



Journées de Spectroscopie Moléculaire

JSM 2019

13^{ème} édition du 21 au 23 Mai 2019

Recueil des résumés



**Campus centre de l'Université Paris-Est Créteil
Maison des Sciences de l'Environnement (MSE)**

Programme JSM-Créteil2019

Mardi 21 Mai au Jeudi 23 Mai 2019

Lieu : Auditorium de la Maison des Sciences de l'Environnement, Université Paris-Est Créteil (UPEC)

Mardi 21 mai 2019

11:00 - 12:00 Accueil - Remise de badges, pochettes, tickets repas

13:15 - 13:20 Message de Bienvenue - Isabelle Kleiner, présidente de JSM

13:20 - 13:25 Message de Bienvenue - Jacques Moscovici, Doyen de la Faculté des Sciences et Technologie de l'UPEC

13:25 - 13:30 Message de Bienvenue - Patrice Coll, Directeur du LISA

Session Mardi après-midi - Chair Yao Te

13:30 – 14:00 **Dr. Lukas Emmenegger** (Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology, Dübendorf, Switzerland): *Quantum cascade laser spectroscopy for high-precision measurements of atmospheric trace-gases and their isotopes*

14:05 - 14:20 **Dr. Nicolas Suas-David** (U Missouri, Columbia, USA et Institut de Physique, Rennes): *Cinétique et spectroscopie en jet supersonique uniforme*

14:25 - 14:40 **Dr. Fridolin Kwabia Tchana** (LISA, Créteil): *Spectroscopie infrarouge des espèces d'intérêt pour l'atmosphère terrestre : étude du phosgène (Cl₂CO)*

14:45 - 15 :00 Présentations flash « Venez voir mon poster ! »

15 :00 - 15 :05 **Annnonce du « Tour de France de la Spectro ne le ratez pas » ! , Drs S. Kassi** (LiPhy, Grenoble) **et O. Pirali** (ISMO, Orsay)

15:05 – 15:30 Pause-café

15:30 - 16:00 **Dr. Raymond Armante** (LMD, Paris): *Des travaux de spectroscopie en laboratoire à la génération de base de données spectroscopiques : la validation*

16:05 - 16:20 **Dr. Pasquale Sellitto** (LISA, Créteil): *Combined observations of atmospheric Sulphur dioxide and sulphate aerosols from volcanic emissions: a first example of synergistic retrieval of gaseous precursors and secondary aerosols*

16:25 - 16:40 **Dr. Lilian Joly** (GSMA, Reims): *Mesures atmosphériques (0-30 km) de gaz à effet de serre (CO₂/CH₄/H₂O) à l'aide de l'instrument AMULSE (Atmospheric Measurements by Ultra-Light SpEctrometer) - Quelques applications sous ballons captifs, drones et ballons météorologiques*

16:45 - 17:00 Présentations flash « Venez voir mon poster ! »

17:10 - 19:30 Cocktail & POSTERS - Salle des thèses UPEC, bâtiment P1

Mercredi 22 mai 2019

Session Mercredi matin - Chair Vincent Boudon

09:00 - 09:30 **Dr. Roberto Linguerra** (U Paris-Est Marne-La-Vallée): *Spectroscopie électronique et vibrationnelle des petits systèmes moléculaires*

09:35 - 9:50 **Dr. Jérôme Loreau** (CQP, U Libre de Bruxelles, Belgique): *Spectroscopie de complexes de van der Waals: approches ab initio*

9:55 - 10:10 **Maïke Andresen M.Sc.** (U Aachen et LISA, Créteil): *Sensing the Molecular Structures of Alkyl Methyl Ketones by Internal Rotation in the Microwave Spectrum*

10:15 - 10:40 Pause-café

10:40 - 11:10 **Dr. Irène Ventrillard** (LiPhy, Grenoble): *Spectroscopie laser pour l'analyse de l'air expiré : applications médicales*

11:15 - 11:30 **Dr. Anthony Roucou** (LPCA, Dunkerque): *Rotational spectroscopy of nitrotoluene isomers towards the detection of explosive taggants*

11:35 - 12:05 **Dr. Pierre Drossart** (LESIA, Meudon): *H₃⁺: Trente ans d'observation astrophysique*

12:10 - 14:00 Déjeuner

Session Mercredi après-midi - Chair Séverine Boyé-Peronne

14:05 - 14:35 **Dr. Charlotte Vastel** (IRAP, Toulouse): *Dawn of organic astrochemistry / A l'aube de l'astrochimie organique*

14:40 - 14:55 **Dr. Martin Turbet** (Département d'astronomie, U Genève): *Impact de la spectroscopie pour la modélisation et l'observation d'atmosphères de planètes et exoplanètes similaires à la Terre.*

15:00 - 15:15 **Oliver Harper M.Sc.** (ISMO, Orsay): *Spectroscopie haute résolution VUV de molécules d'intérêt astrophysique*

15:20 - 16:00 Pause-café

16:00 - 16:30 **Dr. Laurent Manceron** (Synchrotron SOLEIL, Saint-Aubin): *The AILES infrared Beamline at SOLEIL. Tools for infrared and THz quantitative spectroscopy*

16:35 - 16:50 **Dr. Sébastien Gruet** (PhLAM, Lille): *Micro-solvation de l'hydantoïne*

16:55 - 17:10 **Dr. Gina Predelus-Renois** (ILM, Lyon): *Analyse structurale d'un tétrasaccharide de dermatane sulfate (DS-dp4) par couplage spectrométrie de masse/spectroscopie IRMPD en phase gazeuse*

17:15 - 17:30 **Dr. Pascale Dréan** (PhLAM, Lille): *Comparaison de méthodes DFT et ab initio appliquées au calcul de structures et énergies de complexes microsolvatés*

19:30 - 22:00 Banquet - Restaurant "**Un Dimanche à Paris**", Cours du Commerce Saint-André, Paris 6^{ème}

[Jeudi 23 mai 2019](#)

Atelier sur la spectroscopie de petits composés organiques volatils (Drs. Lam Nguyen & Halima Mouhib)

9h00 - 9h30: Accueil

9h30 - 10h00: Calculs de chimie quantique en tant qu'outil d'aide aux attributions de spectre (cours Dr. Halima Mouhib, U Paris-Est Marne-La-Vallée)

10h00 - 11h00: Comment analyser un spectre rotationnel ? (cours Dr. Lam Nguyen, LISA, Créteil)

11h00 - 12h00: Calculs du spectre théorique du linalool (travaux dirigés pour les participants)

12h00 - 13h30: Déjeuner

13h30 - 15h00: Mesures et fit du spectre du linalool (travaux pratiques pour les participants)

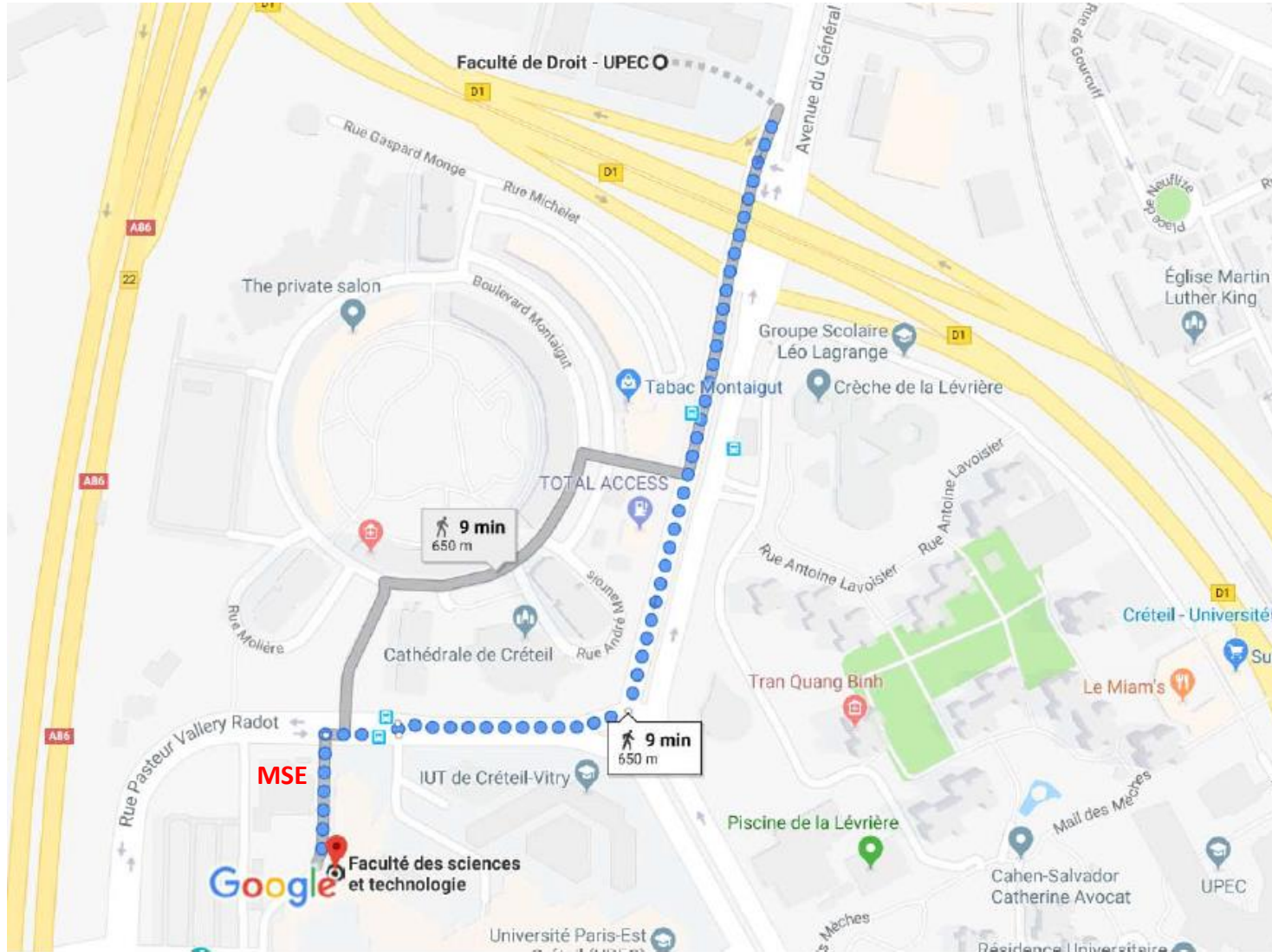
15h00 - 15h30: Evaluation pédagogique sous forme de QCM

15h30 - 15h45: Fermeture et « take home message ».

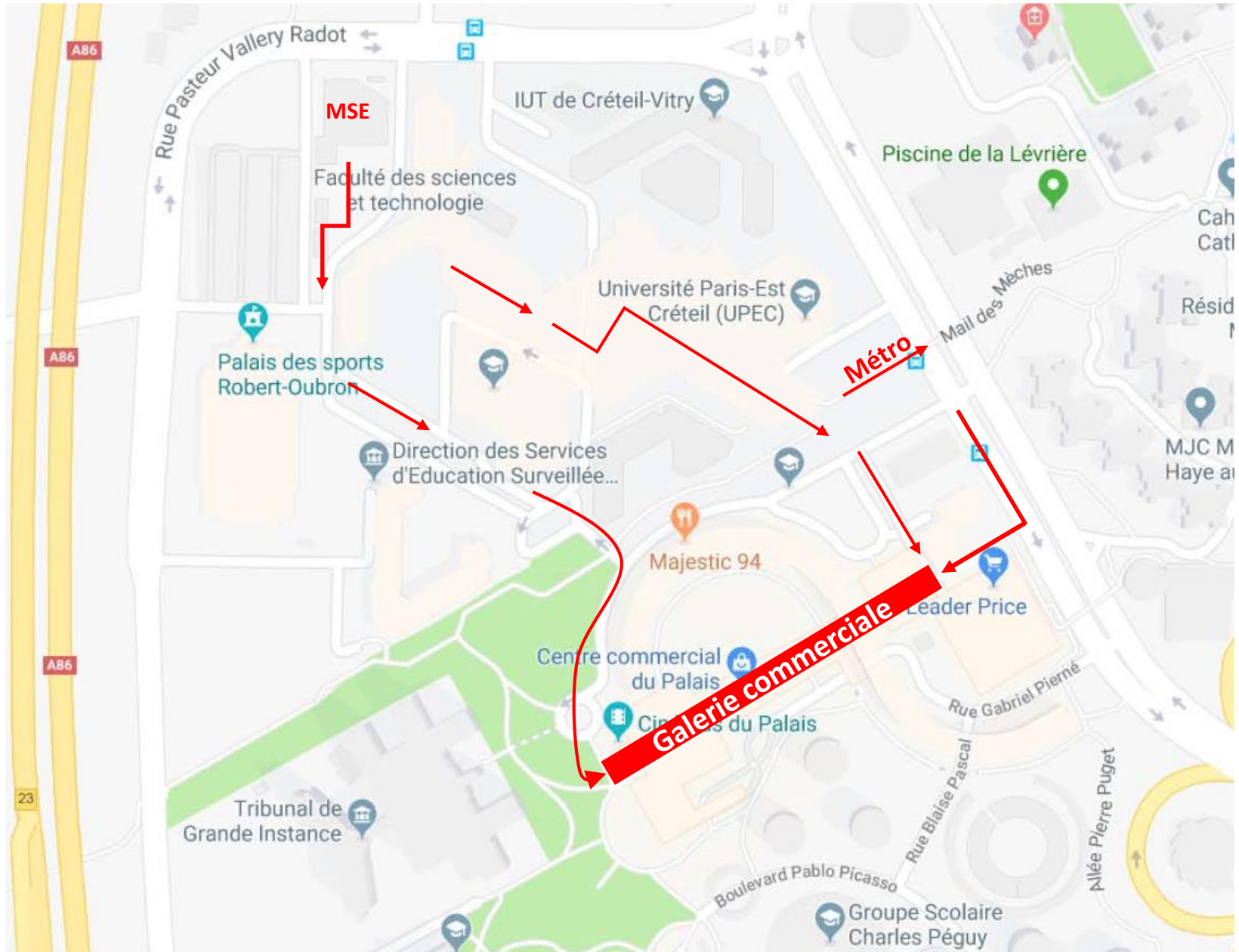
Plans utiles

JSM 2019 : Déjeuner commun le Mercredi 22 Mai et le Jeudi 23 Mai

Les restaurant « AGORA » du CROUS se trouve sur le campus de la Faculté de Droit de l'UPEC. C'est à 650 m de la Maison des Sciences de l'Environnement (MSE) (10 min à pied).



JSM 2019 : **Accès à la galerie commerciale du Palais** (500 m). On y trouve de nombreux petits restaurants : Paul, Brasserie du Palais, « Coffee-time », restos asiatiques, couscous...



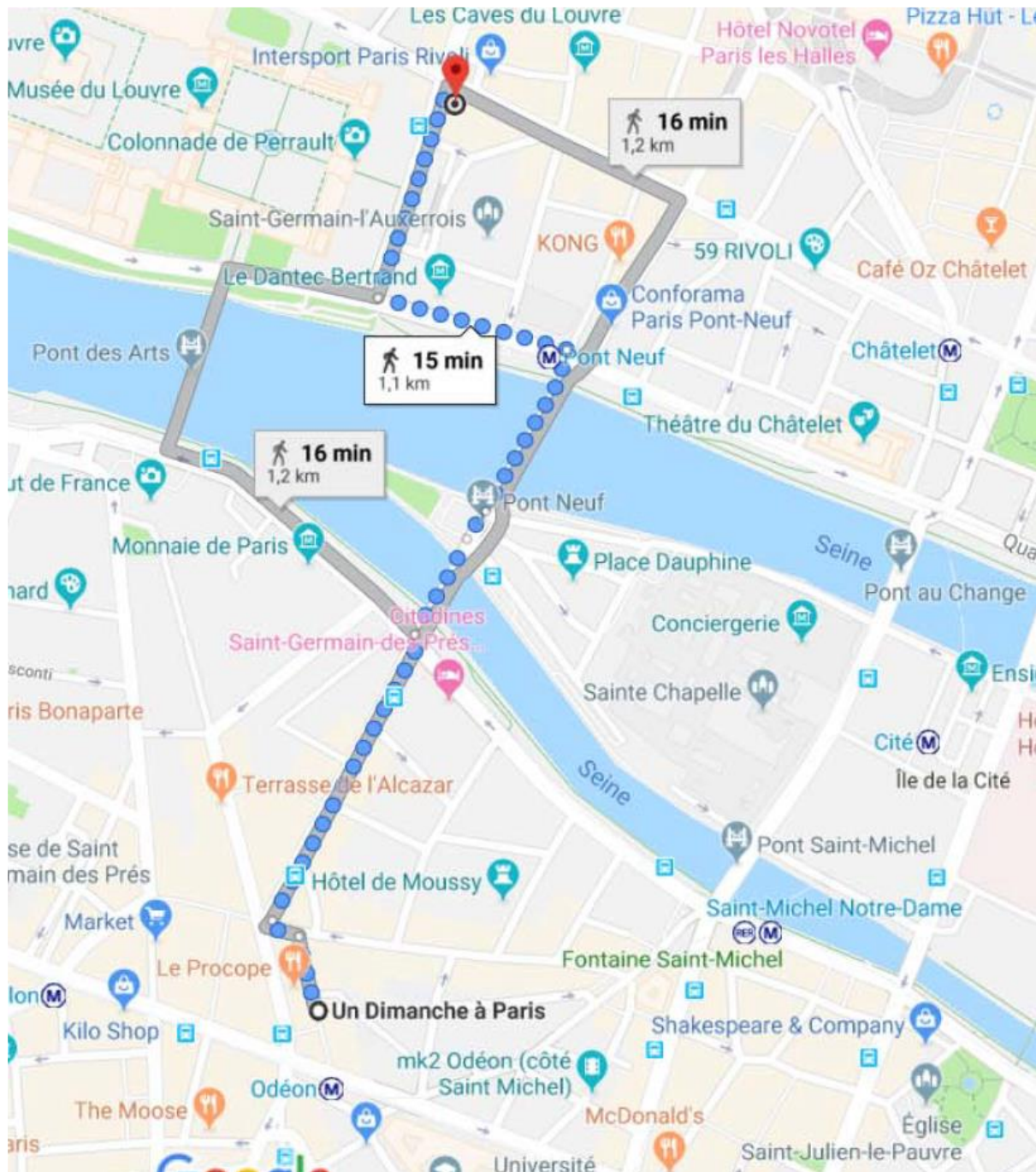
JSM 2019 : Banquet mercredi soir: **Accès au restaurant « Un dimanche à Paris » cour du commerce Saint André.**

Prendre la ligne 8 du métro, changer à Bastille pour la ligne 1 direction La Défense. Sortir à la station « Louvre Rivoli ». Puis 15 minutes à pied, suivre le plan ci-contre.

Alternative:

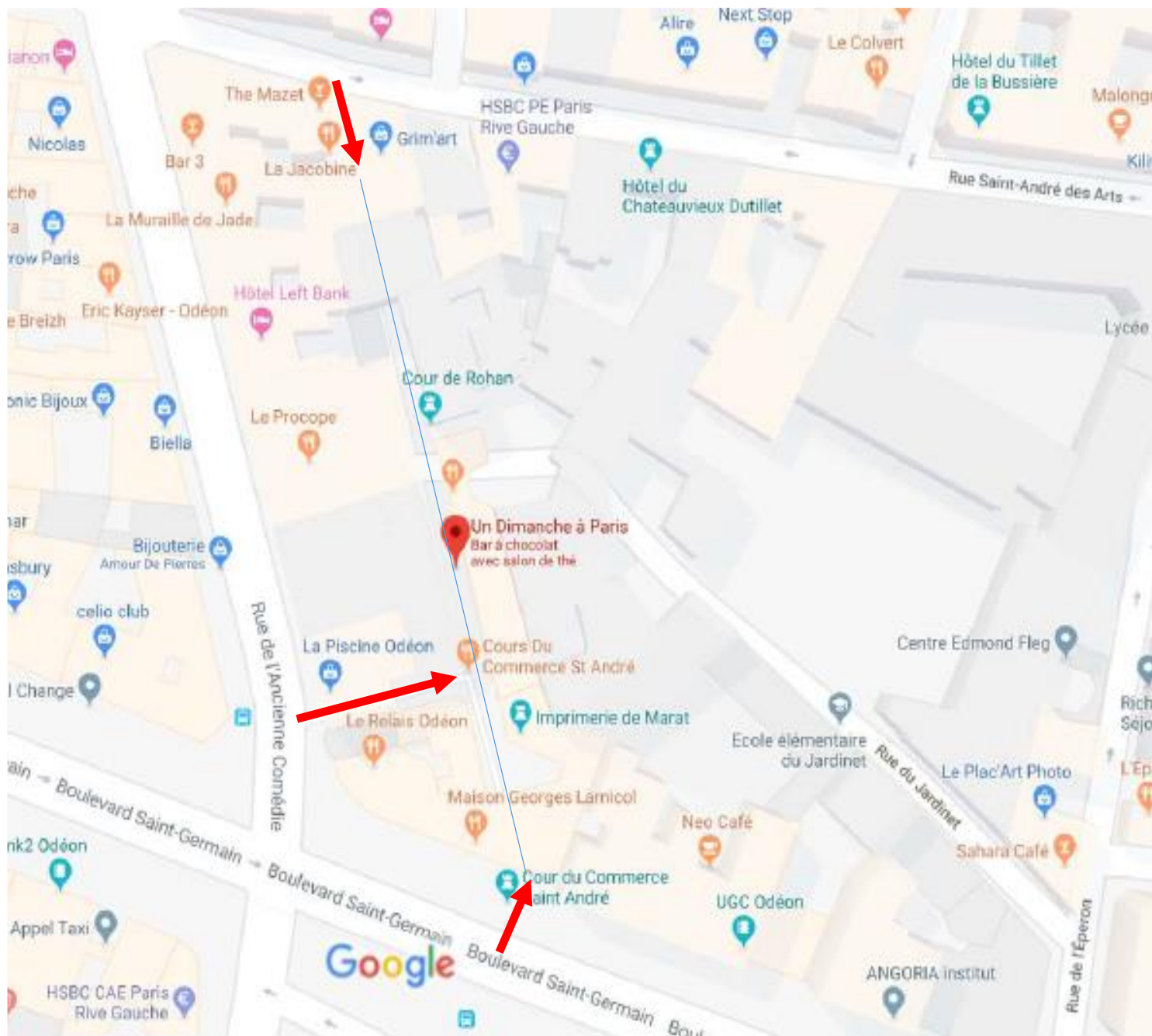
Prendre la ligne 8 du métro, changer à la station « Strasbourg Saint Denis » pour la ligne 4 direction Mairie Mont Rouge. Sortir à la station « Odéon ». Vous êtes juste à coté du restaurant qui se trouve dans une petite rue entre le Boulevard Saint Germain et la rue Saint André des Arts.

Comptez 1h à partir de Créteil !!



JSM 2019 :
Banquet mercredi
soir: **Accès au
restaurant « Un
dimanche à
Paris », cour du
commerce Saint
André.**

Cette petite rue
est accessible par
3 endroits
différents
indiqués sur le
plan ci-contre.



**Résumés des présentations orales,
par ordre d'apparition**

Quantum cascade laser spectroscopy for high-precision measurements of atmospheric trace-gases and their isotopes

Lukas Emmenegger¹, Béla Tuzson¹, Joachim Mohn, Kristyna Kantnerova, Morten Hundt^{1,3}, Filippos Kapsalidis², Mehran Shahmohammadi², Philipp Scheidegger¹, Oleg Aseev¹, Herbert Looser¹ and Jérôme Faist²

1. *Empa, Laboratory for Air Pollution / Environmental Technology, CH-8600 Dübendorf, Switzerland*

2. *ETH-Zürich, Institute for Quantum Electronics CH-8093 Zürich, Switzerland*

3. *MIRO Analytical Technologies, CH-8600 Dübendorf*

* *lukas.emmenegger@empa.ch*

Abstract

Infrared (IR) spectroscopy is a powerful tool for gas sensing. Especially attractive is the mid-IR spectral region, where the molecules of interest have their fundamental absorption bands with cross sections that are three to five orders of magnitude larger than in the near-IR. With the development of quantum cascade lasers (QCL), mid-IR light sources have become available that allow the development of exceedingly sensitive and highly selective gas sensors. This paper will focus on illustrative examples from our lab based on Quantum Cascade Laser Absorption Spectroscopy for trace-gas analysis and high-precision measurements of the isotopes of greenhouse gases.

Acknowledgments

ICOS-CH (integrated carbon observation system); SNF (Swiss National Science Foundation; MEMO², a European Training Network (MSCA-ETN); FLAIR (FLYing ultra-broadband single-shot Infra-Red sensor), under Horizon 2020; Zürich Exhalomics; RINGO (Readiness of ICOS for Necessities of Integrated Global Observations) under Horizon 2020; Combtrace financed by Innosuisse and SNF as part of the Bridge Initiative.

Références

1. Aseev, O., Tuzson, B., Looser, H., Scheidegger, P., Liu, C., Morstein, C., Niederhauser, B. and Emmenegger, L. (2019) High-precision ethanol measurement by mid-IR laser absorption spectroscopy for metrological applications. *Optics Express* 27(4): 5314-5325.
2. Graf, M., Emmenegger, L. and Tuzson, B. (2018) Compact, circular, and optically stable multipass cell for mobile laser absorption spectroscopy. *Optics Letters* 43(11): 2434-2437.
3. Graf, M., Looser, H., Emmenegger, L. and Tuzson, B. (2017) Beam folding analysis and optimization of mask-enhanced toroidal multipass cells. *Optics Letters* 42(16): 3137-3140.
4. Harris, E., Henne, S., Hüglin, C., Zellweger, C., Tuzson, B., Ibraim, E., Emmenegger, L. and Mohn, J. (2017) Tracking nitrous oxide emission processes at a suburban site with semicontinuous, in situ measurements of isotopic composition. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres* 122(3): 1850-1870.
5. Hundt, P. M., Tuzson, B., Aseev, O., Liu, C., Scheidegger, P., Looser, H., Kapsalidis, F., Shahmohammadi, M., Faist, J. and Emmenegger, L. (2018) Multi-species trace gas sensing with dual-wavelength QCLs. *Applied Physics B: Lasers and Optics* 124(6): 108 (109 pp.).
6. Ibraim, E., Harris, E., Eyer, S., Tuzson, B., Emmenegger, L., Six, J. and Mohn, J. (2018) Development of a field-deployable method for simultaneous, real-time measurements of the four most abundant N₂O isotopocules. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 54(1): 1-15.
7. Kapsalidis, F., Shahmohammadi, M., Süess, M. J., Wolf, J. M., Gini, E., Beck, M., Hundt, M., Tuzson, B., Emmenegger, L. and Faist, J. (2018) Dual-wavelength DFB quantum cascade lasers: sources for multi-species trace gas spectroscopy. *Applied Physics B: Lasers and Optics* 124(6): 107 (117 pp.).
8. Liu, C., Tuzson, B., Scheidegger, P., Looser, H., Bereiter, B., Graf, M., Hundt, M., Aseev, O., Maas, D. and Emmenegger, L. (2018) Laser driving and data processing concept for mobile trace gas sensing: design and implementation. *Review of Scientific Instruments* 89(6): 065107 (065109 pp.).
9. Morten Hundt, P., Müller, M., Mangold, M., Tuzson, B., Scheidegger, P., Looser, H., Hüglin, C. and Emmenegger, L. (2018) Mid-IR spectrometer for mobile, real-time urban NO₂ measurements. *Atmospheric Measurement Techniques* 11(5): 2669-2681.

