molécules ainsi que les propriétés de ces deux isomères.

Le spectre de l'acide nitreux a fait l'objet de nombreuses études et cette molécule a déjà été détectée dans l'atmosphère. Cependant certains paramètres importants pour la validation des travaux de dynamique moléculaire ne sont pas bien connus, comme la différence d'énergie entre le niveau fondamental des deux isomères. À partir de mesures des intensités des raies dans le domaine infrarouge lointain, nous avons pu re-déterminer cette valeur.

La molécule de nitrite de méthyle n'a encore jamais été détectée dans l'atmosphère probablement à cause de sa faible durée de vie et du manque de données spectroscopiques disponibles sur cette molécule. Un spectre micro-onde et infrarouge lointain ont été enregistrés et leur analyse nous a permis de caractériser de manière détaillée l'état fondamental de l'isomère *cis*. Des résultats préliminaires portant sur l'analyse du spectre de l'isomère *trans*, plus compliqué à traiter que celui du *cis*, sont également présentés. Enfin, le spectre infrarouge du nitrite de méthyle a été enregistré et deux bandes de vibrations ont été analysées, afin de fournir des données pour une éventuelle détection atmosphérique.

Mots clefs : Spectroscopie haute résolution, intensités absolues, différence d'énergie, acide nitreux, toupie asymétrique, spectre de rotation pure, rotation interne, nitrite de méthyle, molécules atmosphériques.

ABSTRACT

Spectroscopy on molecules of atmospheric interest : HONO and CH₃ONO. Study of the internal rotation movement in CH₃ONO

The nitrous acid, HONO and the methyl nitrite, CH₃ONO molecules are important species in atmospheric chemistry and exist both in two different isomers, a *cis* isomer and a *trans* isomer. The CH₃ONO molecule has a large amplitude motion, the internal rotation of the methyl group. For the atmospheric detection or for molecular dynamic studies, laboratory investigations are essential to know the spectrum of these molecules as well as their properties.

The spectrum of the nitrous acid was extensively studied in the past and this molecule has already been detected in the atmosphere. However some important parameters to validate molecular dynamic work are not well known, like the energy difference between the fundamental states of the two isomers. We have determined this value from line intensity measurements in the far infrared region.

The methyl nitrite molecule has never been detected in the atmosphere, probably because of its short lifetime and the lack of available spectroscopic data on this molecule. The microwave and far infrared spectra were recorded and their analysis has allowed us to characterize the fundamental state of the *cis* isomer. Preliminary results on the analysis of the *trans* isomer spectrum, much more complicated to treat than the *cis* one, are also presented. Finally, the infrared spectrum of methyl nitrite was recorded and two vibrational bands were analysed in order to provide data for a possible atmospheric detection.

Keywords : High resolution spectroscopy, absolute intensities, energy difference, nitrous acid, asymmetric top, rotational spectrum, internal rotation, methyl nitrite, atmospheric molecules.