Etude de la cinétique de CN + C₃H₆ à basse température sondée par cw-CRDS au sein d'une expansion supersonique uniforme pulsée.

Nicolas Suas-David^{1*}, Shameemah Thawoos¹, Greg Hall² and Arthur G. Suits¹,

1. Department of Chemistry, University of Missouri, Columbia, MO, 65211

2. Chemistry division, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY, 11973-5000

* suas@strw.leidenuniv.nl

Abstract

Un nouveau dispositif (UF-CRDS), combinant pour la première fois une expansion supersonique uniforme pulsée et un spectromètre cw-CRDS dans le proche infrarouge, a été utilisé pour suivre à basse température (technique CRESU¹) la réaction du radical CN dans un état vibrationnel excité ($v=1$) avec le propène (C₃H₆). Cette réaction, déclenchée par la photolyse de BrCN, a été suivie entre 20 et 70K grâce au nombre de Mach élevé² des écoulements induit par un flux massique important produit par une valve piézoélectrique. L'impression en 3D de tuyères de Laval au profil spécifique, calculé par un nouveau code Matlab basé sur les travaux de D. Atkinson et M. Smith³, a permis de produire de tels écoulements supersoniques uniformes caractérisés par des températures bien définies.

La constante de pseudo premier ordre est mesurée en utilisant la décroissance de l'intensité du signal infrarouge sortant de la cavité haute finesse dont l'origine est double : la perte au niveau des miroirs et l'évolution de l'absorption du CN au fur et à mesure de sa disparition par réaction avec C₃H₆. En ayant recours à la méthode SKaR⁴ (Simultaneous Kinetic and Ring down), l'analyse de la double exponentielle permet de retrouver directement la constante de pseudo premier ordre à une densité de propène et une température fixées. Par suite, la constante de réaction est obtenue en faisant varier la densité de propène pour chaque température imposée.

Références

- [1] Sims I, Queffelec JL, Defrance A, et al. Ultralow temperature kinetics of neutral-neutral reactions. The technique and results for the reactions CN+ O₂ down to 13 K and CN+ NH₃ down to 25 K. *The Journal of chemical physics*. 1994;100(6):4229-4241.
- [2] Abeysekera C, Joalland B, Shi Y, Kamasah A, Oldham JM, Suits AG. Note: A short-pulse high-intensity molecular beam valve based on a piezoelectric stack actuator. *Review of Scientific Instruments*. 2014;85(11):116107.
- [3] Dean B. Atkinson and Mark A. Smith. Design and characterization of pulsed uniform supersonic expansions for chemical applications. *Rev. Sci. Inst.* 66, 4434 (1995)
- [4] Steven S. Brown, A. R. Ravishankara and Haral Stark. Simultaneous Kinetics and Ring-down: Rate coefficient from single cavity loss temporal profiles. *J. Phys. Chem. A* 2000, 104, 7044-7052

Spectroscopie infrarouge des espèces d'intérêt pour l'atmosphère terrestre : étude du phosgène (Cl₂CO)

Fridolin Kwabia Tchana^{1*}, Jean-Marie Flaud¹, Laurent Manceron^{2,3}, Walter J. Lafferty⁴, Moustapha Ndao¹, Agnès Perrin⁵ et Anusanth Anantharajah¹

1. Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), UMR CNRS 7583, Universités Paris-Est Créteil et Paris Diderot, Institut Pierre Simon Laplace, 61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France.

2. Ligne AILES, Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, St-Aubin BP48, F-91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France.

3. Sorbonne Université, CNRS, MONARIS, UMR 8233, 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France.

4. Sensor Science Division, National Institute of Standards and Technology (NIST), Gaithersburg, MD 20899-8440, USA.

5. Laboratoire de Météorologie Dynamique / IPSL, UMR CNRS 8539, Ecole Polytechnique, Université Paris-Saclay, RD36, F-91128 Palaiseau Cedex, France

* Fridolin.Kwabia@lisa.u-pec.fr

Résumé

Le phosgène, COCl₂, est relativement abondant dans la stratosphère, où il a une durée de vie de plusieurs années et il est également présent dans la troposphère, en dépit d'une durée de vie plus courte (soixante-dix jours). Ainsi, le suivi de sa concentration atmosphérique est scientifiquement intéressante d'autant plus que certaines de ses fortes absorptions infrarouges dans la fenêtre atmosphérique 8-12 μm, entravent la modélisation correcte du profil de concentration du Fréon-11 [1]. En effet, de fortes absorptions infrarouges du phosgène se produisent dans la même région spectrale que celles du CFC11 ce qui amène à une surestimation de la concentration de ce dernier composé si on ne tient pas compte de l'absorption du phosgène.

Par conséquent, des spectres du phosgène ont été enregistrés à résolution Doppler, à 169 K dans les régions spectrales de 11.75 et 5.47 μm, en utilisant le spectromètre à transformée de Fourier et le rayonnement synchrotron de la ligne AILES à SOLEIL, permettant l'observation des bandes vibrationnelles ν₅ et ν₁ des deux isotopologues ³⁵Cl₂CO et ³⁵Cl³⁷ClCO. Les niveaux ro-vibrationnels des états supérieurs correspondants ont été ajustés en utilisant des Hamiltoniens de type Watson avec ou sans couplage. De cette manière, il a été possible de reproduire les niveaux ro-vibrationnels des états supérieurs à la précision expérimentale, c'est-à-dire 0.00017 cm⁻¹. Les centres de bande ainsi que les constantes rotationnelles, de distorsion centrifuge et de couplage ont été déterminés [2].

Le phosgène est une molécule lourde avec des vibrations de très basse énergie. Plus précisément, elle compte quatre vibrations fondamentales dans la région de l'infrarouge lointain en dessous de 600 cm⁻¹, avec la plus basse (ν₃) vers 285 cm⁻¹. Celles-ci sont responsables des bandes chaudes, qui n'ont jamais été observées à haute résolution et qui sont d'une grande importance pour la restitution correcte des profils d'absorption atmosphérique du Fréon-11. L'analyse de ces bandes a permis de déterminer les paramètres spectroscopiques des vibrations de très basse énergie.

Pour ce qui concerne l'aspect quantitatif, les intensités intégrées de bande et les sections efficaces d'absorption du phosgène ont été mesurées à différentes températures (199, 250 et 300 K) en soutien aux applications atmosphériques.

Références

[1] G. Toon, J.F. Blavier, B. Sen and B.J. Drouin., "Atmospheric COCl₂ measured by solar occultation spectrometry", *Geophys. Res. Lett.*, 28/14, pp. 2835-2838 (2001)

[2] F. Kwabia Tchana, W.J. Lafferty, J.-M. Flaud, L. Manceron and M. Ndao, "High resolution analysis of the ν₁ and ν₅ bands of phosgene ³⁵Cl₂CO and ³⁵Cl³⁷ClCO", *Molecular Physics*, 113, pp. 3241-3246 (2015)

Résumé présentation Raymond Armante

Depuis la fin des années 70s et l'avènement des premières missions spatiales (Voyager), le besoin d'avoir la spectroscopie la plus précise possible à émerger. C'est à cette époque que des bases de données comme HITRAN aux Etats Unis (à des fins militaires au départ) et GEISA en France ont vues le jour. Dans un intervalle spectral le plus large possible (des microondes à l'ultraviolet), leur objectif était de fournir aux utilisateurs la spectroscopie qu'ils considéraient comme la meilleure parmi toutes les données disponibles.

La précision de la spectroscopie moléculaire qui est requise est entrée dans une nouvelle phase depuis l'essor de la télédétection spatiale. Depuis la fin des années 2000, le besoin formulé par les agences spatiales est exprimé en terme de précision de variables essentielles et doit être converti en terme de précision qu'il serait nécessaire d'avoir en spectroscopie. Ainsi, pour la mission lidar Franco-Allemande MERLIN, la précision sur le multiplet R6 du méthane qui est utilisé, a été estimée à 0.2-0.3 % si l'on voulait remplir les objectifs de cette mission.

Pour répondre à ces besoins, des activités de validation des bases de données spectroscopiques HITRAN et GEISA ont été élaborées.

Au cours de cette présentation, les deux approches, différentes mais complémentaires, respectivement développées autour de ces deux bases de données seront présentées. Des exemples de validation d'importantes missions spatiales en cours de développement, en particulier autour des études des gaz à effet de serre, illustreront ces travaux.

Combined observations of atmospheric sulphur dioxide and sulphate aerosols from volcanic emissions: a first example of synergistic retrieval of gaseous precursors and secondary aerosols

Pasquale Sellitto¹, Henda Guermazzi^{1,2,3}, Juan Cuesta¹, Maxim Eremenko¹, Geneviève Sèze⁴, Sylvain Mailler⁵, Laurent Menut⁵, Bernard Legras²

1 Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, Université Paris-Est Créteil, France

2 Laboratoire de Météorologie Dynamique, Ecole Normale Supérieure, Paris, France

3 Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, Tunisia

4 Laboratoire de Météorologie Dynamique, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France

5 Laboratoire de Météorologie Dynamique, Ecole Polytechnique, Palaiseau, France

** pasquale.sellitto@lisa.u-pec.fr*

Abstract

Real-atmosphere remote observations of chemically, microphysically and radiatively interacting species is difficult due to their possible co-existence in the sampled air masses and their radiative interferences. A clear example in this context are volcano-emitted plumes, where the primary emissions of sulphur dioxide (SO₂) are usually coupled with primary sulphate aerosol emissions (SA), driven by the magmatic exsolution dynamics, and sub-sequently formed secondary SA, driven by atmospheric oxidation and nucleation/condensation of SO₂ emissions. Observing simultaneously these co-existing gaseous and condensed species is very important because their proportion provides an invaluable information about the internal state of volcanoes, can be used to predict the atmospheric evolution of these plumes and their environmental (acid rain, air quality) and climatic impacts (sulphate droplets reflect sunlight thus cooling the climate system). Thermal infrared (TIR) remote observations are particularly suited for this purpose. Unfortunately, SO₂ and SA (primary or secondary) have similar spectral signatures in the TIR thus limiting the independent observation of one effluent or the other.

To get insights into these radiative interactions, we have developed a theoretical basis for the observation of volcanic secondary SA from TIR nadir-viewing satellite instruments [1]. The sensitivity of TIR observations to the chemical composition (sulphuric acid mixing ratio) and the size distribution (effective number concentration and radius) of idealised SA layers has been analysed. Both relatively high-spectral resolution, IASI (Infrared Atmospheric Sounding Interferometer)-like, and broadband radiometers, MODIS (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer) and SEVIRI (Spinning Enhanced Visible and InfraRed Imager)-like pseudo-observations are generated using forward radiative transfer calculations performed with the 4A (Automatized Atmospheric Absorption Atlas) radiative transfer model. Then, the impact of the extinction of these idealised aerosol layers on the brightness temperature spectra observed by the different simulated satellite instruments has been analysed. The dependence of the aerosol spectral signature to the chemical and microphysical properties of the layers, as well as the role of interfering parameters, in particular co-existing sulphur dioxide [2], are here discussed. The information content (degrees of freedom and retrieval uncertainties) of synthetic satellite observations is estimated for the different instrumental configurations. Based on these analyses, a *detection-and-tracking* algorithm of SA plumes from explosive events with stratospheric injection of the plumes (Nabro volcano eruption, summer 2011) is developed using the high-temporal-resolution geostationary SEVIRI observations [3]. New perspectives and first results for more quantitative and height-resolved algorithms for the synergistic

retrieval of SO₂ and SA, and for smaller tropospheric events (medium-sized eruptive events of Mount Etna), exploiting the relative high-spectral-resolution of IASI, are also discussed. Finally, future perspectives on multi-spectral/instrumental coupling for SO₂/SA observations are discussed.

Acknowledgments This work has been supported by CNES under the project TOSCA/IASI, by the EC 7th Framework Program under grant 603557 (StratoClim) and by the ANR under the grant TTL-Xing. Part of the work has been performed in the context of the INGV SMED project. Giuseppe Salerno and Alessandro La Spina are gratefully acknowledged for the discussions on sulphate aerosols inversion from FTIR measurements.

Références

- [1] P. Sellitto and B. Legras, Sensitivity of thermal infrared nadir instruments to the chemical and microphysical properties of UTLS secondary sulfate aerosols, *Atmospheric Measurement Techniques*, 9, 115-132, 2016.
- [2] H. Guerhazi, P. Sellitto, M. M. Serbaji, B. Legras, F. Rekhiss, Assessment of the combined sensitivity of nadir TIR satellite observations to volcanic SO₂ and sulphate aerosols after a moderate stratospheric eruption, *MDPI Geosciences*, 7, 84; doi:10.3390/geosciences7030084, 2017.
- [3] P. Sellitto, G. Sèze, B. Legras, Secondary sulphate aerosols and cirrus clouds detection with SEVIRI during Nabro volcano eruption, *International Journal of Remote Sensing*, 38(20), 5657-5672, 2017.

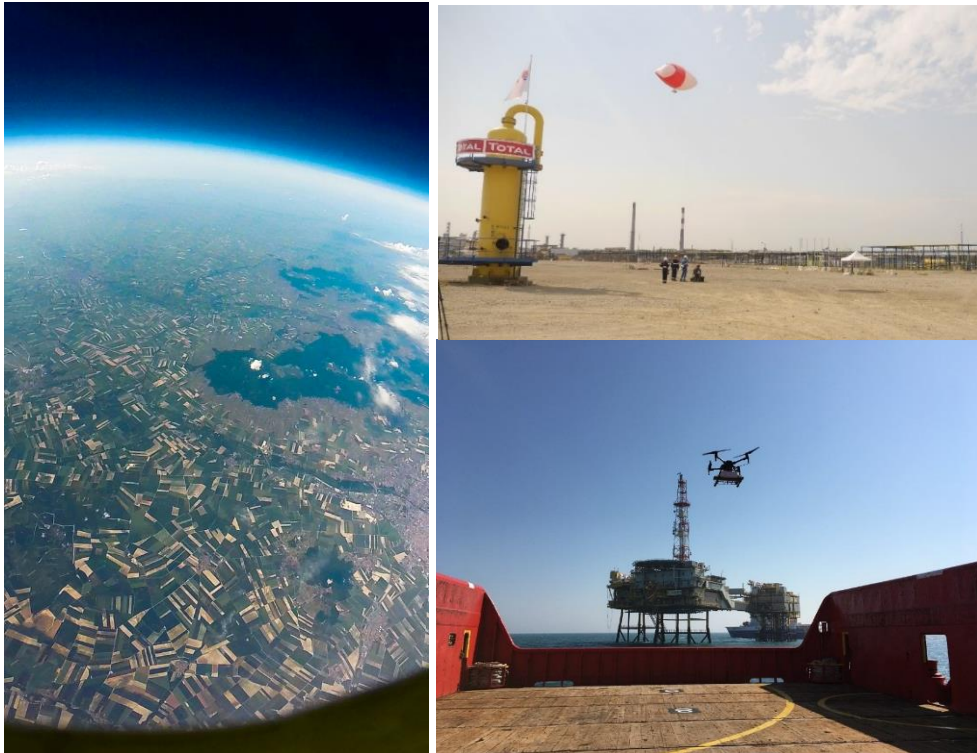
Résumé Lilian Joly

Il est difficile aujourd'hui de ne pas être informé de l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre (GES) et de leurs impacts sur l'évolution des conditions climatiques. Actuellement, la modélisation du transport atmosphérique, et en particulier la paramétrisation des échanges verticaux, représente encore une source d'erreur importante dans la détermination des flux régionaux de gaz à effet de serre. Une bonne connaissance de la distribution verticale est donc nécessaire pour :

- Faire le lien entre les mesures au sol et les mesures de satellites qui estiment une concentration intégrée sur toute la colonne de l'atmosphère.
- Valider et, si possible améliorer les modèles de chimie-transport

Dans le cadre de cette problématique, le GSMA a développé de nouveaux senseurs compacts (<3 kg) pour la mesure *in situ* précise (< 1%) et rapide (<1 s) de gaz à effet de serre (CH₄, CO₂, H₂O). Ces senseurs appelés AMULSE « Atmospheric Measurements by Ultra Light SpEtrometer » (PI Lilian Joly) permettront la mesure précise de profils de concentration *in situ* pour mieux comprendre les processus et d'améliorer les modèles existants concernant l'émission de gaz à effets de serre de sources naturelles ou humaines.

Après avoir présenté AMUSLE et ces caractéristiques, nous aborderons plusieurs applications atmosphériques : mesures sous ballon léger libre (vol entre 0-30 km), sous ballons captif et sous drones.



Spectroscopie électronique et vibrationnelle des petits systèmes moléculaires

R. Linguerri^{1*}, B. Mehnen¹ et M. Hochlaf¹

1. Université Paris-Est, Laboratoire Modélisation et Simulation Multi Echelle, MSME UMR 8208 CNRS, 5 bd Descartes, 77454 Marne-la-Vallée, France.

** roberto.linguerri@u-pem.fr*

Abstract

Les spectres moléculaires jouent un rôle crucial dans la reconnaissance et l'analyse qualitative/quantitative des espèces chimiques présentes en phase gaz dans l'atmosphère et dans les milieux astrophysiques. Ceci est le cas de la spectroscopie microondes. En effet, la très haute résolution associée à cette technique en fait un outil fondamental pour la recherche de nouvelles espèces moléculaires dans le milieu interstellaire. Les spectroscopie électronique et vibrationnelle peuvent être également utilisées à cette fin.

Pour simuler et interpréter les spectres expérimentaux des molécules polyatomiques, le cadre communément utilisé est l'approximation de Born-Oppenheimer. Néanmoins, la simulation de certains spectres s'avère particulièrement compliquée à cause de l'existence de couplages entre les mouvements nucléaires et électroniques. Ces couplages sont négligés dans le cadre de cette approximation. En outre, ces couplages peuvent être dans certains cas si importants que l'approximation de Born-Oppenheimer cesse d'être valide. Ceci par exemple le cas d'une molécule polyatomique linéaire, dans un état électronique doublement dégénéré, où les modes de pliage sont excités, où lorsque cette excitation a lieu dans un état électronique non-dégénéré de la molécule corrélant avec un état dégénéré à la linéarité. L'étude des conséquences de ces couplages vibroniques (effet Renner-Teller) est essentiel pour l'interprétation correcte des spectres et de la réactivité de ces systèmes moléculaires. De plus, les molécules possédant un moment angulaire de spin non nul peuvent aussi présenter des couplages additionnels entre les moments angulaires électroniques, orbitaux et de spin, et le moment angulaire vibrationnel, ce qui complique encore plus la structure des niveaux d'énergie. La prédiction théorique de tels spectres est extrêmement difficile.

Dans ma présentation, je vais illustrer comment ce problème peut être résolu en adoptant les approches variationnelles de Carter et al. [1,2] et de Jutier et al. [3,4] pour les molécules tri- et tétra-atomiques respectivement. Ces approches sont basées sur des Hamiltoniens en coordonnées internes ou de Jacobi. Les tailles des matrices correspondantes, exprimées dans des bases de fonctions de l'oscillateur harmonique, de fonctions de Legendre et dans des développements de Fourier pour les modes d'élongation, de pliage et de torsion, respectivement, augmentent rapidement avec le nombre d'atomes. Ceci restreint le champs d'application de ces méthodes aux systèmes moléculaires de petite taille. Des applications seront présentées, avec une attention particulière portée au spectre du cation éthyne [5].

Acknowledgments

The authors extend their appreciation to the International Scientific Partnership Program (ISPP) at King Saud University for funding this research work through ISPP# 0045. We gratefully acknowledge the support of the COST Action CM1405 entitled MOLIM: Molecules in Motion.

Références

- [1] S. Carter and N. C. Handy, *Mol. Phys.* 52, (1984) 1367.
- [2] S. Carter, N. C. Handy, P. Rosmus and G. Chambaud, *Mol. Phys.* 71, (1990) 605.
- [3] L. Jutier, C. Léonard and F. Gatti, *J. Chem. Phys.* 130, (2009) 134301.
- [4] L. Jutier, C. Léonard and F. Gatti, *J. Chem. Phys.* 130, (2009) 134302.
- [5] B. Mehnen, R. Linguerri, S. Ben Yaghlane, M. Mogren Al Mogren and M. Hochlaf, *Faraday Discuss.* 212, (2018) 51.

Spectroscopy of van der Waals complexes: *ab initio* approaches

Jérôme Loreau

Service de Chimie Quantique et Photophysique, Université libre de Bruxelles (ULB) CP 160/09, 1050 Brussels, Belgium
jloreau@ulb.ac.be

Abstract

Van der Waals complexes are characterized by small binding energies of the order of 1 kJ/mol, although the strength of the bond can vary over several orders of magnitude. While these complexes are usually not stable at room temperature, they are nevertheless of major significance. The understanding of their bonding is valuable in order to gain insights into the properties of intermolecular interactions as well as to improve models of atom-surface interactions or to describe nucleation processes. Moreover, van der Waals complexes are crucial to understand the dynamics of energy transfer in non-reactive molecular collisions in astrophysical environments.

From the theoretical side, the main ingredient to describe these complexes is the potential energy surface. Due to the weak binding, the position of the bound and quasi-bound states is extremely sensitive to the details of the interaction potential and highly accurate *ab initio* quantum chemistry approaches have to be employed. Molecular complexes bound by van der Waals forces therefore present one of the most stringent tests of quantum chemistry methods. In particular, the coupled cluster method with single, double, and perturbative triple excitations [CCSD(T)] combined with extended basis sets has emerged as the method of choice and is often referred to as the “gold standard”. The potential energy surface can subsequently be employed to investigate the structure and dynamics of the van der Waals complexes. Experimentally, high resolution spectroscopy has been used for many years as a tool to infer information about the intermolecular potential energy surface close to its minimum, while the study of molecular collisions can be employed to study both the repulsive (short-range) and the attractive (long-range) parts of the potential. The combination of spectroscopic and scattering studies thus provides an ideal opportunity to calibrate the various methods and basis sets used to compute potential energy surfaces.

I will report on recent combined experimental and theoretical studies [1-5] of the properties of small van der Waals complexes and discuss current challenges in their theoretical description.

References

- [1] J. Loreau, J. Liévin, Y. Scribano, A. van der Avoird, *J. Chem. Phys.* **141** 224303 (2014).
- [2] M.P. Ziemkiewicz, C. Pluetzer, M. Wojcik, J. Loreau, A. van der Avoird, D.J. Nesbitt, *J. Chem. Phys.* **146** 104204 (2017).
- [3] M.P. Ziemkiewicz, C. Pluetzer, J. Loreau, A. van der Avoird, D.J. Nesbitt, *J. Chem. Phys.* **147** 214304 (2017).
- [4] T. Vanfleteren, T. Földes, M. Herman, J. Liévin, J. Loreau, L.H. Coudert, *J. Chem. Phys.* **147** 014302 (2017).
- [5] P. Asselin, Y. Belkhdja, A. Jabri, A. Potapov, J. Loreau, A. van der Avoird, *Mol. Phys.* **116** 3642 (2018).

Sensing the Molecular Structures of Alkyl Methyl Ketones by Internal Rotation in the Microwave Spectrum

Maike Andresen^{1,2}, Isabelle Kleiner², Martin Schwell², Wolfgang Stahl¹ et Ha Vinh Lam Nguyen^{2*}

1. Institute of Physical Chemistry, RWTH Aachen University, Landoltweg 2, D-52074 Aachen, Germany

2. Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), CNRS UMR 7583, Université Paris-Est Créteil,

Université Paris Diderot, Institut Pierre Simon Laplace, 61 avenue du Général de Gaulle, F-94010 Créteil cedex, France

* lam.nguyen@lisa.u-pec.fr

The microwave spectra of the alkyl methyl ketones (a) pentan-2-one^[1], (b) hexan-2-one, (c) heptan-2-one and (d) octan-2-one (see Figure 1) were recorded using two molecular jet Fourier transform microwave spectrometers, which operate in the frequency range of 2 – 40 GHz. The internal rotation of the acetyl methyl group causes the torsional transitions to split into multiplets. The main focus of these investigations is on the barrier to this large amplitude motion, since previous studies on other ketones containing an acetyl methyl group have shown that the barrier heights vary in a wide range from about 170 cm⁻¹ to 440 cm⁻¹^[2]. This is probably due to the different structural environment of the internal rotor. However, until now, no conclusive trend about the link between the internal rotation and the molecular structures of the ketones could be discovered.

The *XIAM*^[3] and *BELGI*^{[4][5]} programs were used to fit the spectra of the alkyl methyl ketones mentioned above to measurement accuracy. For each molecule of the series, one conformer was identified in the spectrum where the barrier height of the acetyl methyl group with a value of 235 ± 3 cm⁻¹ could be linked to the bent configuration of its alkyl chain. This specific bent geometry always has the γ -carbon (Figure 1d) of the chain in a nearly synclinal position and can also be observed in other ketones, such as methyl isobutyl ketone^[6] and allyl acetone^[7], all of which show a barrier to internal rotation of approximately 240 cm⁻¹.

Furthermore, a second class of conformers was found in the spectrum of each molecule. Here, the barrier height is 185 ± 3 cm⁻¹ and the geometry always seems to be of C_s symmetry, with all of the heavy atoms in plane. Such conformational structures and barrier values are also found for molecules like ethyl methyl ketone^[8] and methyl neopentyl ketone^[9]. To better understand the effects of the rotating acetyl methyl group, quantum chemical calculations of the potential energy curve of the internal rotation were performed.

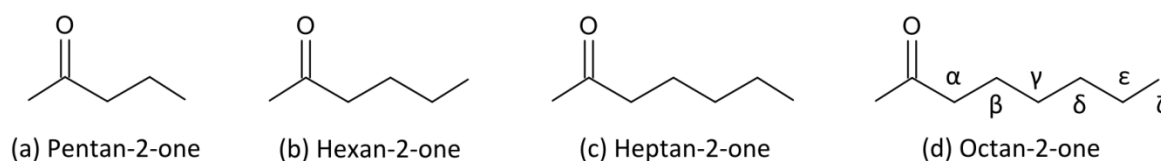


Fig. 1: Investigated alkyl methyl ketones.

References

- [1] M. Andresen, I. Kleiner, M. Schwell, W. Stahl, H. V. L. Nguyen “Acetyl Methyl Torsion in Pentan-2-one as Observed by Microwave Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. A* 122, pp. 7071-7078 (2018).
- [2] V. Van, W. Stahl, H. V. L. Nguyen “The Structure and Torsional Dynamics of Two Methyl Groups in 2 - Acetyl - 5 - methylfuran as Observed by Microwave Spectroscopy” *Chem. Phys. Chem.* 17, pp. 3223-3228 (2016).
- [3] H. Hartwig, H. Dreizler “The Microwave Spectrum of trans-2,3-Dimethyloxirane in Torsional Excited States” *Z. Naturforsch.* 51a, pp. 923-932 (1996).

- [4] J. T. Hougen, I. Kleiner, M. Godefroid “Selection Rules and Intensity Calculations for a C_s Asymmetric Top Molecule Containing a Methyl Group Internal Rotor” *J. Mol. Spectrosc.* 1994, 163, 559-585.
- [5] I. Kleiner, J. T. Hougen “Rho-axis-method Hamiltonian for Molecules Having One Methyl Rotor and C_1 Point-group Symmetry at Equilibrium” *J. Chem. Phys.* 119, pp. 5505-5509 (2003).
- [6] Y. Zhao, W. Stahl, H. V. L. Nguyen, “Ketone Physics – Structure, Conformations, and Dynamics of Methyl Isobutyl Ketone Explored by Microwave Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations” *Chem. Phys. Lett.* 545, pp. 9-13 (2012).
- [7] L. Tulimat, H. Mouhib, I. Kleiner, W. Stahl “The Microwave Spectrum of Allyl Acetone” *J. Mol. Spectrosc.* 312, pp. 46-50 (2015).
- [8] H. V. L. Nguyen, V. Van, W. Stahl, I. Kleiner “The Effects of Two Internal Rotations in the Microwave Spectrum of Ethyl Methyl Ketone” *J. Chem. Phys.* 140, pp. 214303 (2014).
- [9] Y. Zhao, J. Jin, W. Stahl, I. Kleiner “The Microwave Spectrum of Methyl Neopentyl Ketone” *J. Mol. Spectrosc.* 281, pp. 4-8 (2012).

Spectroscopie laser pour l'analyse de l'air expiré : applications médicales

Irène Ventrillard^{1*}, Daniele Romanini¹ et Raphaël Briot^{2,3}

1. LIPhy (Laboratoire Interdisciplinaire de Physique), UMR 5588 : Univ. Grenoble Alpes, CNRS

2. Laboratoire TIMC-IMAG; UMR 5525 : Univ. Grenoble Alpes, CNRS

3. Service des urgences, CHUGA (Hôpital universitaire de l'université de Grenoble)

* irene.ventrillard@univ-grenoble-alpes.fr

Abstract

L'analyse du gaz expiré pour le diagnostic médical non-invasif est en plein essor. Il existe un millier d'espèces présentes à l'état de traces dans l'air expiré, dont une trentaine ont été identifiées comme marqueurs de processus physiologiques et de diverses pathologies[1]. Parmi les différentes méthodes d'analyse, la spectroscopie laser suscite un intérêt croissant. Elle permet de réaliser des instruments ayant des limites de sensibilité très basses obtenues avec une bonne sélectivité en temps réel. De nombreuses démonstrations de principe sur l'analyse de l'air expiré ont été réalisées en laboratoire avec différentes techniques[2,3] basées sur de la spectroscopie d'absorption dans des cellules multi-passages ou avec des cavités résonnantes; ainsi que de la spectroscopie photo-acoustique.

Aujourd'hui, nous sommes à un tournant où certains analyseurs de pointe développés en laboratoire trouvent des applications médicales bien identifiées, grâce à des collaborations étroites entre physiciens et médecins engagés dans des études cliniques[3]. Après une présentation générale, nous présenterons notre sujet d'étude qui s'inscrit dans le contexte de la transplantation pulmonaire. L'objectif est de proposer de nouveaux marqueurs pour évaluer la qualité de greffons pulmonaires en vue d'augmenter le nombre de greffons disponibles [4]. Des mesures en temps réel de la production de CO, NO et CO₂ par un greffon pulmonaire ex-vivo sont réalisées par Optical Feedback Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy (OF-CEAS [5]) (figure 1).

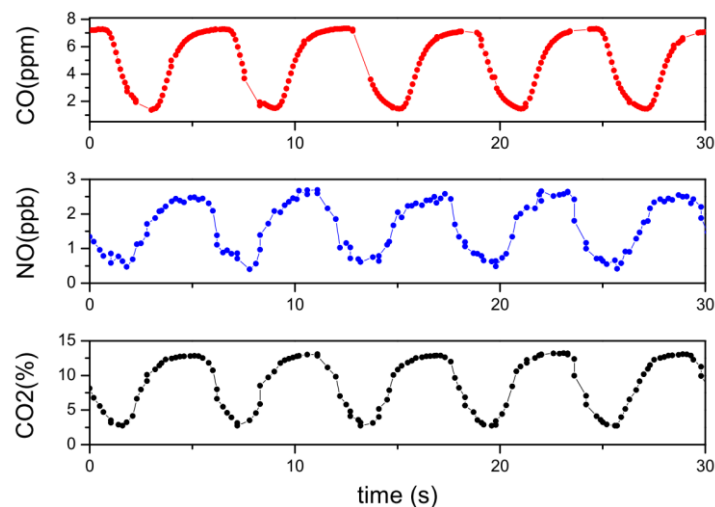


Fig. 1: Analyse en temps réel de l'air exhalé par OF-CEAS: productions de CO, NO et CO₂ mesurées sur modèle porcine (cycle respiratoire de 6s imposé par un respirateur).

Références

- [1] V. L. Vaks, E. G. Domracheva, E. A. Sobakinskaya, and M. B. Chernyaeva, "Exhaled breath analysis: physical methods, instruments, and medical diagnostics," *Physics-Uspekhi* 57, pp 684–701 (2014)
- [2] C. Wang and P. Sahay, "Breath analysis using laser spectroscopic techniques: breath biomarkers, spectral fingerprints, and detection limits.," *Sensors (Basel)*. 9, pp 8230–62 (2009)
- [3] B. Henderson, A. Khodabakhs, M. Metsälä, I. Ventrillard, F. M. Schmidt, D. Romanini, G. A. D. Ritchie, S. L. Hekkert, R. Briot, T. Risby, N. Marczin, F. J. M. Harren, and S. M. Cristescu "Laser spectroscopy for breath

analysis: towards clinical implementation", *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, pp 124 -161(2018).

[4] M. Maignan , S. Gennai, G. Debaty, D. Romanini, M.H. Schmidt, V. Breckman, A. Brouta, I. Ventrillard, R. Briot, "Exhaled carbon monoxide is correlated with ischemia reperfusion injuries during ex vivo lung perfusion in pigs", *J. Breath. Res.*,11, 036004 (2017)

[5] J. Morville, S. Kassi, M. Chenevier, and D. Romanini, "Fast, low-noise, mode-by-mode, cavity-enhanced absorption spectroscopy by diode-laser self-locking," *Appl. Phys. B* 80, pp1027–1038 (2005).

Rotational spectroscopy of nitrotoluene isomers towards the detection of explosive taggants

Anthony Roucou^{1*}, Manuel Goubet², Isabelle Kleiner³, Sabath Bteich², Guillaume Dhont¹, Gael Mouret¹ and Arnaud Cuisset¹

1. Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère, Université du Littoral Côte d'Opale (LPCA – Dunkerque)

2. Laboratoire de Physique des Lasers Atomes et Molécules, Université de Lille – Nord de France (PhLAM, CNRS, UMR8523 – Villeneuve d'Ascq)

3. Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, Universités Paris-Est Créteil & Paris Diderot (LISA, CNRS, UMR 7583 – Créteil)

* anthony.roucou@univ-littoral.fr

Abstract

The monitoring of gas phase mononitrotoluenes is crucial for defence, civil security and environmental interests since they are used as taggant for TNT detection. [1] In this study, we have succeeded to measure and analyse the room temperature rotationally resolved millimeter-wave spectra of ortho-nitrotoluene (2-NT) and para-nitrotoluene (4-NT). Experimental and theoretical difficulties have been partially overcome, in particular, those related to the low vapor pressure of 4-NT ($P=3.8$ Pa [2]) and to the presence of CH_3 internal rotation. Rotational spectra have been recorded in the microwave and millimeter-wave ranges using a supersonic jet Fourier Transform microwave spectrometer ($T_{\text{rot}} < 10\text{K}$) [3,4] and a millimeter-wave frequency multiplication chain ($T=293\text{K}$) [5], respectively. Supported by quantum chemistry calculations, the spectral analysis of pure rotation lines in the vibrational ground state has permitted to characterize the rotational energy of 4-NT and 2-NT, the hyperfine structure due to the ^{14}N nucleus and the internal rotation splittings arising from the methyl group. While the millimeter-wave spectra have been fully studied in the vibrational ground state, the steric hindrance between the NO_2 and CH_3 groups of 2-NT lead to a more complex internal rotation analysis in the microwave region. A similar study has been performed for the meta-nitrotoluene (3-NT) in Ref. [6], this study will permit to study the influence of the isomerism on internal rotation.

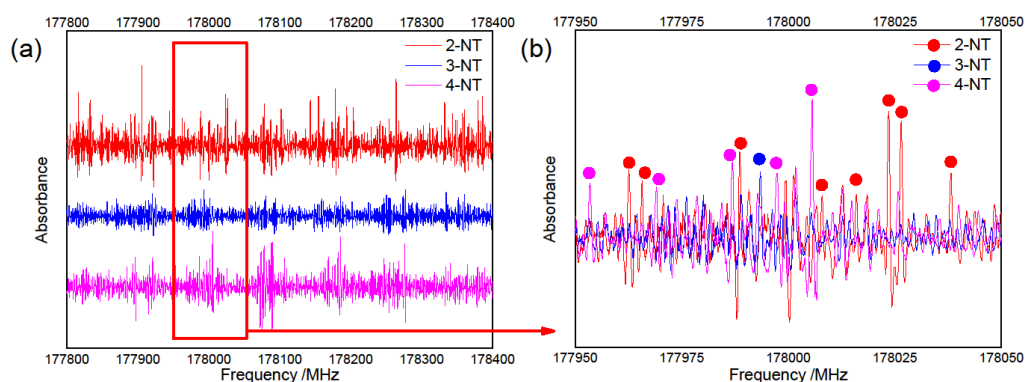


Fig. 1: (a) the comparison between the millimeter-wave spectra of 2-NT, 3-NT and 4-NT in the 177.8-178.4 GHz range present a high density of lines. A zoom in the 177.95-178.05 GHz range is presented in (b) with dots to identify each isomers.

References

- [1] Convention on the marking of plastic explosives for the purpose of detection (Montreal, 1 March 1991).
- [2] J. A. Widegren and T. J. Bruno. *J. Chem. Eng. Data*, **55**(1):159{164, 2009.
- [3] M. Tudorie, L. H. Coudert, T. R. Huet, D. Jegouso and G. Sedes, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 074314.
- [4] J.-U. Grabow, W. Stahl and H. Dreizler, *Rev. Sci. Instrum.*, 1996, **67**, 4072–4084.
- [5] G. Mouret, M. Guinet, A. Cuisset, L. Croize, S. Eliet et al., *IEEE Sens. J.*, 2013, **13**, 133–138.
- [6] A. Roucou, I. Kleiner, M. Goubet, S. Bteich et al., *ChemPhysChem*, **18**(9), 2018, 1056-1067.

H₃⁺ : Trente ans d'observations en astrophysique

Pierre Drossart ^{1*} & Jean-Pierre Maillard ^{2**}

1. LESIA, Observatoire de Paris-PSL Université, CNRS, Sorbonne Université, Université de Paris (Laboratoire d'Etude spatiales et d'Instrumentation en Astrophysique, Meudon, France)

2. IAP, Sorbonne Université, CNRS, Paris, France

* pierre.drossart@obspm.fr, ** jean-pierre.maillard@iap.fr

Résumé

Depuis la première détection dans les zones aurorales de Jupiter par ses bandes infrarouges, l'ion moléculaire H₃⁺ s'est révélé un traceur précieux de phénomènes astrophysiques variés.

Historique

2019 marque le trentième anniversaire de la publication dans la revue Nature [1] de la première détection de l'ion moléculaire H₃⁺ dans les aurores polaires sud de Jupiter par les spectres enregistrés un an auparavant qui fut permise par les capacités de large couverture spectrale et de haute résolution du Spectromètre par Transformation de Fourier (FTS) du Télescope Canada France Hawaï (CFHT). L'identification des nombreuses raies inattendues (plus de 30), finalement attribuées à la bande 2ν₂ de H₃⁺ à 2.3 microns fut laborieuse, car cette bande n'était alors pas connue en laboratoire. Cette identification impliqua des spectroscopistes, des spécialistes des atmosphères planétaires et des physiciens moléculaires de la communauté CFHT et au-delà. La région à 3.8 microns fut dès lors observée l'année suivante au nord et au sud, toujours avec le FTS [2], donnant un spectre pur de la bande fondamentale ν₂, ouvrant ainsi la possibilité d'observations des aurores en imagerie infrarouge. De nombreux travaux furent initiés par la découverte de cet ion moléculaire, sur Saturne [3] et Uranus [4], mais curieusement pas sur Neptune, du sol et de l'espace. Aujourd'hui, le spectro-imageur JIRAM de la mission JUNO (NASA) a donné des observations des ovales auroraux dans cet ion à ces longueurs d'onde d'une précision incomparable.

Jupiter et les planètes géantes

L'intérêt de l'ion H₃⁺ pour l'étude des ionosphères planétaires vient de ce qu'il est le constituant radiativement dominant, détectable par spectroscopie. Parmi les émissions aurorales observées sur les planètes géantes, H, H₂ ou He ne sont détectables qu'en ultraviolet, par des missions spatiales pour s'affranchir de l'absorption terrestre. De plus la bande fondamentale ν₂ de H₃⁺ se situe dans une région très sombre du spectre de Jupiter, dominée par l'absorption de CH₄, qui permet à l'imagerie, même en filtres relativement larges, d'obtenir un contraste important sur les émissions situées au-dessus des couches absorbantes. L'intérêt pour H₃⁺ est également d'être un radiateur efficace dans ce milieu tenu qu'est l'ionosphère, jouant un rôle clé dans l'équilibre radiatif de ces régions complexes de l'atmosphère, sujettes à des échanges d'énergie de nature variée. L'interprétation des spectres a montré que les émissions de H₃⁺ dans les planètes géantes sont principalement de nature thermique, et sondent la température ionosphérique, à quelques corrections près dues à des effets hors-ETL. Les variations de température, mesurées par les effets rotationnels et vibrationnels du spectre sont donc reliées à la variabilité des conditions atmosphériques, très grande dans les zones aurorales. L'ion H₃⁺ produit alors principalement par photochimie, est également détectable sur Jupiter en dehors des zones aurorales, mais à des abondances et des températures bien inférieures à celles des zones polaires.

Milieu Interstellaire

Dans le milieu interstellaire (MIS), H₃⁺ est une molécule clé de la chimie moléculaire dans les grands nuages par l'effet de la protonation et qui produit de nombreuses espèces chimiques [5]. Il fut détecté seulement en 1996 [6]. Il est également d'une grande importance pour estimer le taux d'ionisation par les rayons cosmiques, un paramètre fondamental pour l'évolution galactique. Depuis l'article originel de 2004 [7] basé sur des observations du gaz diffus, qui a proposé un taux d'ionisation plus élevé qu'attendu grâce à l'interprétation des observations de H₃⁺, de nombreuses observations ont eu lieu, qui

ont confirmé cette valeur haute du taux d'ionisation. Ceci est d'une importance considérable en astrophysique pour comprendre les mécanismes d'ionisation de H_2 par les rayons cosmiques [8]. H_3^+ a aussi été découvert dans la zone moléculaire centrale de la Galaxie, avec une observation en absorption dans un état métastable 3,3 contrairement au milieu interstellaire diffus local, impliquant des mécanismes de formation et d'excitation complexes.

En conclusion, H_3^+ est un ion moléculaire d'une grande importance pour la compréhension des mécanismes dans les milieux ionisés, des planètes géantes au milieu interstellaire. La connaissance de sa spectroscopie et de ses constantes de réaction est pour l'astrophysique un facteur essentiel pour la compréhension des mécanismes physiques auquel il est associé.

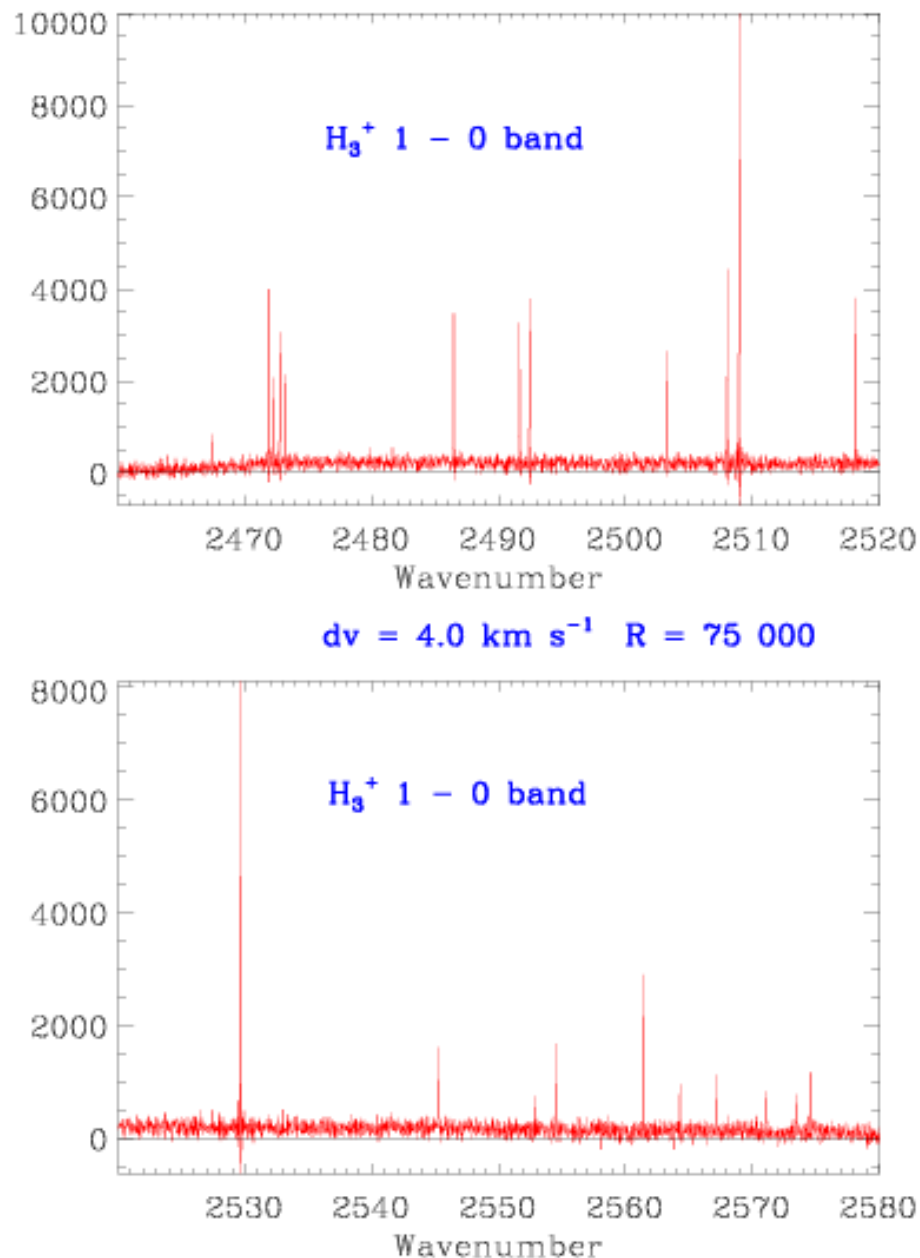


Fig. 1: Spectre de H_3^+ dans la bande ν_2 observée en octobre 1998 au CFHT à une résolution de 75 000. Le spectre en émission apparaît sur un continuum virtuellement à zéro, en raison des fortes absorptions du méthane présent dans l'atmosphère plus profonde et bloquant toute réflexion solaire. A cette résolution spectrale, l'effet des vents ionosphériques est mesurable par effet Doppler, contraignant la circulation ionosphérique dans H_3^+

Références

- [1] Drossart, P., Maillard, J.P. *et al.* Detection of H_3^+ on Jupiter. *Nature* **340**, 539-541 (1989)
- [2] Maillard, J.P., Drossart, P., Watson, J. K. G., Kim, S. J., Caldwell. H_3^+ fundamental band in Jupiter's auroral zones at high resolution from 2400 to 2900 inverse centimeters. *ApJ Lett.* **363**, L37-L31 (1990)
- [3] Geballe, T.R. *et al.* Detection of H_3^+ emission lines in Saturn, *ApJ Lett.* **408**, 109 (1993)
- [4] Trafton, L.M. *et al.* Detection of H_3^+ from Uranus, *ApJ* **405**, 76 (1993)
- [5] Geballe, T.R & Oka, T., Detection of H_3^+ in interstellar space. *Nature* **384**, 334 (1996)
- [6] Oka, T., Chemistry, astronomy and physics of H_3^+ . *Phil. Trans. R. Soc. A* **370**, 4991-5000 (2012)
- [7] Le Petit, F. *et al.*, H_3^+ and other species in the diffuse cloud towards ζ Persei: A new detailed model. *A&A* **417**, 917 (2004)
- [8] Le Petit, F. *et al.*, Physical conditions in the central molecular zone inferred by H_3^+ . *A&A* **585A**, 105 (2016)

A l'aube de l'astrochimie organique

1*

Charlotte Vastel

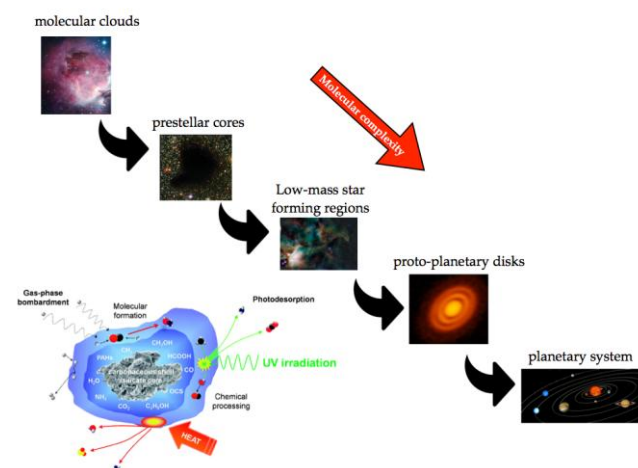
I.IRAP, Université de Toulouse, CNRS, UPS, CNES, F-31400 Toulouse, France

* cvastel@irap.omp.eu

Abstract

L'étude de la complexité moléculaire dans les différentes étapes amenant à la formation stellaire est fondamentale pour comprendre comment les briques chimiques de la vie s'assemblent [1]. L'histoire de notre système solaire débute par l'effondrement local d'un nuage de gas et de poussières. Dans la première étape, nous avons l'étape de coeur dit préstellaire, froid et dense, dans laquelle la complexité moléculaire est initiée [2,3]. Les manteaux glacés des grains de poussière contiennent des molécules hydrogénées simples et complexes. Les molécules composant ces manteaux vont permettre de développer des molécules complexes organiques (COMs), à savoir des molécules carbonées ayant au moins 6 atomes. Dans une deuxième étape, à la suite de l'effondrement gravitationnel, une source centrale se forme et chauffe la poussière environnante. Un disque circumstellaire se forme et le processus de formation des planètes est enclenché. Simultanément avec l'effondrement, de la matière est éjectée vers l'extérieur, provoquant des chocs avec le matériel environnant. Le chauffage et les chocs permettent de relâcher les espèces moléculaires formées à la surface des grains déclenchant une série de réactions permettant de synthétiser des molécules encore plus complexes. Un très grand nombre de molécules complexes ont été détectées en direction de ces coeurs appelés *hot corinos* [3].

Plus tard ces molécules peuvent être stockées dans les manteaux glacés des grains dans les zones les plus froides et les plus denses des disques proto-planétaires et être distribuées aux planètes en formation, aux comètes et aux astéroïdes. La communauté astrochimie a maintenant besoin d'une théorie fiable concernant les origines de l'astrochimie organique: quelles molécules sont formées, où, quand et comment? Quel est le lien entre la chimie organique du milieu interstellaire et du système solaire?



Je présenterai les résultats d'observations (IRAM-30m, IRAM-NOEMA, ALMA) pour comprendre la composition chimique des premières étape de la formation d'étoiles type solaire. Ces observations spectroscopiques à haute résolution spectrale couvrent un domaine permettant d'étudier un grand nombre d'espèces chimiques, de résolution spatiale de plus en plus grande permettant de révéler les petites structures. Je présenterai aussi comment la communauté s'organise pour développer des outils (e.g. du logiciel CASSIS: <http://cassis.irap.omp.eu/>), permettant l'identification rapide des espèces moléculaires (bases de données CDMS, JPL,

NIST et couplage avec VAMDC), en lien avec les outils de transfert radiatif et modèles de chimie.

Fig.: Low mass star formation and sketch for the molecular formation on the grain mantles [4].

Références

- [1] Caselli & Ceccarelli 2014, A&ARv, 20, 56
- [2] Vastel et al. 2014, ApJ 795, 2
- [3] López-Sepulcre et al. 2015, MNRAS 449, 2438
- [4] Burke and Brown, PCCP, 12, 5947

Impact de la spectroscopie pour la modélisation et l'observation d'atmosphères de planètes et exoplanètes similaires à la Terre

Martin Turbet^{1,*}

1. Observatoire astronomique de l'Université de Genève, 51 chemin des Maillettes, 1290 Versoix, Suisse.

** martin.turbet@unige.ch*

Abstract

Mesurer et modéliser avec précision les spectres d'absorption infrarouge de H₂O, CH₄ et H₂ mélangés à du CO₂ est d'une grande importance pour les sciences planétaires. Ces spectres comprennent une contribution due à l'absorption locale par les raies rovibrationnelles de chaque espèce gazeuse, qui peut être calculée à partir de bases de données spectroscopiques, et une contribution à large bande souvent appelée "continuum".

Les continua – souvent mal caractérisés – sont pourtant cruciaux pour estimer le bilan radiatif des atmosphères planétaires, et donc pour modéliser avec précision l'évolution de l'atmosphère des planètes telluriques du système solaire et au-delà.

J'expliquerai dans un premier temps comment une meilleure connaissance des spectres infrarouges des atmosphères riches en CO₂ – et particulièrement des continua (dus aux absorptions induites par collision ou absorptions par les ailes de raie lointaines) – permet de réaliser d'importants progrès dans notre compréhension des climats passés de la planète Mars primitive, il y a 3-4 milliards d'années, au moment où des réseaux de rivière (formées par des écoulements d'eau liquide) et des lacs se sont formés à la surface de la planète rouge.

J'expliquerai dans un deuxième temps comment ces mêmes spectres infrarouges peuvent en fait être utilisés pour préparer l'observation des atmosphères d'exoplanètes telluriques avec le futur télescope spatial James Webb de la NASA/ESA (lancement prévu dans quelques années seulement). Je montrerai notamment comment une bonne connaissance de l'absorption dans les régions spectrales infrarouge de faible absorption (souvent dominées par les continua) est cruciale pour détecter l'émission thermique de ces exoplanètes telluriques et ainsi caractériser la composition et la nature de leur atmosphère. Cela provient du fait que l'émission thermique d'une planète est maximale, et donc beaucoup plus facile à détecter, dans les fenêtres atmosphériques spectrales, c'est à dire là où l'absorption par l'atmosphère est minimale.

Vers la description quantitative de la photolyse du méthanol via une expérience pompe-sonde VUV-VUV

Oliver J. HARPER*, Bérenger GANS et Séverine BOYE-PERONNE

Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), UMR 8214, Orsay, France

* oliver.harper@u-psud.fr

Des comètes aux atmosphères planétaires, des nuages interstellaires aux étoiles, les molécules sont présentes dans la plupart des milieux astrophysiques [1]. Leur irradiation dans le domaine spectral de l'ultra-violet du vide (VUV, $\lambda < 200$ nm) par le flux solaire ou le flux galactique peut induire des processus photophysiques comme la dissociation ou l'ionisation. Les produits ainsi générés participent alors à des réactions chimiques formant un réseau photochimique complexe qui mène à des espèces de plus grande taille, notamment les MOC (molécules organiques complexes). Afin de modéliser correctement la photochimie de ces milieux et de mieux comprendre les observations astrophysiques, des expériences en laboratoire sont essentielles pour décrire précisément les étapes primaires de photolyse ou de photoionisation. Dans cet exposé, je présenterai un exemple de travail expérimental mené à l'ISMO dans le cadre de ma thèse pour obtenir des données quantitatives sur la photodissociation VUV du méthanol (CH_3OH).

Le méthanol est une molécule d'intérêt astrophysique détectée en phase gazeuse dans les nuages interstellaires et les atmosphères planétaires, mais aussi en phase solide à la surface des comètes et dans les grains et glaces des disques protoplanétaires. La mesure fiable de rapports de branchements pour toutes les voies de fragmentation de CH_3OH est primordiale pour modéliser les processus photo-induits, en particulier à 121,6 nm qui est une composante spectrale dominante du flux solaire. De nombreux travaux théoriques [2] et expérimentaux [3-5] existent à différentes énergies d'excitation, mais la détermination de rapports de branchement résultante n'est au mieux que partielle [3,4].

Pour obtenir un jeu complet de rapports de branchement, j'utilise une méthode originale pompe-sonde VUV-VUV qui permet de détecter toutes les voies de fragmentation et de sonder l'énergie interne des produits de photolyse (voir Figure ci-dessous) [6]. Le montage expérimental couple 2 rayonnements lasers VUV, un jet moléculaire et un spectromètre de masse par temps de vol. Je présenterai les premiers résultats obtenus pour la photolyse de CH_3OH à 118 nm, étape préliminaire à l'étude à 121,6 nm.

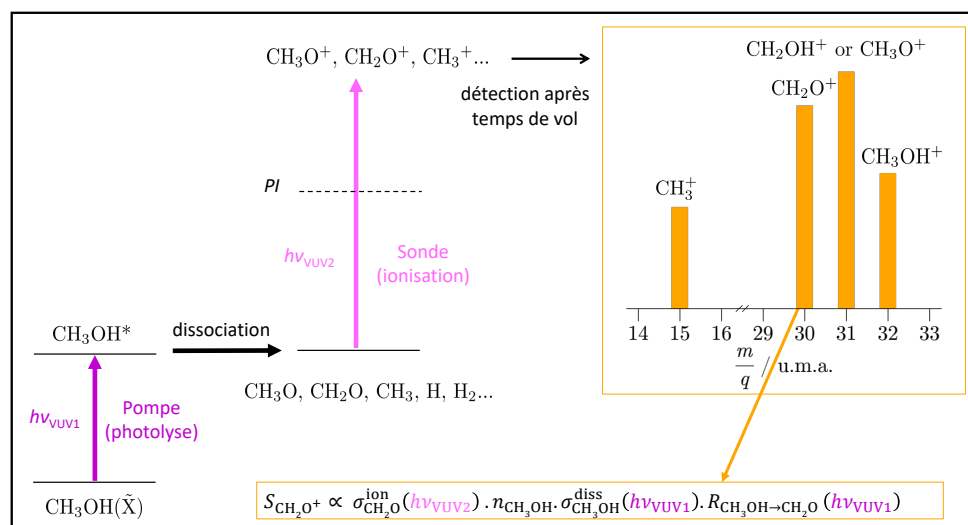


Schéma de principe de l'expérience pompe-sonde VUV-VUV pour mesurer les rapports de branchement de la photolyse du méthanol par spectrométrie de masse

Remerciements

Ce travail bénéficie du soutien financier du programme national de l'INSU de Physique et Chimie du Milieu Interstellaire (PCMI), ainsi que de l'Agence Nationale pour la Recherche à travers le contrat JCJC PRIMA (ANR-17-CE30-0031).

Références

- [1] Herbst, *International Reviews in Physical Chemistry*, **36**(2), 287-331 (2017)
- [2] Buenker *et al.*, *Journal of the Americal Chemical Society*, **106**(16), 4362-4368 (1984)
- [3] Yuan *et al.* *Chinese Journal of Chemical Physics*, **21**(4), 301 (2008)
- [4] Lucas, *et al.* *Chemical Physics Letters*, **619**, 18-22 (2015)
- [5] Öberg *et al.* *Astronomy & Astrophysics*, **504**(3) 891-913 (2009)
- [6] Gans *et al.*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13**(18), 8053-8600 (2011)

The AILES IR Beamline at Synchrotron SOLEIL. Tools for Infrared and THz Quantitative Spectroscopy.

Laurent Manceron^{1,2*}, **Pascale Roy**,¹ et **Jean-Blaise Brubach**¹ *Ligne AILES, Synchrotron SOLEIL.*

1. Ligne AILES, Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, St-Aubin BP48, F-91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France

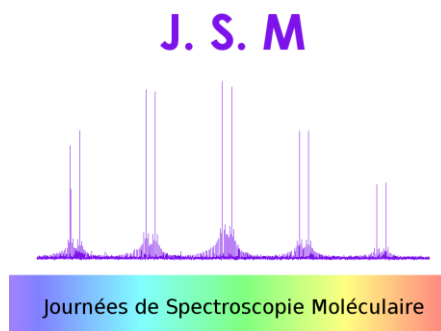
2. Sorbonne Université, CNRS, MONARIS, UMR 8233, 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France. ...

** laurent.manceron@synchrotron-soleil.fr*

Abstract

In this presentation, we will briefly recall advantages and limitations of Fourier Transform interferometric techniques for high resolution Infrared measurements and the contribution of synchrotron radiation to this field in the last decade, focusing on the performances of the AILES-Beamline at the National Synchrotron Center, SOLEIL [1,2].

Specific tools, developed and available on AILES for the scientific community, will be briefly presented and some contributions to quantitative spectroscopy will be illustrated using a few examples of measurements on trace gases of atmospheric interest. Finally, we will mention remaining challenges and possible leads for improving quantitative accuracy.



Acknowledgments JSM thanks all its sponsors for their support.

Références

[1] J.B. Brubach, L. Manceron, M. Rouzières, O. Pirali, D. Balcon, F. Kwabia Tchana, V. Boudon, M. Tudorie, T. Huet, A. Cuisset, P. Roy, “Performance of the AILES THz-IR Beamline on Soleil for High Resolution Spectroscopy”, *Infrared Physics and Technology*, 223, 2009.

[2] J. Barros, C. Evain, E. Roussel, L. Manceron, J.-B. Brubach, M.-A. Tordeux, M.-E. Couprie, S. Bielawski, C. Szwaj, M. Labat, P. Roy, “Characteristics and development of the coherent synchrotron radiation sources for THz spectroscopy”, *J. Mol. Spectrosc.*, 315,3 (2015).

Micro-solvatation de l'hydantoïne

Sébastien Gruet^{1,2}, Cristóbal Pérez^{1,3}, Amanda L. Steber^{1,3}, et Melanie Schnell^{1,3}

1. Deutsches Elektronensynchrotron (DESY), Notkestrasse 85, D-22607 Hamburg, Germany.

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

3. Institut für Physikalische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Max-Eyth-Strasse 1, D-24118 Kiel, Germany.

Abstract

La complexation moléculaire de l'hydantoïne ($C_3H_5N_2O_2$), un composé organique hétérocyclique, a été étudiée par spectroscopie micro-ondes chirped pulse dans la gamme de fréquences comprises entre 2 et 8 GHz. Cette étude fournit un premier aperçu sur le potentiel d'interaction de l'hydantoïne avec l'eau au niveau moléculaire. L'analyse des spectres large bande enregistrés à haute résolution, a permis d'identifier plusieurs espèces monohydratés et dihydratés de ces complexes. Ces données expérimentales apportent une première indication sur les sites de liaison préférentiels de l'eau et sont comparées avec des résultats de calculs de chimie quantique. Des informations structurales précises (longueurs de liaison, angles, types de liaison) ont également pu être déduites par substitution isotopique en réalisant des expériences complémentaires avec un mélange $H_2^{18}O/H_2^{16}O$. La structure hyperfine due au couplage quadripolaire des deux atomes ^{14}N présents dans la structure de l'hydantoïne est résolue et a pu être analysée.

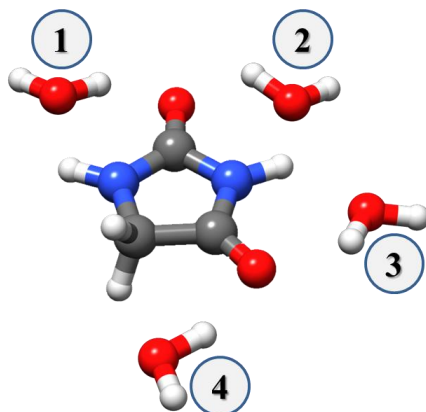


Fig. 1: Optimisation de la géométrie par calculs de chimie quantique pour le complexe monohydraté de l'hydantoïne

Structural analysis of a dermatan sulfate tetrasaccharide (DS-dp4) by coupling mass spectrometry / gas phase IRMPD spectroscopy

Gina Renois-Predelus¹, Baptiste Schindler¹ et Isabelle Compagnon^{1,2*}

1. Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, Institut Lumière Matière, F-69622, Villeurbanne, France

2. Institut Universitaire de France IUF, 103 Blvd St Michel, 75005 Paris, France

* isabelle.compagnon@univ-lyon1.fr

Abstract

We report an original MS-based hyphenated method for the elucidation of the sulfate position in GalNAc and the epimerization in GAG fragments. It consists of measuring simultaneously the MS/MS spectrum and the gas phase IR spectrum to gain direct structural information. This is possible using a customized MS instrument, modified to allow injection of a tunable IR laser inside the instrument for in situ spectroscopy of trapped ions. This approach was used for the analysis of the hexuronic fragment and the sulfated GalNAc fragments present in the dermatan sulfate tetrasaccharide. In addition, we provide the reference IR fingerprint of GlcA, IdoA and sulfated GalNAc monosaccharide standards. Remarkably, we show that the gas phase IR fingerprint of reference hexuronic acid and sulfated GalNAc monosaccharides can be transposable to oligosaccharides. Therefore, the method presented here is predictive and allows structural elucidation of unknown GAG fragments, even in the absence of referenced standards.

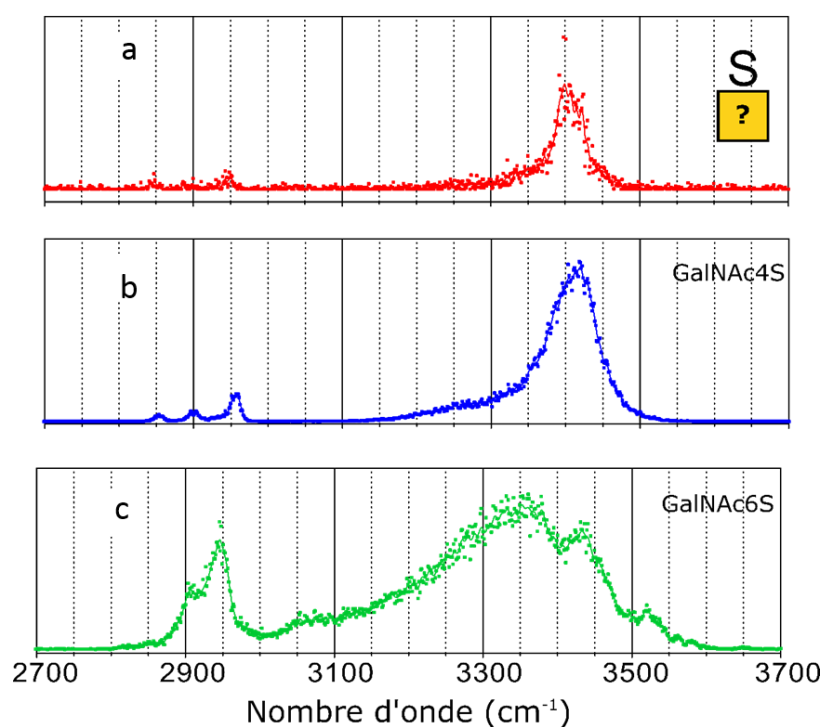


Fig. 1: MS-IR spectrum of a sulfated GalNAc fragment of the dermatan sulfate tetrasaccharide (a) compared with the standard-reference MS-IR spectra GalNAc4S (b) and GalNAc6S (c)

Acknowledgments This work was supported by Institut Universitaire de France, ANR Circé (grant ANR-16-CE30- 0012) the Fédération de Recherche André Marie Ampère and the Glycophysics Network (web: [hwp://glyms.univ-lyon1.fr](http://glyms.univ-lyon1.fr)) funded by the French Agence Nationale de la Recherche (grant ANR - 2015 - MRSEI - 0010).

Comparaison de méthodes DFT et *ab initio* appliquées au calcul de structures et énergies de complexes microsolvatés

Mhamad Chrayteh, Pascal Dréan *, Annunziata Savoia et Thérèse R. Huet

1. Université de Lille, CNRS, UMR 8523 - PhLAM-Physique des Lasers Atomes et Molécules, F-59000 Lille, France

* pascal.drean@univ-lille.fr

Résumé

La végétation terrestre émet une grande quantité de composés organiques, principalement des monoterpènes, molécules constituées de deux motifs isoprène, de formule générale $(C_5H_x)_2$. Les pinènes et le limonène sont les composés les plus abondants. Leur insaturation les rend très réactifs vis-à-vis de l'ozone, du radical OH et des oxydes d'azote. Les produits primaires d'oxydation sont des aldéhydes ou cétones. Depuis quelques années, notre groupe s'est engagé dans l'étude de la microsolvatation de ces molécules, susceptible de jouer un rôle en chimie atmosphérique. L'exposé portera en particulier sur les hydrates du myrténal, du périllaldéhyde, de la verbénone et de la fenchone caractérisés par spectroscopie de rotation dans le domaine microonde.

Les calculs de chimie quantique menés aux niveaux B3LYP-D3BJ / def2-TZVP et MP2/6-311++G(d,p) nous ont permis d'optimiser la géométrie de nombreux conformères de mono, di et trihydrates pour chaque molécule. Les constantes de rotation associées à chaque structure, et la connaissance des moments dipolaires nous ont permis de prédire l'allure du spectre de rotation de chaque complexe. Expérimentalement, les hydrates peuvent être formés par la détente supersonique d'un mélange molécule – eau entraîné par un gaz porteur, en l'occurrence le néon. La chambre de détente, maintenue sous vide, est la cavité Fabry-Pérot d'un spectromètre microonde à transformée de Fourier, fonctionnant dans la gamme de fréquences de 2 à 20 GHz. Nous avons ainsi pu obtenir les signatures spectrales de la quasi-totalité des hydrates prévus par les calculs.

Afin de pouvoir déterminer des structures expérimentales, se limitant à l'agencement des molécules d'eau autour de la molécule hôte, nous avons remplacé l'eau normale par de l'eau marquée à l'oxygène 18. Pour chaque espèce, les jeux de constantes – celles des espèces normales et celles des espèces totalement et partiellement substituées – ont permis d'obtenir une structure dite de substitution où les coordonnées des atomes d'oxygène dans le système d'axes principaux sont calculées uniquement à partir des constantes expérimentales et une structure dite effective, c'est-à-dire dans l'état fondamental de vibration, où des paramètres structuraux sont ajustés aux moments d'inertie. Les structures peuvent ainsi être comparées à celles obtenues par calculs de chimie quantique.

Remerciements

Ce travail bénéficie du support du LabEx CaPPA, contrat ANR-11-LABX-0005-01, de la région Haut-de-France, du FEDER, et du MESRI. C'est une contribution au CPER CLIMIBIO.

Résumés des présentations par affiche

NOM	Prénom	Laboratoire	Titre	no. poster
CHIN	Wutharath	ISMO	Effets d'agrégation et d'hydratation de l'acide pyruvique examinés par la spectroscopie IR	1
DEKHILI	Rawdha	CSPBAT	Scattering Correlation Spectroscopy and Raman Spectroscopy of Thiophenol on Gold Nanoparticles: Comparative Study between Nanospheres and Nanourchins	2
IMBRECKX	Anne-Constance	GSMA	High-resolution spectroscopic study of the H ₂ O-CO ₂ van der Waals complex in the overtone range	3
DÉFOSSEZ	Florent	CQP	Test d'un Oscillateur Paramétrique Optique picoseconde pour le projet SAFESIDE – Projet INTERREG V France-Wallonie-Vlaanderen pour la détection de gaz	4
IBRAHIM	Chehem Mohammed	GSMA	Etude de la relaxation de molécules d'intérêt atmosphériques pour la modélisation de signaux photoacoustique	5
JANSSEN	Christof	LERMA	Accurate theoretical and experimental ozone spectroscopy for the consistent measurement of atmospheric ozone	6
TÉ	Yao	LERMA	Impact of the a priori profile of CO ₂ on its atmospheric column determination at the station TCCON-Paris	7
KUTZNER	Rebecca	LISA	Multi-year to diurnal evolution of atmospheric ammonia observed over the Paris region by a ground-based remote sensing observatory	7b
LECASSE	Florian	GSMA	Contribution à l'étude de la désorption du CO ₂ lors de la dégustation d'un vin de Champagne par spectrométrie laser infrarouge	8
CHEN	Weidong	PhLAM	Infrared laser heterodyne radiometers for ground-based measurements of greenhouse gases in the atmospheric column	9
ANANTHARAJAH	Anusanth	LISA	Analyse à haute résolution de l'absorption à 12.6 µm de la molécule de chlorure de nityle ClNO ₂	10
BOUDON	Vincent	ICB	Spectroscopie infrarouge à haute résolution de SiF ₄ – Expérience et simulation	11
DRIDI	Nawel	GSMA	Line Intensities parameters of Methyl Chloride in the 13 µm region	12
FARJI	Amal	CQP	Line intensities in the far-infrared spectra of ¹² CH ₄ , ¹² CH ₃ D and ¹² CHD ₃	13
JACQUEMIN	Clément	GSMA	Asservissement en fréquence de lasers à cascade quantique	14
LECORDIER	Louis	LMD	Testing the parity symmetry in cold chiral molecules using vibrational spectroscopy	15

MANCEAU	Mathieu	LPL	Long wavelength ($\lambda \sim 17\mu\text{m}$) rovibrational quantum cascade laser spectroscopy of N ₂ O	16
RICHARD	Cyril	ICB	Analyse des bandes ν_2 et ν_4 des 5 isotopologues du germane	17
TRAN	Dang-Bao-An	LPL	High-precision mid-infrared spectroscopy with a widely tuneable SI-traceable frequency-comb-stabilised QCL	18
WALL	Thomas	Imperial College London	Mid-IR detection and spectroscopy of polyatomic molecules inside a cryogenic buffer gas cell	19
BELKHODJA	Yacine	MONARIS	JET-COOLED HIGH RESOLUTION INFRARED LASER SPECTROSCOPY OF Kr-H ₂ O IN THE REGION OF THE BENDING MODE OF H ₂ O	20
BRUCKHUISEN	Jonas	MONARIS	JET-COOLED HIGH RESOLUTION INFRARED SPECTROSCOPY INVESTIGATION OF THE CONFORMATIONAL LANDSCAPE OF 3-METHOXYPHENOL	21
ATTAFI	Yousra	LISA	Auto-élargissements et élargissements par N ₂ des transitions rovibrationnelles dans la bande ν_6 de l'iodure de méthyle (1 ² CH ₃ I) à température ambiante : la dépendance en J et K	22
COUSIN	Elise	GSMA	H ₂ O line shape parameters broadened by CO ₂ : measurements and calculations	23
MOUELHI	Meriem	LPCA	Broadening coefficients of rotational transitions of H ₂ S measured by submillimeter-wave spectroscopy and theoretical calculations	24
RADDAOUI	Emna	MONARIS	Line parameters measurements and modeling for the ν_6 band of CH ₃ I: A complete line list for atmospheric databases	25
TRAN	Duc Dung	LMD	Evaluation of new Collision-induced absorption measurements of oxygen at 1.27 μm using the SPARTE calibration/validation chain	26
CHITARRA	Olivia	ISMO	Spectroscopie rotationnelle et vibrationnelle du Cyanoadamantane	27
DINDIC	Christina	IPC Aachen	Microwave Spectroscopic and Quantum Chemical Investigations on Acetylthiophenes and 2-Acetylfuran	28
FERRES	Lynn	IPC Aachen	Lowering the Torsional Barriers by Sterical Hindrance: Microwave Spectrum of the Three-Top Molecule 2,6-Dimethylanisole	29
HAKIRI	Rihab	LISA	The heavy atom structure of 2-thiophenecarboxaldehyde in the gas-phase	30
NGUYEN	Thuy	LISA	MICROWAVE SPECTROSCOPIC AND QUANTUM CHEMICAL INVESTIGATIONS ON 2-METHYLPYRROLE	31
SAVOIA	Nunzia	PhLAM	Caractérisation physico-chimique du céto limonène par spectroscopie micro-onde 2-20 GHz	32

BEJJANI	Raghd	IPR	Instrumentation for Fourier Transform Incoherent broad-band cavity enhanced absorption spectroscopy of astrophysical anions	33
LIBERT	Alexis	ICMN	Cavity-enhanced and high resolution Fourier-transform spectroscopy	34
WANG	Gaoxuan	LPCA	Prism-based broadband optical cavity (400 – 1100 nm) for high-sensitivity cavity enhanced absorption spectroscopy	35
BOOTH	Jean-Paul	LPP	Vacuum ultraviolet absorption spectroscopy of oxygen discharges	36
GOUID	Zied	LISA	Photoionization and dissociative photoionization of methyl isocyanide: experiment and theory	37
HASSENFRTZ	Maud	ISMO	Determination of the absolute photoionisation cross section of the amidogen free radical	38
ROSS	Amanda	ILM	Locating low- Ω states of nickel deuteride, NiD	39
DAHMANI	Rahma	MSME	In silico investigations of CO ₂ adsorption in Azolate-based Metal-Organic Frameworks	40
MANACHOU	Marwa	U Tunis El Manar	Theoretical study of the mechanism and regioselectivity in the formation of pyrazolo[1,5-a]-[1,3,5]-triazines and pyrazolo[1,5-a]-[1,3,5]triazinones: a DFT study	41

Effets d'agrégation et d'hydratation de l'acide pyruvique examinés par la spectroscopie IR

Wutharath Chin ^{1*}, Rodolphe Pollet ²

1. ISMO, CNRS, Université Paris-Sud – Orsay

2. NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay – CEA Saclay Gif-sur-Yvette

* wutharath.chin@u-psud.fr

Abstract

L'acide pyruvique et d'autres composés α -dicarbonyles sont des molécules très abondantes dans les aérosols atmosphériques et à la surface de l'eau [1]. Elles proviennent principalement de la photo-oxydation de gaz organiques dans l'atmosphère et de la dégradation par voie photochimique de matière organique des eaux de surface. L'acide pyruvique (PA, $C_3H_4O_3$) qui résulte de l'oxydation de l'isoprène est présent dans l'atmosphère sous forme d'aérosols et en phase gazeuse. En solution, PA est un modèle pour étudier la matière organique des aérosols [2]. Dans l'eau, la plupart des α -dicarbonyles sont sous la forme hydratée geminal diol (2 fonctions OH), à l'exception de l'acide pyruvique qui peut conserver ses groupements cétone ($=CO$). Pour mieux comprendre la formation des composés geminal diol, il est nécessaire de bien comprendre l'interaction entre l'eau et les α -dicarbonyles, notamment en prenant en compte les complexes hydratés non-covalents [3], ce qui n'est pas le cas dans les modèles actuels.

Nous présentons ici la signature vibrationnelle de l'acide pyruvique en solution et en matrice cryogénique. L'étude conjointe par spectroscopie IR par transformée de Fourier et par des calculs de chimie quantique nous permet de proposer une attribution plus précise que celle publiée dans la littérature. Nous montrons aussi la signature du complexe hydraté 1:1 de PA. Enfin, nous nous intéressons aux phénomènes d'agrégation de PA, processus pouvant être intéressant pour appréhender les toutes premières étapes de la nucléation.

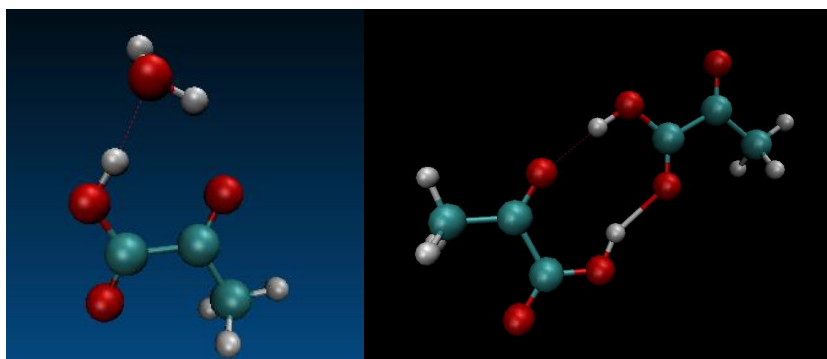


Fig. 1: Géométries des formes les plus stables pour le complexe hydraté de l'acide pyruvique avec une molécule d'eau (gauche) et pour le dimère d'acide pyruvique PA_2 (droite). Calculs réalisés au niveau PBE0-def2TZVPP.

Acknowledgments Les auteurs remercient M. Georges Aoun ainsi que le LABEX PALM (ANR-10-LABX-0039-PALM) et l'ANR pour leur soutien.

Références

- [1] Kawamura, K.; Imai, Y.; Barrie, L. A. *Atmos. Environ.* 39, 599 (2005).
- [2] Rincon, A. G.; Guzman, M. I.; Hoffmann, M. R.; Colussi, A. J. *J. Phys. Chem. Lett.* 2010, 1, 368–373
- [3] M. K. Maron, K. Takahashi, R. K. Shoemaker and V. Vaida, *Chem. Phys. Lett.*, 513, 184 (2011) ; K. L. Plath, J. L. Axson Galen, C. Nelson, K. Takahashi, R. T. Skodje and V. Vaida, *React. Kinet. Catal. Lett.* 96, 209–224 (2009).

Scattering Correlation Spectroscopy and Raman Spectroscopy of Thiophenol on Gold Nanoparticles: Comparative Study between Nanospheres and Nanourchins

Rawdha Dekhili,[‡] Dahia Issaad,[†] Hanane Moustouai,[‡] Aicha Medjahed,[†] Lazhar Lalaoui,[†] Jolanda Spadavecchia,[‡] Mohamed Bouafia,[†] Marc Lamy de la Chapelle,^{‡,§} and Nadia Djaker*,[‡]

[†]Laboratoire d'Optique Appliquée, Université Ferhat Abbas Sétif 1, El-Bez, DZ-19000 Setif, Algeria

[‡]Laboratoire CSPBAT, CNRS (UMR 7244), Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, UFR SMBH, 74 rue Marcel Cachin, F-93017 Bobigny, France

[§]Southwest Hospital, Third Military Medical University, Chongqing 400038, China

E-mail : rawdha.dekhili@univ-paris13.fr & nadia.djaker@univ-paris13.fr

ABSTRACT:

Gold nanoparticles (GNPs) are widely used in many domains, such as analytical chemistry, catalysis, and nanomedicine.^{1–5} Depending on their shape and morphology, GNPs show different optical properties and surface reactivities, which make them the best candidates in the fields of drug delivery, nanovectorization, and photothermal therapy, especially branched GNPs.^{6–8} In the case of nanostars, nanoflowers, and nanourchins, many sharp tips are present along their surface. These sharp tips are responsible for a strong enhancement of their interaction with light, inducing higher thermal effects or higher field enhancement (e.g., for surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS), and also for their superhydrophobic properties.⁹

The surface characterization of branched and spherical gold nanoparticles (GNPs) was done by two complementary techniques: scattering correlation spectroscopy (SCS) and surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS). Thiophenol was used as a surface marker to probe the surface area and the gold–thiophenol interaction in gold nanourchins (GNUs) and gold nanospheres (GNSs). We observed that, for GNU, the thiophenol is first grafted on the core, with a saturation concentration of about 10–3 M as observed for GNSs. Afterward, the saturation of the branches occurs at a higher thiophenol concentration (~1 M). A numerical calculation of the surface areas of GNSs of different sizes allowed for the estimation of the GNU surface area. The hydrodynamic radius was measured at different steps of thiophenol–GNP functionalization. By comparing spherical and nonspherical nanoparticles, we demonstrate that the molecule–GNP interaction is highly dependent on the nanoparticle morphology (size and shape).

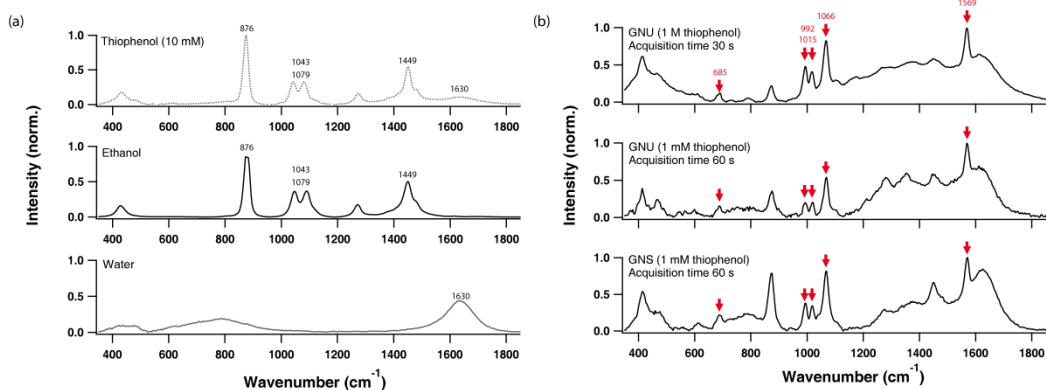


Fig. 1 : (a) Raman spectra of thiophenol (10 mM) solution in ethanol/water (80%/20%), ethanol, and pure water. (b) SERS spectra of thiophenol at 1 mM incubated with GNS, of thiophenol at 1 mM incubated with GNU, and of thiophenol at 1 M incubated with GNU

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Region Ile-de-France within the framework of DIM C'Nano IdF and the Campus France Agency as part of the Tassili agreement program.

REFERENCES

- (1) Dreaden, E. C.; Alkilany, A. M.; Huang, X. H.; Murphy, C. J.; ElSayed, M. A. The golden age: gold nanoparticles for biomedicine. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 2740–2779.
- (2) El-Sayed, I. H.; Huang, X.; El-Sayed, M. A. Surface Plasmon Resonance Scattering and Absorption of anti-EGFR Antibody Conjugated Gold Nanoparticles in Cancer Diagnostics: Applications in Oral Cancer. *Nano Lett.* 2005, 5, 829–834.
- (3) Huang, X.; Jain, P. K.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. Plasmonic photothermal therapy (PPTT) using gold nanoparticles. *Lasers Med. Sci.* 2008, 23, 217–228.
- (4) Moustou, H.; Movia, D.; Dupont, N.; Bouchemal, N.; Casale, S.; Djaker, N.; Savarin, P.; Prina-Mello, A.; de la Chapelle, M. L.; Spadavecchia, J. Tunable Design of Gold(III)-Doxorubicin Complex PEGylated Nanocarrier. The Golden Doxorubicin for Ontological Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 19946–19957.
- (5) Sultana, S.; Djaker, N.; Boca-Farcau, S.; Salerno, M.; Charnaux, N.; Astilean, S.; Hlawaty, H.; de la Chapelle, M. L. Comparative toxicity evaluation of flower-shaped and spherical gold nanoparticles on human endothelial cells. *Nanotechnology* 2015, 26, 055101.
- (6) Han, J.; Li, J.; Jia, W.; Yao, L.; Li, X.; Jiang, L.; Tian, Y. Photothermal therapy of cancer cells using novel hollow gold nanoflowers. *Int. J. Nanomed.* 2014, 9, 517–526.
- (7) Kumari, S.; Singh, R. P. Glycolic acid-g-chitosan-gold nanoflower nanocomposite scaffolds for drug delivery and tissue engineering. *Int. J. Biol. Macromol.* 2012, 50, 878–883.
- (8) Pileni, M. P. Control of the size and shape of inorganic nanocrystals at various scales from nano to macrodomains. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 9019–9038.
- (9) Wang, X. S.; Yang, D. P.; Huang, P.; Li, M.; Li, C.; Chen, D.; Cui, D. X. Hierarchically assembled Au microspheres and sea urchin-like architectures: formation mechanism and SERS study. *Nanoscale* 2012, 4, 7766–7772.

High-resolution spectroscopic study of the H₂O-CO₂ van der Waals complex in the overtone range

A.C. Imbreckx¹, M. Herman², T. Vanfleteren², T. Foldes², N. Moazzen-Ahmadi³ et C. Lauzin^{1*}

1. Institute of Condensed Matter and Nanosciences, Université Catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve B-1348, Belgium

2. Laboratoire de Chimie Quantique et photophysique, CP160/09, Université libre de Bruxelles, Roosevelt ave, 50, B-1050, Belgium

3. University of Calgary, Department of Physics and Astronomy, Calgary, AB, Canada T2N 1N4

* clement.lauzin@uclouvain.be

Abstract

The jet-cooled spectrum of the H₂O-CO₂ van der Waals complex has been recorded in the 1.4 μm region by cavity ring-down spectroscopy. Two *b*-type vibrational bands have been observed and analysed. The rotational assignment has been achieved using a combination of four sets of asymmetric rotors for each vibrational band in order to model the internal rotation of the H₂O and CO₂ units. The band at 7247 cm^{-1} is assigned to H₂O, (101) in terms of the ($\nu_1\nu_2\nu_3$) vibrational quantum number of the H₂O monomer. The band at 7238 cm^{-1} is tentatively assigned to H₂O, (200) + an intermolecular mode excited in the complex. New vibration-rotation constants are provided for the excited states and improved ones are obtained for the ground state. The symmetry of the wavefunction, the effect of vibrational excitation on the tunneling dynamics and the vibrational assignment are discussed. Finally estimation of the lifetime in these two excited vibrational states are determined and discussed.

Test d'un Oscillateur Paramétrique Optique picoseconde pour le projet SAFESIDE – Projet INTERREG V France-Wallonie-Vlaanderen pour la détection de gaz

Florent Défossez ^{1,2*}, Raphaël Vallon ¹, Bertrand Parvitte ¹, Sylvain Brohez ², Chems-Eddine Ouinten ³, Alexandre Gognau ³, Jean-Bernard Lecourt ³, Yves Hernandez ³, Virginie Zéninari ¹

1. Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique, UMR 7331 CNRS, Université de Reims, BP 1039, 51687 Reims Cedex 2 – France

2. Institut de Recherche en Sciences et Management des Risques, Université de Mons, 56 Rue de l'Épargne 7000 Mons – Belgique

3. Multitel, Innovation Centre, Parc Initialis, 2 Rue Pierre et Marie Curie, 7000 Mons – Belgique

*florent.defossez@univ-reims.fr

Résumé

Le principal objectif du projet INTERREG V France-Wallonie-Vlaanderen SAFESIDE [1] est de développer de nouvelles solutions de caractérisation spectroscopique, à distance ou embarquée, pour la détection de gaz dans l'air, notamment dans le cas de fuites accidentelles sur des sites industriels à risque, ou pour l'analyse de fumées d'incendie. Quatre solutions optiques, utilisant des sources lasers proche et moyen infrarouge, sont explorées dans ce projet, notamment l'utilisation d'une cellule multi-passage, d'une cellule photo-acoustique ou d'un système optique intégré pour une détection in-situ, ou encore une barrière optique pour la détection à distance. En fin de projet l'objectif est d'obtenir un système transportable permettant la détection de gaz à courte et longue distance (jusqu'à 200 mètres). Le prototype sera alors mis à l'épreuve lors de campagnes de tests à grande échelle, de façon à déterminer sa fiabilité en conditions réelles pour la détection de gaz ou de fumées.

Pour atteindre ces objectifs, il est nécessaire d'avoir une source puissante et largement accordable. Des travaux publiés antérieurement [2] présentent un système de détection à distance basé sur de l'absorption différentielle (DIAL) au moyen d'une source accordable entre 2900 cm^{-1} et 3330 cm^{-1} . Cette source basée sur un oscillateur paramétrique optique pompé par un laser impulsif Nd:YAG, délivre des impulsions de 3.4 mJ à une fréquence de 20 Hz d'une durée de 7 ns. En outre, les auteurs démontrent la possibilité de mesurer des concentrations d'acétone de l'ordre du pourcent à distance grâce à ce système potentiellement transportable.

Pour le projet SAFESIDE l'utilisation d'une source de même type est également explorée. Développé par le centre de recherche MULTITEL, un OPO basé sur un pompage par laser à fibre impulsif picoseconde [3] est actuellement mis à l'épreuve sur des mesures spectroscopiques en laboratoire au GSMA [4]. Cette source peu encombrante du fait de la compacité du laser de pompe, est accordable entre 2850 cm^{-1} et 3330 cm^{-1} avec une largeur spectrale de 0.4 cm^{-1} , une puissance moyenne de 300 mW, et a permis la mesure de spectres d'acétone pour des concentrations de l'ordre du pourcent à travers une cellule simple passage de 18 cm en bon accord avec les spectres mesurés au FTIR. Les derniers résultats obtenus seront présentés.

Remerciements

Les auteurs remercient le programme INTERREG V France-Wallonie-Vlaanderen pour le support financier du projet SAFESIDE et particulièrement pour le financement de la thèse de F. Défossez.

Références

[1] http://www.safeside-project.eu/?page_id=103&lang=en

[2] A. Puiu et al, "Lidar/DIAL detection of acetone at 3.3 μm by a tunable OPO laser system", Laser Phys. 24 (2014) 085606 (11pp)

[3] J.-B. Lecourt et al, "All-normal dispersion, all-fibered PM laser mode-locked by SESAM," Opt. Express 20, 11918-11923 (2012)

[4] L. Joly et al, "Continuous-wave quantum cascade lasers absorption spectrometers for trace gas detection in the atmosphere" Laser Physics, 21, 4, pp. 805-812 (2011)

Etude de la relaxation de molécules d'intérêt atmosphériques pour la modélisation de signaux photoacoustique

Chehem Mohamed Ibrahim^{*}, Raphael Vallon, Virginie Zéninari et Bertrand Parvitte

GSMA, UMR CNRS 7331/Université de Reims (Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique, U.F.R. Sciences Exactes et Naturelles, Moulin de la Housse B.P. 1039-51687 Reims Cedex 2.

* chehem.mohamed-ibrahim@etudiant.univ-reims.fr

Résumé

Depuis plusieurs années, l'équipe de Spectrométrie Laser et Applications (SLA) du GSMA (<http://www.univ-reims.fr/GSMA/SLA>) développe des instruments de mesure des traces de gaz basés sur des techniques lasers. Parmi les techniques qui sont développées au laboratoire comme la spectrométrie d'absorption directe et la spectrométrie hétérodyne, la spectrométrie photoacoustique consiste à envoyer le rayonnement d'une source lumineuse sur un échantillon gazeux à analyser : excitation de niveaux d'énergie vibrationnelle des molécules et, puis conversion en énergie de translation (échauffement) [1]. Cette technique a l'avantage d'être plus robuste que les autres techniques citées ci-hauts puisse qu'elle présente des contraintes beaucoup moins importantes sur la qualité et la stabilité des réglages optiques. Elle a également l'avantage de disposer de la plus grande dynamique de mesure, et donc de permettre, sur un même montage expérimental ou sur un même instrument, de mesurer une gamme de concentration plus étendue [2].

En pratique, le laser qui traverse l'échantillon gazeux crée une onde de pression détectable par le microphone. Le signal photoacoustique ainsi généré est en fonction de la concentration du gaz, de la géométrie de la cellule contenant le gaz et de la sensibilité des microphones [3]. La thèse de C. Risser a permis de démontrer que l'on peut simuler les réponses de cuves photoacoustique grâce aux logiciels tels que Comsol Multiphysics, ce qui permet de faire l'économie de la réalisation pratique de ces dispositifs.

Cependant, pour certaines longueurs d'onde [4], l'évolution du signal photoacoustique en fonction de la concentration du gaz devient non-linéaire et la détermination de la concentration de certains mélanges se complique. Le travail présenté ici consiste à étudier les différents chemins de désexcitation dans le cas de quelques molécules particulières d'intérêt atmosphérique en fonction de différents paramètres tels que la longueur d'onde d'excitation (donc le niveau vibrationnel excité), et la présence d'une ou plusieurs molécules pouvant perturber le transfert vibration-translation (N_2 , O_2 , H_2O). Les équations d'évolution ont été résolues de manière numérique et les résultats seront comparés à des travaux expérimentaux tels que [4] pour CH_4 et [5] pour CO_2 .

Références

- [1] T. F. Hunter, D. Rumbles, et M. G. Stock, « Photophysical processes in the vapour-phase measured by the optic-acoustic effect. Part 1.—The model and apparatus for the study of radiationless processes », *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.*, 70: 1010-1021 (1974)
- [2] V. Zeninari, R. Vallon, C. Risser, et B. Parvitte, « Photoacoustic Detection of Methane in Large Concentrations with a Helmholtz Sensor: Simulation and Experimentation », *Int. J. Thermophys.* 37: 1-11 (2016)
- [3] « Caractérisation et réalisation d'instruments de détection de gaz par spectrométrie laser photoacoustique », Thèse Christophe Risser, Reims (2015)
- [4] S. Schilt, « Impact of water vapor on 1.51 μm ammonia absorption features used in trace gas sensing applications », *Appl. Phys. B* 100: 349-359 (2010)
- [5] G. Wysocki, A. A. Kosterev, et F. K. Tittel, « Influence of molecular relaxation dynamics on quartz-enhanced photoacoustic detection of CO_2 at $\lambda=2 \mu m$ », *Appl. Phys. B* 85:301-306 (2006)

Accurate theoretical and experimental ozone spectroscopy for the consistent measurement of atmospheric ozone

Christof Janssen^{1*}, Corinne Boursier¹, Hadj Elandalousi¹, Pascal Jeseck¹, Yao Té¹, Robin Miri², David Jacquemart³, Julian Gröbner⁴, Alain Barbe⁵, Vladimir Tyuterev⁵, Semen Mikhailenko⁶ et Evgeniya Starikova

1. LERMA-IPSL, Sorbonne Université, Observatoire de Paris, Université PSL, CNRS, Campus Jussieu, 75005 Paris, France.

2. ENS Paris Saclay, France.

3. MONARIS, Sorbonne Université, CNRS, Campus Jussieu, 75005 Paris, France.

4. Physikalisches Meteorologisches Observatorium Davos, World Radiation Center, Davos Dorf, Switzerland.

5. GSMA, UMR CNRS 7331, UFR Sciences BP 1039, 51687 Reims, France.

6. V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics, SB RAS, 1, Academician Zuev square, Tomsk 634055, Russia.

* christof.janssen@upmc.fr

Abstract

Ozone spectroscopic data such as absorption cross sections in the visible and UV spectral ranges or line parameters in the IR and MW domains are at the heart of in-situ and remote sensing of atmospheric ozone and are a necessity for new developments in multispectral remote sensing [1]. However, the reactivity of the ozone molecule makes experimental determination of absolute values difficult and desired uncertainties better than 1 % are reached only in exceptional cases. Here we review recent efforts to reduce uncertainties in the determination of ozone spectral data from the UV to the Mid-IR. [2-5]. In this paper, we compare new ab-initio calculations in the MW and 5 and 10 μm regions [2], new absolute and laser based experimental data in the UV and Visible [3-5] as well as new IR measurements in the 5 and 10 μm spectral regions that are traceable to the UV [2], with current data base values and recommendations [6,7]. The new data shows agreement within the 1 % uncertainty limit, but indicates that current recommendations suffer from systematic biases in both, the UV and IR spectral regions, that exceed 1 %.

Acknowledgments The authors thank for support in the frame of the French National LEFE program of CNRS.

Références

- [1] J. Cuesta *et al.* "Satellite observation of lowermost tropospheric ozone by multispectral synergism of IASI thermal infrared and GOME-2 ultraviolet measurements over Europe," *Atmos. Chem. Phys.* 13, 9675–9693, (2013).
- [2] V. Tyuterev *et al.* "Ab initio predictions and laboratory validation for consistent ozone intensities in the MW, 10 and 5 micron ranges", *J. Chem. Phys.* (2019).
- [3] J.T. Hodges *et al.* "Recommendation of a consensus value of the ozone absorption cross-section at 253.65 nm based on literature review", *Metrologia* 56, 034001(2019).
- [4] C. Janssen *et al.* "A new photometric ozone reference in the Huggins bands: the absolute ozone absorption cross section at the 325 nm HeCd laser wavelength", *Atmos. Meas. Tech.* 11, 1707-1723 (2018).
- [5] J. Orphal *et al.* "Absorption cross-sections of ozone in the ultraviolet and visible spectral regions – status report 2015," *J. Mol. Spectrosc.* 327, 105-121 (2018).
- [6] I.E. Gordon *et al.* "The HITRAN2016 molecular spectroscopic database," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 203, 3–69, (2017)
- [7] N. Jacquinet-Husson *et al.* "The 2015 edition of the GEISA spectroscopic database," *J. Mol. Spectrosc.* 327, 31–72, (2016).

Impact of the *a priori* profile of CO₂ on its atmospheric column determination at the station TCCON-Paris

Dmitry Koshelev¹, Yao Té^{1*}, Pascal Jeseck¹, François Ravetta², Irène Xueref-Remy³ and Christof Janssen¹

1.LERMA-IPSL, Sorbonne Université, Observatoire de Paris, Université PSL, CNRS, Campus Jussieu, 75005 Paris, France

2.LATMOS-IPSL, Sorbonne Université, UVSQ, CNRS, Paris, France

3.Aix Marseille Univ, Avignon Université, CNRS, IRD, Institut Méditerranéen de Biodiversité et d'Ecologie marine et continentale (IMBE), Marseille, France

* yao-veng.te@sorbonne-universite.fr

Abstract

The Total Carbon Column Observing Network (TCCON [1]) is an international network of ground-based Fourier Transform spectrometers (FTIR), dedicated to the monitoring of atmospheric greenhouse gases. Using solar absorption spectroscopy in the near infrared at high spectral resolution, the instrument provides accurate and precise column-averaged abundances of atmospheric trace gases such as CO₂, CH₄, CO, N₂O, HF, H₂O and HDO, which are provided on a routinely basis. These data [2] are linked to the WMO reference scale [3] and are used to validate satellite data all over the globe. All of about 25 TCCON stations use the same kind of spectrometers (IFS-125HR) and the same column scaling radiative transfer code named GFIT. The *a priori* profile of CO₂ is calculated by a model taking into account the latitudinal dependence of atmospheric CO₂, but ignores local anthropogenic emissions. Since, the TCCON-Paris [4] station is located at the center of the third largest European megacity with significant anthropogenic contributions of CO₂, the question arises whether the CO₂ *a priori* profile provided by GFIT is suited to retrieve CO₂ column abundances over Paris, and more generally, over big megacities ? Using complementary measurements (*in situ* CO₂ & boundary layer height), we generate more realistic CO₂ *a priori* profiles [5]. The impact of these improved *a priori* profiles on the retrieval of CO₂ is studied in detail.

Acknowledgments

The Paris TCCON site has received fundings from Sorbonne Université, the French research center CNRS, the French space agency CNES and Région Île-de-France.

Références

[1] Wunch *et al.*, *The Total Carbon Column Observing Network*, RSTA, 2010,

<https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0240>

[2] <https://tccodata.org/>

[3] Wunch *et al.*, *Calibration of the Total Carbon Column Observing Network using aircraft profile data*, AMT, 2010, <https://doi.org/10.5194/amt-3-1351-2010>

[4] Té *et al.*, *The Fourier transform spectrometer of the UPMC University QualAir platform*, Rev. Sci. Instrum., 81, 103102, 2010. doi:10.1063/1.3488357

[5] D. Koshelev, *First ground based FTIR-TCCON measurements of CO₂ in a European megacity: comparison with a rural site and validation of satellite measurements*, PhD Thesis, 2018.

Multi-year to diurnal evolution of atmospheric ammonia observed over the Paris region by a ground-based remote sensing observatory

Rebecca D. Kutzner¹, Pascale Chelin^{1*}, Juan Cuesta¹, Benoît Tournadre¹, Mokhtar Ray¹, Xavier Landsheere¹, Gaëlle Dufour¹, Jean-Marie Flaud¹, Jean-Eudes Petit^{2,3}, Frank Hase⁴, Johannes Orphal⁴, Cathy Clerbaux⁵, et Camille Viatte⁵

1.Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), CNRS UMR 7583, Université Paris-Est Créteil et Université Paris Diderot, Institut Pierre Simon Laplace, 94010 Créteil, France

2.Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, UMR 8212, CEA/Orme des Merisiers, 91191 Gif sur Yvette, France

3.ENERIS, Parc Technologique ALATA, 60750 Verneuil-en-Halatte, France

4.Institute for Meteorology and Climate Research (IMK), Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Karlsruhe, Germany

5.Laboratoire Atmosphères, Milieux, Observations Spatiales (LATMOS), UMR CNRS 8190, UPMC, Université Versailles St. Quentin, Institut Pierre Simon Laplace, Paris, France

* pascale.chelin@lisa.u-pec.fr

Abstract

Large ammonia (NH₃) emissions are at the origin of several major spring smog events over Paris, as occurred in 2014 [1]. About 96 % of ammonia emissions are attributed to the agricultural sector, other sources are linked to traffic and industrial activities [2,3]. Due to its very high reactivity with sulfates and nitrates it can form ammonium sulfate or ammonium nitrate particles which can be transported over long-range distances [4,5]. Through deposition or chemical transformation into the gas-phase, ammonia damages ecosystems by eutrophication or acidic rain and/or human health by respiratory diseases. A major effort of the European Union is done for reducing nitrogen emissions for over 18 years. However, its impact for improving air quality is difficult to see, partly due to a so called ammonia gap, consisting on a lack of significant reduction in ammonia concentrations.

Due to its large chemical reactivity, in situ measurements of ammonia are a challenging task. This is not only due to its rapid change between gas and particle phases, but also its 'sticky' nature. Indeed, ammonia is trapped at the inlet or within the sampling tube, which distorts or delays sampling. Remote sensing is an alternative to in-situ instruments. This approach uses thermal infrared radiance measurements performed by ground-based instruments or satellite sensors, such as the Infrared Atmospheric Sounding Interferometer (IASI) [6]. This last one observes the Earth from a polar orbit onboard the European MetOP satellites, offering global coverage twice daily (around 9h30 and 21h30 local time). In addition, ground-based remote sensing allows the observation of the daily evolution of ammonia during daytime at a given site and also the validation of satellite measurements. This is the case of the OASIS (Observations of the Atmosphere by Solar Infrared Spectroscopy) observatory, located on the roof of the University of Paris-East (Créteil, 48.8°N, 2.4°E, 56 m a.s.l.) in the suburbs of the Paris megacity (with 12 million inhabitants). Both IASI and OASIS measure atmospheric spectra of thermal infrared radiance which are used to retrieve ammonia concentrations in the atmospheric column by an inversion procedure [7]. OASIS-based retrievals of ammonia offer a typical time resolution of about 10 minutes during daytime, which make them highly complementary to satellite measurements (typically twice daily). The OASIS NH₃ retrieval approach uses 2 spectral micro-windows centered at 930 and 966 cm⁻¹.

Up to now, most studies on ammonia based on remote sensing, both from satellite and ground-based instruments, focus on the annual and seasonal cycle of ammonia, but very few explore its diurnal evolution.

This study presents the multi-year (from 2009 to 2017) to diurnal evolution of atmospheric ammonia observed by OASIS. This observatory is located in the urbanized Paris region, which is surrounded by a large rural region [7]. First, we compare NH₃ total columns derived from OASIS and those from IASI satellite measurements [6]. Then, we also analyze the seasonal variability, as well as the diurnal evolution of NH₃ during a major pollution outbreak in March 2012, investigating the relationship with meteorological variables and chemical processes including gas-particle conversion.

Acknowledgments The authors from LISA acknowledge support from the OSU-EFLUVE (Observatoire des Sciences de l'Univers-Enveloppes Fluides de la Ville à l'Exobiologie) to make the observatory still operational. The authors wish to thank AirParif and SIRTA for in-situ data, and the NASA Goddard Space Flight Center for providing the temperature and pressure profiles of the National Centers for Environmental Prediction (NCEP).

Références

- [1] J. Dupont, M. Haeffelin, J. Badosa, T. Elias, O. Favez, J. Petit, F. Meleux, J. Sciare, V. Cretnn, J.L. Bonne "Role of the boundary layer dynamic effects on an extreme air pollution event in Paris" *Atmospheric Environment*, Elsevier, 141 (2), pp.571 – 579 (2016)
- [2] Sophie Générumont, Maharavo MarieJulie Ramanantenasoa, Karine Dufosse, Olivier Maury, Catherine Mignolet, Jean-Marc Gilliot "Data on spatio-temporal representation of mineral N fertilization and manure N application as well as ammonia volatilization in French regions for the crop year 2005/06", *Data in Brief* 21, 1119–1124 (2018)
- [3] Ramanantenasoa, M.M.J., Gilliot, J.M., Mignolet, C., Bedos, C., Mathias, E., Eglin, T., Makowski, D., Générumont, S. "A new framework to estimate spatio-temporal ammonia emissions due to nitrogen fertilization in France", *Science of the Total Environment* 645, 205–219 (2018)
- [4] Behera SN, Sharma M, Aneja VP, Balasubramanian R. "Ammonia in the atmosphere: a review on emission sources, atmospheric chemistry and deposition on terrestrial bodies" *Environ Sci Pollut Res Int.* 20(11):8092-131 (2013)
- [5] Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., *Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change* third ed. John Wiley & Sons, New York (2016)
- [6] Martin Van Damme, Simon Whitburn, Lieven Clarisse, Cathy Clerbaux, Daniel Hurtmans, and Pierre-François Coheur "Version 2 of the IASI NH₃ neural network retrieval algorithm: near-real-time and reanalysed datasets" *Atmos. Meas. Tech.*, 10, 4905–4914 (2017)
- [7] Chelin P., Viatte C., Ray M., Eremenko M., Cuesta J., Hase F., Orphal J., and Flaud J.-M. "The OASIS Observatory Using Ground-Based Solar Absorption Fourier-Transform Infrared Spectroscopy in the Suburbs of Paris (Créteil-France)" *Environmental, Energy and Climate Change I Environmental Chemistry of Pollutants and Wastes*, Springer (2015)

Contribution à l'étude de la désorption du CO₂ lors de la dégustation d'un vin de Champagne par spectrométrie laser infrarouge

Florian Lecasse, Anne-Laure Moriaux, Raphaël Vallon, Bertrand Parvitte, Clara Cilindre, Gérard Liger-Belair et Virginie Zeninari*

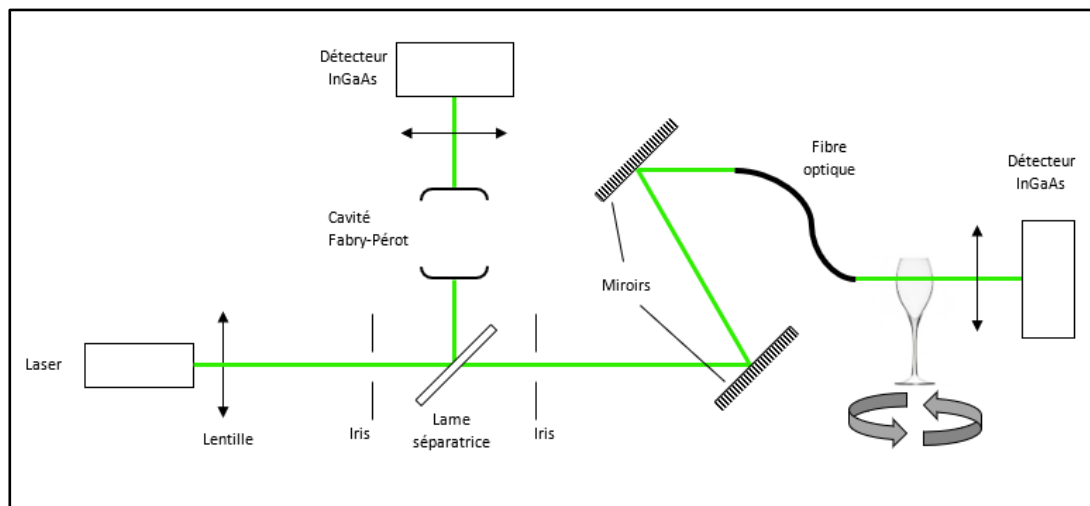
Université de Reims Champagne-Ardenne, Groupe Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique (GSMA), UMR CNRS 7331, Faculté des Sciences, BP 1039, 51687 Reims Cedex 2

* virginie.zeninari@univ-reims.fr

Résumé

Le champagne est un vin effervescent produit depuis environ trois siècles en Champagne (une région située dans le nord-est de la France). Lors du service de ce dernier, le CO₂ dissous dans le liquide désorbe notamment sous forme de bulles. Elles sont constituées majoritairement de CO₂, mais elles drainent aussi de l'éthanol et des molécules volatiles aromatiques. L'olfaction étant un sens primordial lors de la dégustation, ces molécules aromatiques vont avoir un impact sur la perception du vin. Afin d'accentuer l'échappement du CO₂ et des molécules volatiles aromatiques, les œnologues effectuent un geste circulaire très caractéristique, également appelé le « geste de l'œnologue », dans le but d'imprimer un mouvement de rotation au vin dans le verre. Cette mise en mouvement du vin accélère l'échappement dans l'espace de tête du verre des gaz dissous et des molécules aromatiques qu'il contient [1]. Ce mouvement de rotation permet également d'oxygéner le liquide afin d'en accentuer les arômes [2].

Le but de ces travaux est d'étudier l'impact du geste de l'œnologue sur la désorption du CO₂ hors du champagne. La concentration du CO₂ libéré dans l'espace de tête d'un verre est ainsi mesurée par le CO₂-DLS, un instrument développé au GSMA reposant sur la technique de spectroscopie d'absorption par diode laser accordable (TDLAS : Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy) [3]. Le montage est présenté sur la figure ci-dessous. Les premiers résultats obtenus seront présentés.



Références

- [1] G. Liger-Belair "Effervescence in Champagne and sparkling wines: From grape harvest to bubble rise", *European Physical Journal - Special Topics* 226: 3-116 (2017)
- [2] M. Reclari, M. Dreyer, S. Tissot, D. Obreschkow, F.M. Wurm, M. Farhat "Surface wave dynamics in orbital shaken cylindrical containers", *Physics of Fluids* 26: 052104 (2014)
- [3] A.-L. Moriaux, R. Vallon, C. Cilindre, G. Liger-Belair, B. Parvitte, V. Zéninari "Development and validation of a diode laser sensor for gas-phase CO₂ monitoring above champagne and sparkling wines", *Sensors and Actuators B : Chemical* 257: 745-752 (2018)

Infrared laser heterodyne radiometers for ground-based measurements of greenhouse gases in the atmospheric column

Jingjing WANG^{1,2}, Fengjiao SHEN¹, Tu TAN², Zhensong CAO², Xiaoming GAO², Pascal JESECK³, Yao-Veng TE³, Eric FERTEIN¹ et Weidong CHEN^{1*}

1. Laboratoire de Physicochimie de l'Atmosphère / Université du Littoral Côte d'Opale - 59140 Dunkerque, France

2. Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 230031 Hefei, China

3. LERMA, Université Pierre et Marie Curie, 75252 Paris, France

** chen@univ-littoral.fr*

Abstract

Measurements of vertical concentration profiles of greenhouse gases (GHGs) is extremely important for our understanding of regional air quality and global climate change trends. In this context, laser heterodyne radiometer (LHR) technique has been developed^[1-5] for ground-based remote measurements of GHGs in the atmospheric column.

Solar radiation undergoing absorption by multi-species in the atmosphere is coupled into a LHR instrument where the sunlight is mixed with a local oscillator (LO), being usually a tunable laser source, in a fast photodetector. Beating note at radio frequency (RF) resulted from this photomixing contains absorption information of the LO-targeted molecules. Scanning the LO frequency across the target molecular absorption lines allows one to extract the corresponding absorption features from the total absorption of the solar radiation by all molecules in the atmospheric column. Near-IR (~1.5 μm) and mid-IR (~8 μm)^[6] LHRs have been recently developed in the present work. Field campaigns have been performed on the roof of the platform of IRENE in Dunkerque (51.05°N/2.34°E).

The developed LHR instruments as well as the preliminary results of LHR measurements of CH₄, N₂O, CO₂ (including ¹³CO₂/¹²CO₂), H₂O vapor and its isotopologue HDO in the atmospheric column will be presented and discussed.

Acknowledgments The authors thank the financial supports from the LABEX CaPPA project (ANR-10-LABX005) and the CPER CLIMIBIO program. S. F. thanks the program Labex CaPPA and the "Pôle Métropolitain de la Côte d'Opale" (PMCO) for the PhD fellowship support.

References

- [1] R. T. Menzies, and R. K. Seals, Ozone monitoring with an infrared heterodyne radiometer, *Science* **197** (1977) 1275-1277
- [2] D. Weidmann, T. Tsai, N. A. Macleod, and G. Woysocki, Atmospheric observations of multiple molecular species using ultra-high-resolution external cavity quantum cascade laser heterodyne radiometry, *Opt. Lett.* **36** (2011) 1951-1953
- [3] E. L. Wilson, M. L. McLinden, and J. H. Miller, Miniaturized laser heterodyne radiometer for measurements of CO₂ in the atmospheric column, *Appl. Phys. B* **114** (2014) 385-393
- [4] A. Rodin, A. Klimchuk, A. Nadezhdinskiy, D. Churbanov, and M. Spiridonov, High resolution heterodyne spectroscopy of the atmospheric methane NIR absorption, *Opt. Express* **22** (2014) 13825-13834
- [5] J. Wang, G. Wang, T. Tan, G. Zhu, C. Sun, Z. CAO, W. Chen, and X. Gao, Mid-infrared laser heterodyne radiometer (LHR) based on a 3.53 μm room-temperature interband cascade laser, *Opt. Express* **27** (2019) 9600-9619
- [6] F. Shen, P. Jeseck, Y. Te, T. Tan, X. Gao, E. Fertein, and W. Chen, Laser heterodyne radiometry for ground-based monitoring of multi-species in the atmospheric column, *Geophys. Res. Abstracts*, Vol. **20** (2018) EGU2018-79, EGU General Assembly 2018

Analyse à haute résolution de l'absorption à 12.6 μm de la molécule de chlorure de nitryle ClNO_2

Anusanth Anantharajah^{1*}, Fridolin Kwabia Tchana¹, Jean-Marie Flaud¹, Laurent Manceron^{2,3}, Johannes Orphal⁴, Georg Wagner⁵ et Manfred Birk⁵

1. Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), UMR CNRS 7583, Universités Paris-Est Créteil et Paris Diderot, Institut Pierre-Simon Laplace, 61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France.

2. Ligne AILES, Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, St-Aubin BP48, F-91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France.

3. Sorbonne Université, CNRS, MONARIS, UMR 8233, 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France.

4. Karlsruhe Institute of Technology (KIT), 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany.

5. Remote Sensing Technology Institute, DLR, D-82234 Wessling, Germany.

* Anusanth.Anantharajah@lisa.u-pec.fr

Résumé

Le chlorure de nitryle (ClNO_2) est une molécule de grand intérêt pour la chimie atmosphérique puisqu'il est produit par des réactions hétérogènes, dans la troposphère marine, entre les aérosols de sel marin NaCl et N_2O_5 gazeux [1,2], et sur les nuages polaires stratosphériques, entre N_2O_5 et HCl solide [3,4].

Malgré son importance atmosphérique et à notre connaissance, il n'existe aucune tentative de détection de ClNO_2 utilisant des techniques infrarouges. En raison de sa branche Q fine et étroite, la bande ν_2 pourrait être une bonne candidate pour une future détection de ClNO_2 dans l'atmosphère.

Dans ce contexte, la région de 12.6 μm de ClNO_2 a été enregistrée à haute résolution (0.00102 cm^{-1}) en utilisant le spectromètre à transformée de Fourier Bruker IFS125HR et le rayonnement synchrotron de la ligne AILES à SOLEIL. ClNO_2 a été produit lors de nos études sur le nitrate de chlore et, après distillation fractionnée à -77°C , il a été introduit dans la cellule multi-passages de type White, faite en matériaux inertes, avec un trajet optique de 5.4 m. 320 scans ont été enregistrés dans la gamme 715-850 cm^{-1} avec une pression totale de 0.23 mbar et une température de 250 K.

Une analyse approfondie des bandes ν_2 , $2\nu_6$ et $2\nu_3$ de $^{35}\text{ClNO}_2$ et de la bande ν_2 de $^{37}\text{ClNO}_2$ qui apparaissent dans cette région, a été réalisée en utilisant un modèle Hamiltonien qui prend explicitement en compte les nombreuses résonances affectant les niveaux d'énergie ro-vibrationnelle ; en particulier la résonance de Coriolis de type C entre les modes ν_2 et $\nu_3+\nu_6$. Ces deux modes sont seulement séparés de 20 cm^{-1} et se recouvrent.

Références

- [1] B. J. Finlayson-Pitts, M. J. Ezell and J. N. Pitts Jr, "Formation of chemically active chlorine compounds by reactions of atmospheric NaCl particles with gaseous N_2O_5 and ClONO_2 ", *Nature* **337**, pp. 241-244 (1989).
- [2] W. Behnke, V. Scheer and C. Zetzsch, "Formation of ClNO_2 and HNO_3 in the presence of N_2O_5 and wet pure NaCl - and wet mixed $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ -aerosol", *J. Aerosol Sci.* **24**, pp. 115-116 (1993).
- [3] M. A. Tolbert, M. J. Rossi and D. M. Golden, "Antarctic ozone depletion chemistry: reactions of N_2O_5 with H_2O and HCl on ice surfaces", *Science* **240**, pp. 1018-1021 (1988).
- [4] M. T. Leu, "Heterogeneous reactions of N_2O_5 with H_2O and HCl on ice surfaces: implications for Antarctic ozone depletion", *Geophys. Res. Lett.* **15**, pp. 851-854 (1988).

Spectroscopie infrarouge à haute résolution de SiF₄ – Expérience et simulation

Vincent Boudon^{1*} et Laurent Manceron^{2,3}

1. Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS–Université Bourgogne Franche-Comté, 9 Av. A. Savary, BP 47870, F-21078 Dijon Cedex

2. Synchrotron SOLEIL, AILES Beamline, L'Orme des Merisiers, St-Aubin BP48, 91192 Cedex, France

3. MONARIS, UMR 8233, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, case 49, F-75252 Paris Cedex 05, France

* Vincent.Boudon@u-bourgogne.fr

Résumé

Les volcans rejettent de grandes quantités de gaz contenant du soufre dans l'atmosphère ; ceux-ci représentent 10 à 15 % des émissions anthropiques de soufre. Les considérations thermodynamiques montrent que le tétrafluorure de silicium (SiF₄) doit être un composé trace usuel dans les gaz d'origine volcanique. Plusieurs études rapportent que l'importance de SiF₄ a pu être sous-estimée du fait de difficultés à mesurer séparément HF et SiF₄ dans les analyses conventionnelles.

Cependant, une meilleure connaissance de ses paramètres spectroscopiques est requise, afin de mesurer des valeurs de concentration précises. C'est pour cette raison que nous avons entrepris une étude extensive à haute résolution de ses bandes d'absorption infrarouge, incluant les bandes fondamentales et plusieurs bandes harmoniques et de combinaison.

Nous présentons ici une analyse et une modélisation détaillée des bandes fondamentales de forte absorption, ν_3 (Fig. 1) et ν_4 , pour les 3 isotopologues présents en abondance naturelle : ²⁸SiF₄ (92.23 %), ²⁹SiF₄ (4.67 %) et ³⁰SiF₄ (3.10 %). Les progrès concernant l'analyse des autres bandes seront également présentés.

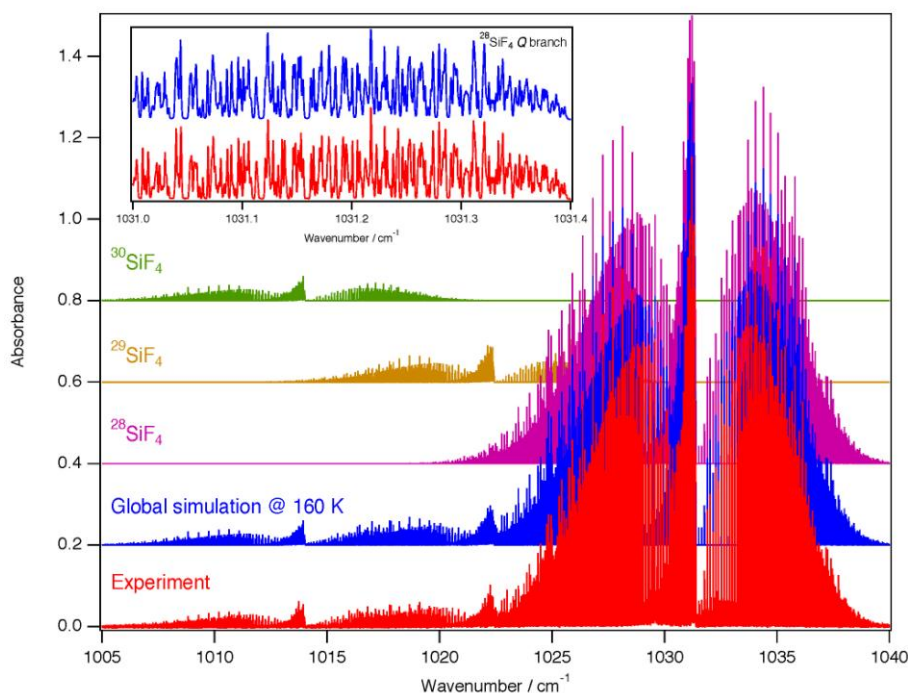


Fig. 1 : La région de la bande ν_3 de SiF₄.

Line Intensities parameters of Methyl Chloride in the 13 μm region

N. Dridi^{1,2,*}, L. Manceron³, M. Rotger² and H. Aroui¹

¹Laboratoire de Spectroscopie et Dynamique Moléculaire, Université de Tunis, Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Tunis, 5 Av Taha Hussein 1008 Tunis, Tunisia.

²GSMA, UMR CNRS 7331, Université de Reims Champagne Ardenne, Moulin de la Housse B.P. 1039, F-51687 Reims Cedex 2, France

³Synchrotron Soleil Ligne AILES, BP 48, 91192 Cedex Gif-sur-Yvette, France and MONARIS, UMR 8233 CNRS-UPMC, case 49, 4 place Jussieu, 75252 Cedex Paris, France

dridin14@gmail.com

Abstract

The importance of methyl chloride (CH_3Cl) for atmospheric studies is well recognized [1]. This gas is a subject of many environmental challenges related to ozone layer depletion and the greenhouse effect [2]. CH_3Cl gas molecule represents 30 % of atmospheric chlorine impacting the environment of Earth's atmosphere. Its main sources are emissions from the ocean, biomass burning, and tropical plants. This molecule is the main source of natural chlorine in the atmosphere and was included in the global stratospheric chlorine budget [3]. It is a weekly reactive molecule that can, through the troposphere, reach the stratosphere with a lifetime of 1 to 3 years [4]. The emission of chlorine radicals can affect the composition of the atmosphere through numerous reactions with trace species [5]. Then measurements of CH_3Cl line spectroscopic parameters are vital for atmospheric modeling or remote sensing.

In this work, we performed the first systematic measurements of line intensities of ro-vibrational absorption transitions of the ν_3 and $2\nu_3-\nu_3$ parallel bands of $^{12}\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ and $^{12}\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ isotopes. The spectra were recorded in the spectral region between 650 and 800 cm^{-1} with a high-resolution Fourier transform spectrometer.

A multispectrum fitting technique was used to fit a series of seven spectra at pressures of CH_3Cl ranging from 1.02 to 10.24 mbar to retrieve line intensities of 2385 transitions of these isotopes. The measured data were discussed with the rotational quantum numbers, and were used to derive the transition dipole moments squared for each line. The analysis of these moments allows us to derive a consistent set of line intensity parameters such as vibrational transition moments, band intensities as well as correction terms of these two bands. When comparing with previous works and with databases, the present results are found to be in excellent agreement for the ν_3 band but a discrepancy is observed for the $2\nu_3-\nu_3$ hot band.

Acknowledgments: The authors are grateful to Dr. J. Vander Auwera for making available his fitting program and for constructive discussions.

References

- 1 Penkett SA, Derwent RG, Fabian P, Borchers R, and Schmidt U, Methyl chloride in the stratosphere. *Nature* 283.58 (1980).
- 2 Sherwood Rowland F, Stratospheric ozone depletion. *Phil. Trans. R. Soc. B* 2006;361:769–90.
- 3 Nassar R, Bernath PF, Boone CD, et al. A global inventory of stratospheric chlorine in 2004, *J. Geophys. Res.* 2006,111:D22312 1-13.
- 4 Brown AT1, Volk CM, Schoeberl MR, Boone CD, and Bernath PF. Stratospheric lifetimes of CFC-12, CCl_4 , CH_4 , CH_3Cl and N_2O from measurements made by the Atmospheric Chemistry Experiment-Fourier Transform Spectrometer (ACE-FTS). *Atmos. Chem. Phys.*, 2013;13:6921–50.
- 5 Faxon CB, and Allen DT. Chlorine chemistry in urban atmospheres: a review *Environ. Chem.* 2013, 10, 221–233

Line intensities in the far-infrared spectra of $^{12}\text{CH}_4$, $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ and $^{12}\text{CHD}_3$

Amal FARJI,^{1,2} Olivier PIRALI,³ Jean VANDER AUWERA,^{1*} Bruno GROUIEZ,⁴ Laurent MANCERON,³ Michaël REY,⁴ Andrei NIKITIN^{5,6} and Vladimir TYUTEREV⁴

1. *Service de Chimie Quantique et Photophysique, C.P. 160/09, Université Libre de Bruxelles, 50 avenue F.D. Roosevelt, 1050 Brussels, Belgium*

2. *Laboratoire de Spectroscopie et Dynamique Moléculaire, Université de Tunis, Montfleury, 1008 Tunis, Tunisia*

3. *AILES beamline, SOLEIL synchrotron, L'Orme des Merisiers, 91192 Gif-sur-Yvette, France*

4. *GSMA, UMR CNRS 7331, Université de Reims, BP 1039, 51687 Reims Cedex 2, France*

5. *QUAMER Laboratory, Tomsk State University, 36 Lenin Avenue, 634050 Tomsk, Russia*

6. *LTS, IAO SB RAN, av. 1, Academician Zuev square, 634021 Tomsk, Russia*

* *jauwera@ulb.ac.be*

Abstract

High-resolution far-infrared spectra of methane $^{12}\text{CH}_4$ and two of its deuterated isotopologues, $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ and $^{12}\text{CHD}_3$, have been recorded in the 40 – 370 cm^{-1} spectral range at the AILES beam line of the SOLEIL synchrotron. Synchrotron radiation in conjunction with a White-type cell set to an optical path length of 151 m and a Bruker IFS125 HR Fourier transform spectrometer (FTS) (see [1] for similar measurements for $^{12}\text{CH}_4$ and references therein) led to the observation of very weak rotational lines, considered as being “forbidden” in the rigid rotor approximation. Experimental conditions correspond to an average temperature of 296 K and average pressures of 7.7 Torr ($^{12}\text{CH}_4$) and 6.3 Torr ($^{12}\text{CH}_3\text{D}$ and $^{12}\text{CHD}_3$). The K-clusters of closely lying lines are well resolved due to the improved signal-to-noise ratio and the spectral resolution of 0.001 cm^{-1} . Weak hot bands due to transitions among vibrationally excited states are also detected.

Line intensity measurements require accurate modeling of the instrument line shape of the FTS. Relying on water vapor lines observed at low pressure in an empty cell spectrum, the wavenumber dependence of the synchrotron beam diameter could be determined, confirming the observations of Jacquemart and Chaboud [2]. Results of ongoing line intensity measurements carried out in the recorded spectra will be presented and discussed.

Acknowledgments The support of the SOLEIL CEA/CNRS Program, of the ANR e-PYTHEAS Project (France) and of the Mendeleev funding program from Tomsk State University are acknowledged.

References

- [1] V. Boudon, O. Pirali, P. Roy, J.-B. Brubach, L. Manceron, J. Vander Auwera, “The high-resolution far-infrared spectrum of methane at the SOLEIL synchrotron”, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **111**, 1117-1129 (2010).
- [2] D. Jacquemart, M. Chaboud, “Fourier transform spectroscopy using a synchrotron source: Characterization of the instrument line shape and acetylene line parameters around 100 μm ”, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **119**, 95-103 (2013).

Asservissement en fréquence de lasers à cascade quantique

Clément Jacquemin¹, Raphaël Vallon¹, Bertrand Parvitte¹, Mathieu Carras² et Virginie Zéninari^{1,*}

1. Université de Reims Champagne-Ardenne, Groupe Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique (GSMA), UMR CNRS 7331, Faculté des Sciences, BP 1039, 51687 Reims Cedex 2

2. MirSense, Centre d'intégration NanoINNOV Bâtiment 863, 8 avenue de la Vauve, 91120 Palaiseau

* virginie.zeninari@univ-reims.fr

Résumé

Les lasers à cascade quantique, grâce à leur caractère accordable, sont largement utilisés en spectrométrie d'absorption directe ou photoacoustique, en particulier au sein du GSMA depuis de nombreuses années [1]. Cependant, la présence de dérives lentes et de bruit de fréquence limite généralement la résolution des spectres enregistrés. L'utilisation d'une référence telle qu'une cavité de Fabry-Pérot stable est alors nécessaire. La fréquence du laser peut alors être asservie sur une frange de cet étalon, et donc limiter les dérives en fréquences. Ainsi, des mesures de haute précision et à très faible concentration peuvent être réalisées.

Notre dispositif utilise un laser à cascade quantique fourni par la société mirSense émettant autour de $8.5 \mu\text{m}$ et un étalon de Fabry-Pérot confocal en Invar adapté à ces longueurs d'onde. On réalise une stabilisation au sommet d'un pic par verrouillage en dérivée première grâce à un amplificateur à détection synchrone [2]. Le montage expérimental réalisé est présenté en figure 1. Le laser est également accordable sur une plage spectrale donnée en faisant varier la pression au sein de notre étalon [3].

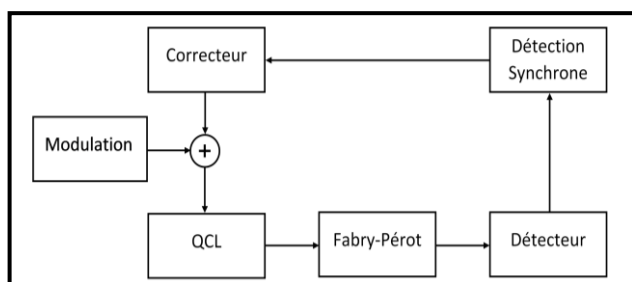


Figure 1 : Schéma de principe du montage expérimental

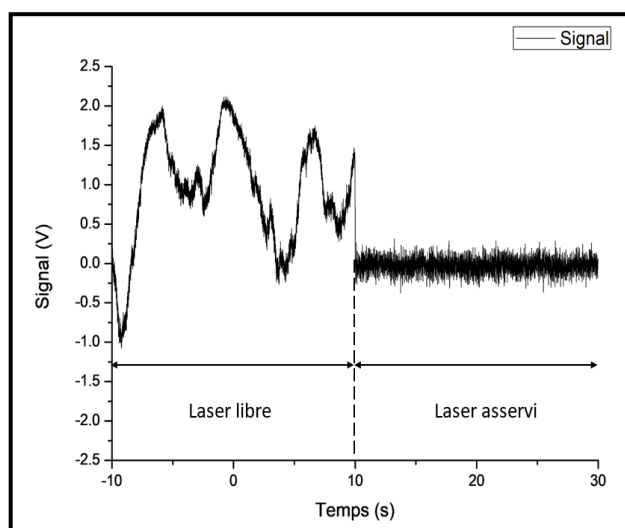


Figure 2 : Comparaison entre laser libre et asservi

Grâce à cette méthode, nous parvenons à réduire les excursions en fréquence d'un facteur 5 avec une détection synchrone à 10 ms de constante de temps. L'amplitude de balayage de notre laser asservi est de 0.35 cm^{-1} . Un exemple de résultat obtenu est présenté en figure 2. Les résultats les plus récents seront présentés.

Références

- [1] L. Joly, V. Zeninari, T. Decarpenterie, J. Cousin, B. Grouiez, D. Mammez, G. Durry, M. Carras, X. Marcadet, B. Parvitte, "Continuous-wave quantum cascade lasers absorption spectrometers for trace gas detection in the atmosphere", *Laser Physics*, 21, 4: 805-812 (2011)
- [2] M. Weel and A. Kumarakrishnan "Laser-frequency stabilization using a lock-in amplifier", *Can. J. Phys.* 80: 1449-1458 (2002).
- [3] B. Edlén "The Refractive Index of Air", *Metrologia* 2 2: 71-80 (1966)

Testing the parity symmetry in cold chiral molecules using vibrational spectroscopy

L. Lecordier¹, A. Cournol¹, M. Manceau¹, D. B. A. Tran¹, M. Pierens¹, A. Shelkownikov^{1,3}, O. Lopez¹, R. J. Hendricks^{2,4}, T. E. Wall², J. Bieniewska², B. E. Sauer², M. R. Tarbutt², A. Amy-Klein¹, S. K. Tokunaga¹, B. Darquié¹

¹Laboratoire de Physique des Lasers, CNRS, Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, 93430 Villetaneuse, France

²Centre for Cold Matter, Blackett Laboratory, Imperial College London, London SW7 2AZ, United Kingdom

³permanent address : P.N. Lebedev Physics Institute, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

⁴present address : National Physical Laboratory, NPL, Teddington TW11 0LW, United Kingdom

E-mail: louis.lecordier@univ-paris13.fr, benoit.darquie@univ-paris13.fr

Abstract

Parity violation (PV) has never been observed in chiral molecules. Caused by the weak nuclear force, PV should lead to a tiny energy difference between the enantiomers of a chiral molecule, and in turn to frequency differences in the rovibrational spectra of the two enantiomers of a chiral molecule. A successful PV measurement can constitute a test of the standard model in the low-energy regime and a probe of physics beyond it. It will shed some light on the origins of biomolecular homochirality, which is the high imbalance in relative quantity between the two mirror configurations for chiral biomolecules. and serve as a stringent benchmark for relativistic quantum chemistry calculations.

PV frequency shifts are however predicted to be extremely small, in the millihertz to hertz range for vibrational transitions at ~ 30 THz [1]. We present our on-going work towards developing the technologies needed for this precision spectroscopic measurement. This includes developing frequency stabilised quantum cascade lasers (QCLs) calibrated against primary standards [2]. QCLs are a recent mid-infrared laser technology which offers broad and continuous tuning allowing the study of any species showing absorption between 3 and 25 μm . We also present our latest efforts to develop buffer-gas-beams of organo-metallic species of interest for a PV measurement [3]. Buffer-gas beams – the very latest molecular beam source technology – formed using laser ablation of solid-state molecules in a cryogenic cell containing gaseous helium at 4 K exhibit both low velocity and some of the highest beam fluxes to date, making them very attractive for precision measurements. We also present the results of preliminary spectroscopic investigations conducted on methyltrioxorhenium (MTO), an achiral test molecule from which promising chiral derivatives have recently been synthesized [4]. We report on the high-resolution spectroscopy of MTO, both in cells and in molecular beams, at various temperatures and resolutions [3,5].

We are also currently investigating new measurement procedures involving the combination of mid-infrared and microwave fields, the latter driving rotational transitions to enhance the detection sensitivity compared to conventional direct mid-infrared absorption schemes and to enable

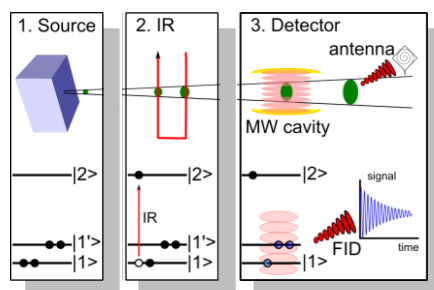


Figure 1. Principle of the experimental setup : Buffer-gas-source (1), Mid IR Ramsey interferometre based on ultra-stable QCL (2), High sensitivity microwave detection (3).

enantiomer-specific measurements [6].

Références

- [1] A. Cournol et al., *Quantum Electronics* **49**, 288 (2019)
- [2] B. Argence et al, *Nature Photon.* **9**, 456 (2015) ; R. Santagata *et al.*, *Optica*, **6**, 411 (2019).
- [3] S. K. Tokunaga *et al.*, *New J. Phys.* **19**, 053006 (2017).
- [4] N. Saleh *et al.*, *Chirality* **30**, 147 (2018).
- [5] P. Asselin *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 4576 (2017).
- [6] S. Eibenberger *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 123002, 2017

Long wavelength ($\lambda \sim 17 \mu\text{m}$) rovibrational quantum cascade laser spectroscopy of N_2O .

Mathieu Manceau^{1*}, Thomas E Wall², Anne Cournol¹, Louis Lecordier¹, Hadrien Philip³, Alexei N. Baranov³, Roland Tessier³ and Benoît Darquie^{1**}

1. Laboratoire de Physique des Lasers, Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, CNRS, Villetaneuse, France.

2. Centre for Cold Matter, Blackett Laboratory, Imperial College London, Prince Consort Road, London SW7 2AZ, UK.

3. IES, Univ. Montpellier, CNRS, Montpellier, France.

* mathieu.manceau@univ-paris13.fr ** benoit.darquie@univ-paris13

Abstract

Owing to their large spectral coverage, mainly in the 4 to 10 μm range, their narrow linewidth as well as their broad tunability, continuous wave (CW) quantum cascade lasers (QCLs) have become ubiquitous for mid-infrared rovibrational molecular spectroscopy. The extension of the available spectral range covered by QCLs to longer wavelengths is a challenge of great interest for molecular spectroscopy, with applications ranging from fundamental physics, e.g. testing the proton to electron mass ratio in laser cooled CaF molecules, to gas sensing.

Here we present spectroscopy measurements using a newly fabricated CW QCL working at 17 μm , an unprecedented long wavelength [1]. We perform linear rovibrational absorption spectroscopy of N_2O in a single-pass cell, covering the 580 to 582.5 cm^{-1} spectral region. Typically, 1 to 2 mW of laser power is delivered. Doppler-limited and pressure-broadened lines are measured with various N_2O pressures in the range from 1 to 500 Pa. Furthermore, we also conduct measurements to characterize the frequency noise properties of this new laser source. In order to do so, we use as a frequency-to-intensity converter one side of a strong N_2O absorption line, on which we park the laser. From the measured intensity fluctuations, the frequency noise spectrum of the source can be retrieved.

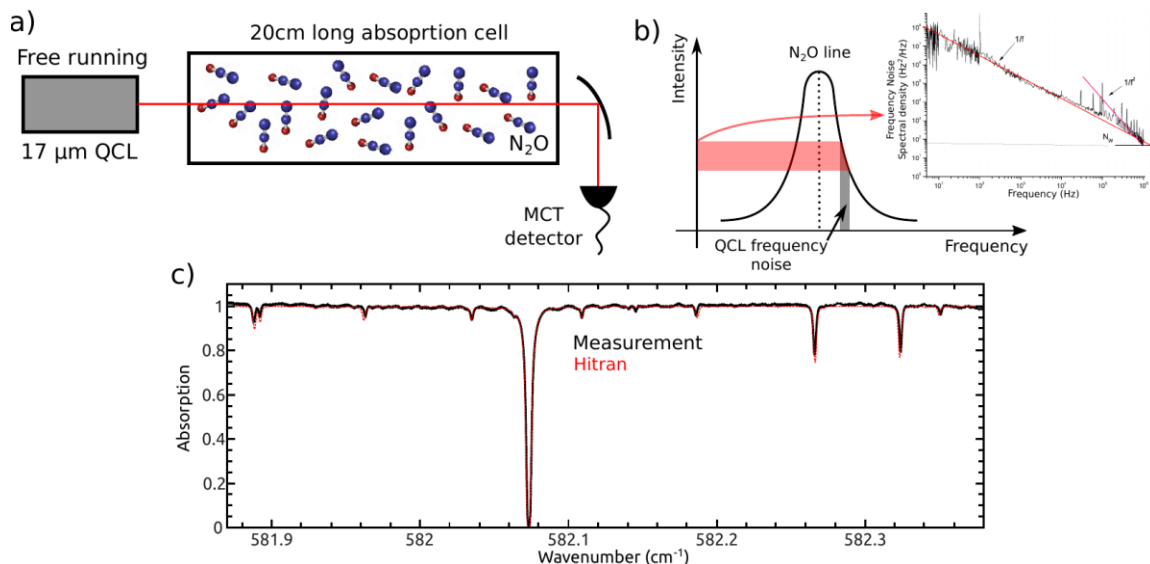


Fig. 1: a) 17 μm rovibrational absorption spectroscopy setup. b) Principle of the QCL frequency noise measurement using a N_2O line as a frequency to intensity noise converter. c) Doppler limited rovibrational absorption spectrum of N_2O around 580 cm^{-1} .

References

[1] H. Nguyen Van, Z. Loghmari, H. Philip, M. Bahriz, A.N. Baranov, R. Teissier, “Long Wavelength ($\lambda > 17 \mu\text{m}$) Distributed Feedback Quantum Cascade Lasers Operating in a Continuous Wave at Room Temperature”, *Photonics* 6, 1, pp. 31 (2019).

Analyse des bandes ν_2 et ν_4 des 5 isotopologues du germane

Cyril Richard^{1*}, Fridolin. Kwabia Tchana², Jean Vander Auwera³, Athéna Rizopoulos³, Vincent Boudon¹

1. *Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS--Université Bourgogne Franche-Comté, 9 Av. A. Savary, BP 47870, F-21078 Dijon Cedex, France*

2. *Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), UMR CNRS 7583, Universités Paris Est Créteil et Paris Diderot, Institut Pierre Simon Laplace, 61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France*

3. *Service de Chimie Quantique et Photophysique C. P. 160/09, Université Libre de Bruxelles, 50 avenue F. D. Roosevelt, B-1050 Brussels, Belgium*

* *cyril.richard@u-bourgogne.fr*

Abstract

Le germane (GeH_4) est présent dans les atmosphères des planètes géantes Jupiter et Saturne. Notre dernière analyse présentait la modélisation complète des positions et des intensités de raies dans la région de la dyade ν_1/ν_3 près de 2100 cm^{-1} , une région d'un grand intérêt pour l'application planétaire, pour les cinq isotopologues en abondance naturelle[1].

Dans cette étude, nous présentons l'analyse et la modélisation des positions des raies dans la région de dyade ν_2/ν_4 .

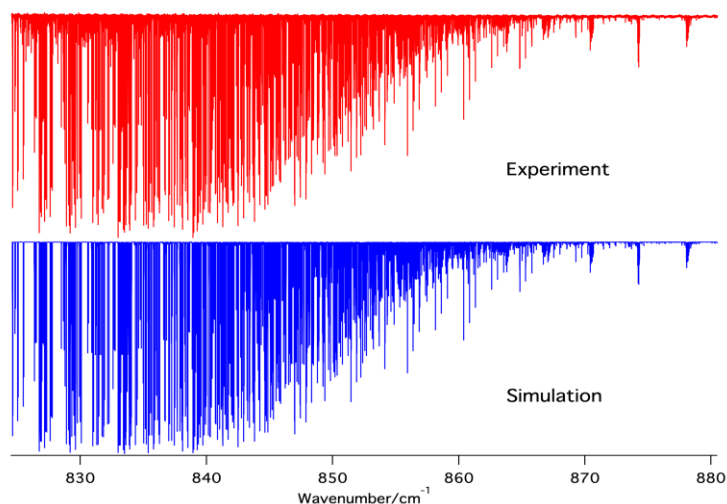


Fig. 1: Comparaison entre le spectre expérimental des 5 isotopologues du germane et la simulation obtenue dans cette analyse.

Références

- [1] V. Boudon, T. Grigoryan, F. Philipot, C. Richard, F. Kwabia Tchana, L. Manceron, A. Rizopoulos, J. Vander Auwera et T. Encrenaz, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfert*, **205**, 174-183 (2018).

High-precision mid-infrared spectroscopy with a widely tuneable SI-traceable frequency-comb-stabilised QCL

Dang-Bao-An Tran^{1*}, Mathieu Manceau¹, Anne Cournol¹, Louis Lecordier¹, Rosa Santagata¹, Bérengère Argence¹, Olivier Lopez¹, Sean Tokunaga¹, Fabrice Wiotte¹, Haniffe Mouhamad¹, Andrey Goncharov¹, Michel Abgrall², Yann Le Coq², Rodolphe Le Targat², Hector Alvarez Martinez², Won-Kyu Lee², Dan Xu², Paul-Eric Pottie², Anne Amy-Klein¹, Benoît Darquié^{1**}

1. Laboratoire de Physique des Lasers, Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, CNRS, Villetaneuse, France

2. LNE-SYRTE, Observatoire de Paris, Université PSL, CNRS, Sorbonne Université, Paris, France

*dangbaoan.tran@univ-paris13.fr **benoit.darquie@univ-paris13.fr

Abstract

There is an increasing demand for precise molecular spectroscopy, in particular in the mid-infrared fingerprint window, whether it be for modelling our atmosphere, interpreting astrophysical spectra or testing fundamental physics. We present a high-resolution mid-infrared spectrometer traceable to primary frequency standards providing a unique combination of resolution, tuneability, detection sensitivity and frequency control. A 10 μm quantum cascade laser (QCL) is phase locked to an optical frequency comb stabilized to a remote 1.5 μm ultra-stable reference located at the French national metrological institute. This signal is monitored there on some of the world's best atomic clocks and transferred via a fibre link with active compensation of the propagation-induced phase noise. This results in a ~ 0.1 Hz QCL linewidth, a stability below 10^{-15} from 0.1 to 10 s and a frequency uncertainty below 4×10^{-14} [1]. The spectral range covered is ~ 100 GHz limited by the spectral window of the QCLs used and we have demonstrated continuous tuneability over a span of ~ 1 GHz. We have used the apparatus to carry out saturated absorption spectroscopy in compact multipass cells and few-meter-long Fabry-Perot resonators, and demonstrate record sub-10 kHz uncertainties on rovibrational frequencies of various species of interest for space and atmospheric physics, and for testing fundamental physics confirming its potential for our on-going precise spectroscopic measurement with molecules [2].

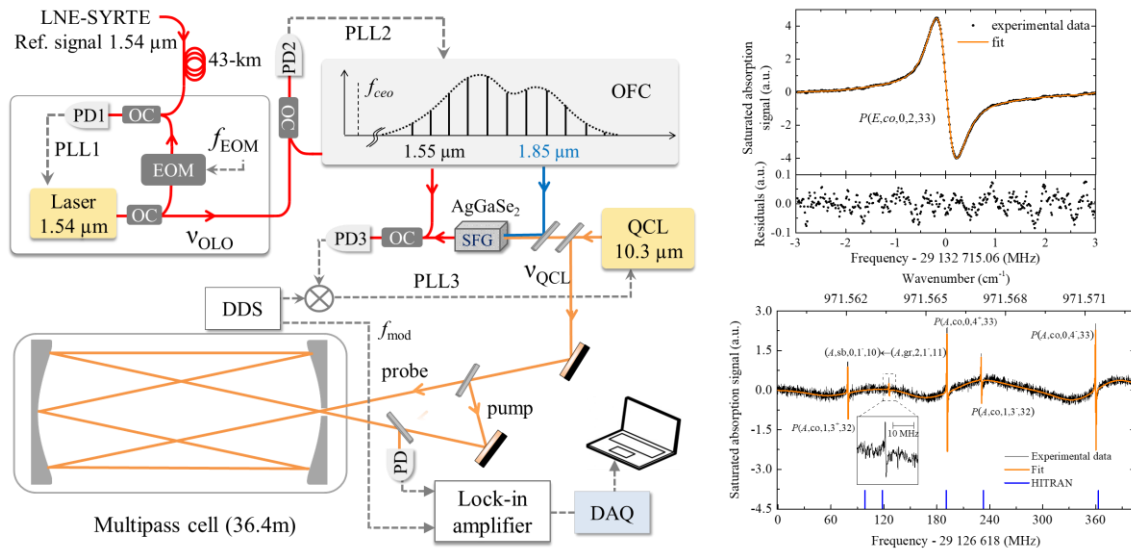


Fig. 1: Experimental set-up of the mid-IR spectrometer (left). Saturated absorption spectroscopy of methanol (right).

References

- [1] B. Argence, B. Chanteau, O. Lopez, D. Nicolodi, M. Abgrall, C. Chardonnet, C. Daussy, B. Darquié, Y. Le Coq, and A. Amy-Klein, *Nature Photon.* **9**, pp. 456-460 (2015).
- [2] R. Santagata, D.B.A. Tran, B. Argence, O. Lopez, S.K. Tokunaga, F. Wiotte, H. Mouhamad, A. Goncharov, M. Abgrall, Y. Le coq, H. Alvarez-Martinez, R. Le targat, W.K. Lee, D. Xu, P.E. Pottie, B. Darquié, A. Amy-Klein, *Optica*, **6**, pp. 411-423 (2019).

Mid-IR detection and spectroscopy of polyatomic molecules inside a cryogenic buffer gas cell

Thomas E. Wall^{1*}, Julia M. Bieniewska¹, Anne Cournol², Benoît Darquié², Trevor J. Sears³,
B.E. Sauer¹ et Mike R. Tarbutt¹

1. Centre for Cold Matter, Blackett Laboratory, Imperial College London, Prince Consort Road, London, SW7 2AZ, UK

2. Laboratoire de Physique des Lasers, CNRS, Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, 93430, Villetaneuse, France

3. Department of Chemistry, Stony Brook University, Stony Brook, NY 11790-3400, USA

* t.wall@imperial.ac.uk

Abstract

We are developing a source of cold, complex molecules for a new experiment to search for signatures of parity violation [1]. The source consists of a copper cell mounted on the 4 K stage of a cryo-cooler, through which cryogenically-cooled 4 K helium is flowed. We inject a vapour of polyatomic molecules into the cell through a room temperature tube. Collisions with the He buffer gas cool the molecules to the same temperature as the cell.

During the development of this source, we are using 1,3,5-trioxane, a solid with a high vapour pressure at room temperature. We probe the buffer gas cooling by performing wavelength modulation (WM) spectroscopy inside the cell. We drive vibration-rotation transitions close to the Q-branch origin of the ν_5 vibrational fundamental band, using 10.2 μm radiation from a quantum cascade laser.

I will present WM spectroscopy data, including sub-Doppler spectra. I will discuss our current work to produce a slow molecular beam from the cell, and describe future plans for the sensitive detection of this beam using mid-IR radiation.

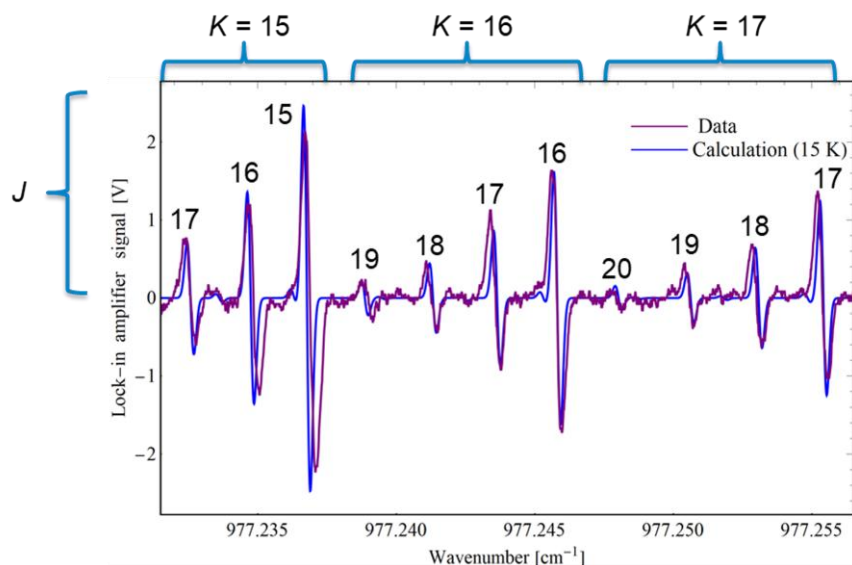


Fig. 1: A measured spectrum of cryogenically-cooled 1,3,5-trioxane. The spectral features correspond to the Q-branch of the ν_5 parallel band, with J and K quantum numbers indicated. A calculated spectrum is also shown.

Acknowledgments The authors are grateful for financial support from the International Exchanges Programme run by the Royal Society and CNRS, and the Imperial College European Partners Fund.

Références

- [1] A. Cournol *et al.*, Quantum Electronics **49**, 288 (2019).

JET-COOLED HIGH RESOLUTION INFRARED LASER SPECTROSCOPY OF Kr-H₂O IN THE REGION OF THE BENDING MODE OF H₂O

Yacine Belkhodja^{1*}, Jonas Bruckhuisen², Pierre Asselin¹ and Yann Berger¹

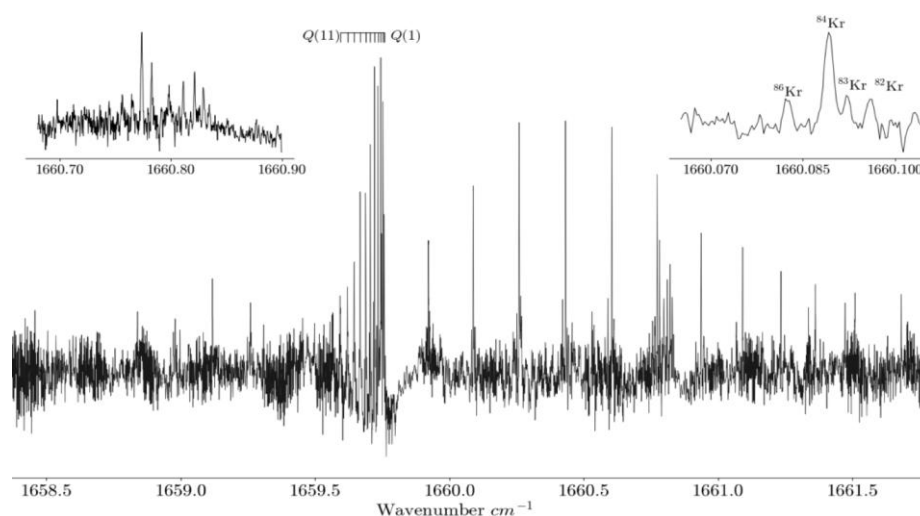
1. De la Molécule aux nano-Objets : Réactivité, Interactions, Spectroscopie, CNRS/Sorbonne Université (MONARIS, Paris)

2. Institute of physical Chemistry, RWTH Aachen University, AACHEN, Germany.

* yacine.belkhodja@upmc.fr

Abstract

The high sensitivity of our experimental setup (SPIRALES) [1] which couples an external cavity quantum cascade laser tunable from 1620 to 1690 cm⁻¹ to a pulsed jet enabled the recording of a series of rovibrational transitions of Kr-H₂O van der Waals (vdW) complex. As for the Ar-H₂O complex [2], the barriers to internal rotation in the Kr-H₂O complex states are comparable to the H₂O rotational constants and so the H₂O subunit behaves like a nearly free internal rotor [3]. The quantum number K is used for describing the projection of J onto the vdW axis, with K = 0 for Σ, K = 1 for Π, etc. A previous jet-cooled microwave study [4] evidenced that the ground vibrational state involves 2 internal rotor states corresponding to different spin modifications, namely a para state Σ(0₀₀) and an ortho state Σ(1₀₁). The present work reports the observation of two new bands around 1634.5 cm⁻¹ and 1659.7 cm⁻¹ which can be interpreted according to a pseudo-atomic model. By analogy with Ar-H₂O bands observed in the same regions [2], the Kr-H₂O ones are tentatively assigned to para Π(1₁₁) ← Σ(0₀₀) and ortho Π(2₁₂) ← Σ(1₀₁) transitions, respectively, confirmed by the presence of Q branches. The ortho band displays strongly unequal spacings characteristic of a Coriolis coupling between Σ and Π states in vibrational excited states. Moreover the high resolution achieved with the SPIRALES set-up allowed the observation of several isotopes of Kr. The analysis of these two bands and further investigations in the 1580-1620 cm⁻¹ region are undergoing.



- [1] P. Asselin , A. Potapov, A. C. Turner, V.Boudon, L. Bruel, M.-A. Gaveau, M. Mons. PCCP 19, 17224-17232 (2017).
- [2] X. Liu , Y. Xu. J. Mol. Spectr. 301, 1-8 (2014).
- [3] R.C. Cohen , K. L . Busarow , Y. T. Lee, R. J. Saykally. JCP, 92, 169-177 (1990).
- [4] J. VanWijngaarden,W. Jäger. Mol. Phys. 98, 19,1575-1588 (2000).

JET-COOLED HIGH RESOLUTION INFRARED SPECTROSCOPY INVESTIGATION OF THE CONFORMATIONAL LANDSCAPE OF 3-METHOXYPHENOL

Jonas Bruckhuisen¹, Yacine Belkhodja², Yann Berger² et Pierre Asselin²

1. RWTH Aachen University, AACHEN, Germany

2. CNRS, De la Molécule aux Nano-Objets: Réactivité, Interactions, Spectroscopies, MONARIS, Sorbonne Université, PARIS, France

Abstract

Methoxyphenols (MP) are biogenic volatile organic compounds which significantly contribute to the emission of burning biomass. MP compounds are able to evolve chemically in the atmosphere and form secondary organic aerosols which seems to have a decisive impact to the climate.^[1] Several studies aimed to determine the reactive intermediates involved in the tropospheric oxidation processes and the kinetics of the production of secondary organic aerosols. The gas phase monitoring of MP in the atmosphere requires precise rovibrational cross-section measurements. These can only be simulated accurately if the rotational structures of the vibrational ground state (GS) and excited states (ES) both are understood. Recently reported rotational studies about the ortho (2-MP), meta (3-MP) and para (4-MP) isomers enables the characterization of the conformational landscape from the rotational GS and the quartic centrifugal constants to reproduce the millimetre-wave spectra at the experimental accuracy.^[2,3] A vibrational spectrum resolved in rotation of any MP compound could not be recorded so far, mainly due to the presence of hot bands and the complexity of the conformational landscape. Taking advantage of our tunable quantum cascade laser spectrometer coupled to a pulsed slit jet^[4] we recorded the infrared spectrum of the ν_{18} ring in plane bending mode of 3-MP around 950 cm^{-1} . Rovibrational analyses supported by the full characterization of the conformational landscape in the GS^[2] provide for the first time unambiguous infrared signatures of two out of four possible conformers of 3-MP including a reliable set of ES rotational constants. A more extensive study in the region of C-C ring stretching modes is currently in progress to resolve the four conformational signatures of 3-MP and to bring insights about the conformational flexibility of these compounds.

Références

- [1] A. Lauraguais et al. *Atm. Envir.* 86, 155-163 (2014).
- [2] A. Roucou et al. *CPC* 19,1-8 (2018).
- [3] A. Jabri et al. accepted in *JCP* (2019).
- [4] P Asselin et al. *PCCP* 19, 17224-17232 (2017).

Auto-élargissements et élargissements par N₂ des transitions rovibrationnelles dans la bande ν₆ de l'iodure de méthyle (¹²CH₃I) à température ambiante : la dépendance en J et K

Yosra Attafi^{1,2*}, Amani Ben Hassen², Hassen Aroui², Fridolin Kwabia Tchana¹, Laurent Manceron^{3,4}, Denis Doizi⁵, Jean Vander Auwera⁶ et Agnès Perrin⁷

1. Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), UMR CNRS 7583, Université Paris Est Créteil et Université Paris Diderot, Institut Pierre Simon Laplace, 61 avenue du Général de Gaulle, F-94010 Créteil Cedex, France.

2. Laboratoire de Spectroscopie et Dynamique Moléculaire, Université de Tunis, Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Tunis, 5 Av Taha Hussein, 1008 Tunis, Tunisia.

3. Ligne AILES, Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, St-Aubin BP48, F-91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France.

4. Sorbonne Université, CNRS, MONARIS, UMR 8233, 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France.

5. DEN-Service d'Etude du Comportement des Radionucléides (SECR), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France.

6. Service de Chimie Quantique et Photophysique, C.P. 160/09, Université Libre de Bruxelles, 50 avenue F.D. Roosevelt, B-1050 Brussels, Belgium.

7. Laboratoire de Météorologie Dynamique/IPSL, UMR CNRS 8539, Ecole Polytechnique, Université Paris-Saclay, RD36, F-91128 PALAISEAU Cedex, France.

* Yosra.Attafi@lisa.u-pec.fr

Résumé

Faisant suite à notre récente étude consacrée aux mesures des intensités des transitions rovibrationnelles dans la bande ν₆ de l'iodure de méthyle (¹²CH₃I) centrée à 892.918 cm⁻¹, des spectres infrarouges à température ambiante de l'iodure de méthyle dilué dans l'azote (au total 14 pressions entre 20 et 300 hPa) ont été enregistrés à l'aide du spectromètre à transformée de Fourier Bruker IF125HR situé au LISA à Créteil.

346 coefficients d'élargissement par N₂ des transitions de l'iodure de méthyle ont été mesurés dans la gamme spectrale 824-951 cm⁻¹, en utilisant une procédure monofit de moindres carrées non linéaire, avec un profil de raie de Voigt. Les déplacements de raies induits par la pression n'étaient pas nécessaires pour ajuster les spectres au niveau du bruit et le line mixing pouvait être négligé. 608 coefficients d'auto-élargissement ont également été mesurés dans la même gamme spectrale en utilisant les spectres de l'iodure de méthyle pur enregistrés dans notre précédent travail. Les coefficients d'auto-élargissement mesurés vont de 0.1460 à 0.3786 cm⁻¹atm⁻¹ et les coefficients d'élargissement par N₂ de 0.0723 à 0.1481 cm⁻¹atm⁻¹, à 295 K. La précision moyenne des mesures des coefficients d'auto-élargissement et d'élargissement par N₂ a été estimée à 3%.

Les comparaisons avec les mesures publiées dans la littérature pour la bande ν₃ de CH₃I montrent un accord satisfaisant avec des différences moyennes de 7% et 4%, respectivement pour les coefficients d'auto-élargissement et d'élargissement par N₂. Les dépendances rotationnelles en J et K de ces coefficients ont été observées et modélisées avec un polynôme empirique. En moyenne, le modèle empirique reproduit à mieux que 3% et 4% les coefficients d'auto-élargissement et d'élargissement par N₂ mesurés.

Les données obtenues dans le présent travail représentent une importante contribution à la détermination des coefficients d'élargissement de CH₃I et complètent la liste des positions et des intensités des raies générées dans notre précédent travail, fournissant ainsi des informations spectroscopiques utiles pour la télédétection atmosphérique et la détection de CH₃I d'origine industrielle.

H₂O line shape parameters broadened by CO₂: measurements and calculations

E. Cousin¹, R.R. Gamache², B. Vispoel², S. Robert³, X. Thomas¹ et L. Régalia^{1,*}

1. Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique, UMR CNRS 7331, UFR Sciences Exactes et Naturelles, Moulin de la Housse, BP 1039 – 51687 Reims Cedex 2, France

2. Department of Environmental, Earth, and Atmospheric Sciences, University of Massachusetts Lowell, 1 University Avenue, Lowell, MA 01854, USA

3. Planetary Aeronomy, Royal Belgian Institute for Space Aeronomy, 3 Avenue Circulaire, 1180 Brussels, Belgium

* laurence.regalia@univ-reims.fr

Abstract

For decades, the remote sensing measurements have been made in planetary atmospheres in the Solar System and beyond. The current spectroscopic databases are mainly aimed to the study of Earth atmosphere. As the performance of the space instruments improves, the planetary community need more and more precise spectroscopic data. For example, an accurate knowledge of line shape parameters is important for the study of CO₂-rich planetary atmospheres, like Mars and Venus, especially for H₂O.

New spectra were recorded, with the Connes-type Fourier Transform spectrometer [1] built in Reims, in the following spectral regions: 2.7 μm and 6 μm . the spectra were analyzed with a multispectrum fitting procedure [2] to obtain the water vapor line shape parameters broadened by CO₂. In addition to these measurements, state-of-the-art Modified Complex Robert-Bonamy (MCRB) [3-4] calculations of the half-width, line shift, and their temperature dependence for the H₂O-CO₂ collision system were performed. The line shape measurements and the calculations are presented and compared to the data available in the literature [6-8].

Acknowledgments This work was supported by the Programme National de Planétologie (PNP) of CNRS-INSU co-funded by CNES. Several authors (RRG, BV) are pleased to acknowledge support of this research by the National Science Foundation through Grant No. AGS-1622676.

Références

- [1] P. Connes and G. Michel “Astronomical Fourier spectrometer”, *A. Optics* Vol. **14**, pp. 2067-2084 (1975).
- [2] J-J Plateaux, L. Régalia, C. Boussin and A. Barbe “Multispectrum fitting technique for data recorded by Fourier transform spectrometer: application to N₂O and CH₃D”, *JQSRT* Vol. **68**, pp. 507-520 (2001).
- [3] D. Robert and J. Bonamy “Short range force effects in semiclassical molecular line broadening calculations”, *J. de Physique France* Vol. **40**, pp. 923-943 (1979).
- [4] Q. Ma, R.H. Tipping and C. Boulet “Modification of the Robert-Bonamy formalism in calculating Lorentzian half-widths and shifts”, *JQSRT* Vol. **103**, pp. 588-596 (2007).
- [5] R.R. Gamache, B. Vispoel, C.L. Renaud, K. Cleghorn and L. Hartmann “Vibrational dependence, temperature dependence, and prediction of line shape parameters for the H₂O-H₂ collision system”, *Icarus* Vol. **326**, pp. 186-196 (2019).
- [6] L.R. Brown, C.M. Humphrey and R.R. Gamache “CO₂-broadened water in the pure rotation and ν_2 fundamental regions”, *J. Mol. Spectro.* Vol. **246**, pp. 1-21 (2007).
- [7] R.R. Gamache, M. Farese and C.L. Renaud “A spectral line list for water isotopologues in the 1100-4100cm⁻¹ region for application to CO₂-rich planetary atmospheres”, *J. Mol. Spectro.* Vol. **326**, pp. 144-150 (2016).
- [8] Y.G. Borkov, T.M. Petrova, A.M. Solodov and A.A. Solodov “Measurements of the broadening and shift parameters of the water vapor spectral lines in the 10,100-10,800 cm⁻¹ region induced by pressure of carbon dioxide”, *J. Mol. Spectro.* Vol. **344**, pp. 39-45 (2018).

Broadening coefficients of rotational transitions of H₂S measured by submillimeter-wave spectroscopy and theoretical calculations

Meriem Mouelhi^{1,2}, Chaker Jellali², François Rohart³, Francis Hindle¹, Gaël Mouret¹, Robin Bocquet¹, Hassen Aroui² and Arnaud Cuisset¹

¹Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA EA 4493), Université du Littoral Côte d'Opale, 189A Av. Maurice Schumann, 59140 Dunkerque, France

²Laboratoire Dynamique Moléculaire et Matériaux Photoniques, Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Tunis, Université de Tunis – 5 av. Taha Hussein, 1008 Tunis, Tunisia³Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, UMR CNRS 8523,

³Université de Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France

E-mail: meriem.mouelhi@univ-littoral.fr

The monitoring of hydrogen sulfide (H₂S) has a considerable interest. Most of the atmospheric H₂S has natural origins. Hydrogen sulfide occurs around sulfur springs and lakes, and is an air contaminant in geothermally active areas. Saline marshes can also produce H₂S. Human activities can release naturally occurring hydrogen sulfide into ambient air. In industry (e.g : coke production, wastewater treatment, sulfur extraction processes, oil refining...), H₂S can be formed whenever elemental sulfur or sulfur-containing compounds come into contact with organic materials at high temperatures. However, only 10% of the total global emissions of this compound are of anthropogenic origin. [1] Moreover H₂S is very present in the atmospheres of solar system gas giants [2]. H₂S has been discovered in the atmospheres of cold stars, existing in interstellar clouds in our galaxy and seen in starburst galaxies. It has a particularly important role in shocks and star formation regions [3]. H₂S is one of the asymmetric top molecules which have been studied intensively by rotational and ro-vibrational spectroscopies [4-9]. However, as well as accurately measured and assigned line positions, pressure broadening coefficients are required for precise atmospheric monitoring and atmospheric column density determination. Rotational spectroscopy in the submillimeter domain has been chosen to determine broadening coefficients of H₂S from pure rotational transitions.

A non-linear least squares fitting of second harmonic spectra using the Voigt and speed-dependent Voigt profiles [10] has been used to obtain the self-broadening coefficients of about 28 lines ($0 \leq J'' \leq 11, 0 \leq K_a'' \leq 7$) measured in the 168-865 GHz frequency region with a solid-state submillimeter-wave spectrometer [11]. The observed J and K_a rotational dependences have been compared with Infrared and Microwave results. No vibrational dependence of the self-broadening coefficients has been observed. The broadening of H₂S rotational transitions in ground-state was measured with N₂, O₂, and CO₂ as perturbers (28 lines with $0 \leq J'' \leq 11, 0 \leq K_a'' \leq 7$). The broadening coefficients have been retrieved with a Voigt profile. The observed J and K_a rotational dependences have been compared with previous work [4-9]. Finally, all the measured values have been compared with the results of theoretical calculations based on semi-classical formalism of Robert-Bonamy (RB) model with exact trajectories. The calculated values show a quite good agreement with experimental results.

REFERENCES

- [1] *Air quality guidelines 2nd edition*, WHO Regional Publications, European Series, No. 91, (2000)
- [2] R. Aldro, S. Martin, J. Martin-Pintado, R. Mauersberger, C. Henkel, B. Ocaña-Flaquar and M. A. Amobaladron, *Astron. Astrophys*, 535 (2011).
- [3] P. Thaddeus and M. L. Kutner, *Astrophys. J*, 176 (1992).
- [4] J. Waschull, F. Kuhnemann, B. Sumpf. *J Mol. Spectrosc*, 165 (1994). [5] B. Sumpf, I. Meusel, H-D. Kronfeldt, *J Mol Spectrosc*, 177 (1996).
- [6] P. Helminger, F. De Lucia, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 17 (1977).
- [7] Y. Tan, R.V. Kochanov ; L.S. Rothman ; I.E. Gordon, "The broadening coefficients of H₂S" ,2017.
- [8] L. Ciaffoni, B.L. Cummings, W. Denzer, R. Peverall , SR. Procter , G. Ritchie, *ApplPhys B*, 92 (2008).
- [9] B. Sumpf, *J Mol Spectrosc*, 181 (1997).
- [10] L. Dore, *J. Mol. Spectroscopy*, 221 (2003).
- [11] G. Mouret, M. Guinet, A. Cuisset, L. Croizé, S. Eliet, R. Bocquet, and F. Hindle. *J. Ieee Sensors*, 13 (2013).

Line parameters measurements and modeling for the ν_6 band of CH_3I :

A complete line list for atmospheric databases

Emna Raddaoui^{1,2*}, Larisia Troitsyna³, Anna S Dudaryonok⁴, Pascale Soulard¹,
Mickael Guinet¹, Hassen Aroui², Jeanna Buldyreva³, Nina Lavrentieva⁴, David Jacquemart¹

1. Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris06, CNRS, UMR 8233, MONARIS, Université Pierre et Marie Curie 4 Place Jussieu, F75005, Paris, France

2. Laboratoire de Spectroscopie et Dynamique Moléculaire, Université de Tunis, Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Tunis, 5 Avenue. Taha Hussein, Tunis, Tunisia

3. Institut UTINAM, UMR 6213 CNRS, Université de Bourgogne Franche-Comté, 16 Route de Gray, 25030 Besançon cedex, France

4. V.E. Zuev Institute of atmospheric Optics, Siberian Branch of the Russian Academy of sciences, 1 Akademichian Zuev square, 634021 Tomsk, Russia

* emna.raddaoui@upmc.fr.

Abstract

Methyl iodide is the most abundant iodine-containing compound in the Earth's atmosphere, emitted primarily by the oceans. This molecule is also considered as a tracer for radioactive pollution of nuclear power plants. Recent studies [1-3] have been performed on CH_3I without any satisfactory published line list.

In the present work, high resolution spectra of natural CH_3I have been recorded in MONARIS (Paris) in order to study line parameters including line positions, intensities, and self-broadening coefficients. The aim was to generate complete line list of the fundamental ν_6 band for atmospheric or industrial detection. A multispectrum fitting procedure [4] has been applied to adjust simultaneously 4 experimental spectra of CH_3I , constraining the adjustment of a transition by using the same set of line parameters for the calculation of this transition in all spectra. Around 1200 transitions of various sub-branches have been analyzed. Transition dipole moments squared have been derived from line intensity measurements showing no significant K -rotational dependence but a weak J -rotational dependence. Self-broadening coefficients present a strong J - and K - rotational dependence. The observed rotational dependences for CH_3I have similar behaviors than those observed for CH_3Cl , CH_3Br and CH_3F . No significant sub-branches dependence has been observed. An empirical polynomial model has been used to reproduce the rotational dependences of the self widths at fixed J measured in the present work.

These measurements are compared to theoretical results and other data available in the literature. A complete line-list is provided in HITRAN format.

Acknowledgments This work has been supported by the LIA SAMIA (Laboratoire International Associé "Spectroscopie d'Absorption de Molécules d'Intérêt Atmosphérique et planétologique: de l'innovation instrumentale à la modélisation globales et aux bases de données") and by the Russian Foundation of Fundamental Research (grant n°17-52-16022).

Références

- [1] A. Perrin, I. Haykal, F. Kwabia Tchana, L. Manceron, D. Doizi, G. Ducros. *J Mol Spectrosc.* **324**, 28–35 (2016).
- [2] I. Haykal, D. Doizi, V. Boudon, A. El Hilali, L. Manceron, G. Ducros. *J Mol Spectrosc.* **173**, 13–19 (2016).
- [3] F. Kwabia Tchana, Y. Attafi, L. Manceron, D. Doizi, J. Vander Auwera, A. Perrin. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer.* **222/223**, 130–37 (2019).
- [4] O. Lyulin. *Atmospheric and Oceanic Optics.* **28**, 487–95 (2015).

Evaluation of new Collision-induced absorption measurements of oxygen at 1.27 μm using the SPARTE calibration/validation chain

Duc Dung Tran^{1*}, Didier Mondelain², Alain Campargue², Jean Vander Auwera³, Raymond Armante⁴, Thibault Delahaye⁴, Jean-Michel Hartmann⁴ et Ha Tran¹

1. Laboratoire de Météorologie Dynamique/IPSL, CNRS, Sorbonne Université, École normale supérieure, PSL Research University, École polytechnique, F-75005 Paris, France

2. University Grenoble Alpes, CNRS, LIPhy, Grenoble, France

3. Service de Chimie Quantique et Photophysique, Université Libre de Bruxelles, B-1050 Brussels, Belgium

4. Laboratoire de Météorologie Dynamique/IPSL, CNRS, École polytechnique, Sorbonne Université, École normale supérieure, PSL Research University, F-91120 Palaiseau, France

* duc-dung.tran@lmd.jussieu.fr

Abstract

The oxygen band in the vicinity of 1.27 μm is of interest for MicroCarb mission, a French satellite project to measure the carbon dioxide in the atmosphere. For this purpose, new measurements of the Collision-induced absorption (CIA) of O_2 were made using two different techniques: CRDS from LIPhy in Grenoble [1] and FTS from ULB in Brussels. These two models of CIA were implemented in the Spectroscopic Parameters And Radiative Transfer Evaluation (SPARTE) chain developed at LMD [2]. Ground-based atmospheric spectra were simulated and validated with observations from the Total Carbon Observing Network (TCCON) taken from Lamont site. Comparisons of atmospheric spectra modeling using these new CIA data with respect to the existing one from HITRAN and GEISA will also be presented.

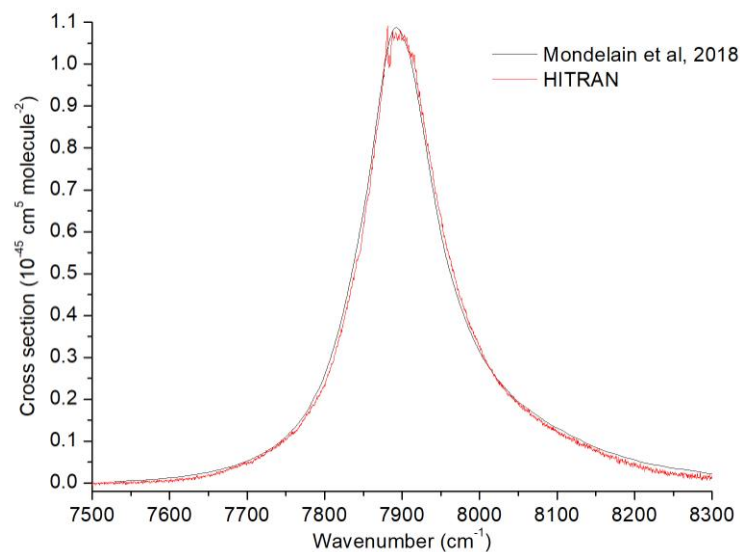


Fig. 1: CIA of O_2 in air

Références

[1] Mondelain, D., Kassi, S., & Campargue, A. “Accurate laboratory measurement of the O_2 collision-induced absorption band near 1.27 μm ”, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 123 (2018).

[2] Armante, R., Scott, N., Crevoisier, C., Capelle, V., Crepeau, L., Jacquinet, N., Chédin, A. « Evaluation of spectroscopic databases through radiative transfer simulations compared to observations. Application to the validation of GEISA 2015 with IASI and TCCON », *Journal of Molecular Spectroscopy*, 327, pp. 180-192. (2016).

Spectroscopie rotationnelle et vibrationnelle du Cyanoadamantane

Olivia Chitarra^{1*}, Zachary Buchanan^{1,2}, Marie-Aline Martin¹ et Olivier Pirali^{1,3}

1. CNRS, Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, Université Paris-Sud, Orsay France

2. Department of Chemistry, The University of California, Davis, CA, USA

3. Synchrotron SOLEIL, Ligne AILES, L'orme des Merisiers, Saint Aubin, Gif-Sur-Yvette, France

* olivia.chitarra@u-psud.fr

Abstract

De part leur grande stabilité, les molécules possédant une structure de type diamant (comme les molécules diamandoïdes caractérisées par une cage de carbone d'hybridation sp^3) sont suspectées d'être présentes dans certains objets du milieu interstellaire (MIS) [1]. L'extraction de nanocristaux de diamant dans certaines météorites [2] conforte cette hypothèse. Par ailleurs, la récente détection du benzonitrile (C_6H_5-CN) par radio-astronomie [3] a permis de confirmer la présence de molécules aromatiques de grande taille dans le MIS. Pour supporter la recherche de ces familles de molécules dans le MIS, des expériences de spectroscopies en laboratoire sont indispensables.

Dans ce contexte, nous avons étudié les spectres rotationnel et vibrationnel de la molécule de cyanoadamantane (1-adamantanecarbonitrile, $C_{10}H_{15}CN$, voir figure) par spectroscopie d'absorption. Le spectre de rotation pure a été enregistré à température ambiante dans le domaine des ondes millimétriques (75-240 GHz) en utilisant un spectromètre à chaîne de multiplication de fréquence. Le spectre infrarouge a été enregistré dans la gamme $50-5000\text{ cm}^{-1}$ sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL. Dans les deux cas, la pression de vapeur saturante de l'échantillon était injectée ($2\text{ }\mu\text{bar}$) dans les cellules d'absorption. Pour aider à l'analyse des spectres, des calculs de chimie quantique ont été réalisés par méthode DFT au niveau B97-1/cc-pVTZ dans l'approximation harmonique.

Nous avons analysé le spectre de rotation pure et ajusté les constantes rotationnelles de la toupie symétrique cyanoadamantane à l'aide des logiciels Pgopher [4], LWW [5] et SPFIT/SPCAT [6] (voir figure). Outre la rotation pure dans l'état vibrationnel fondamental, nous avons également attribué les transitions de rotation pure dans le premier état vibrationnel excité, $\nu_{50} = 1$ de symétrie E.

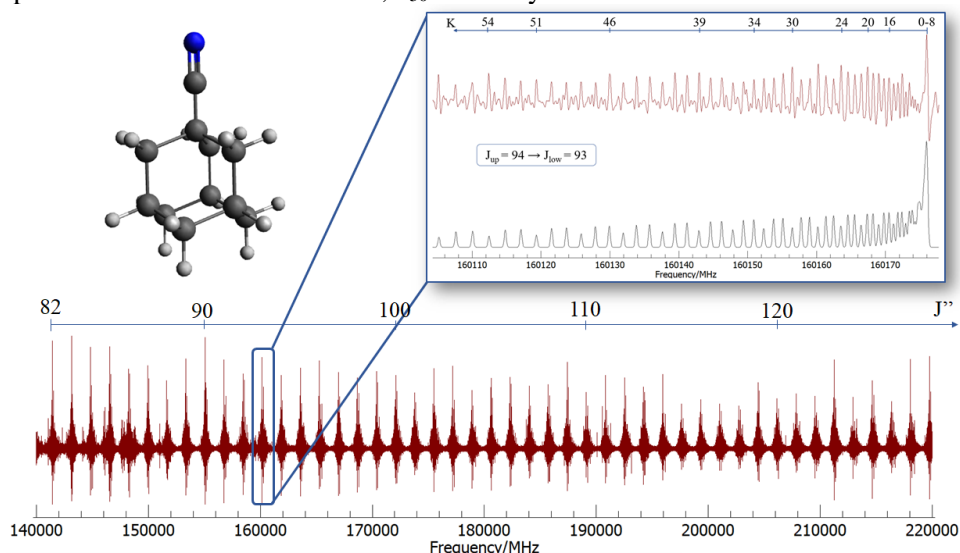


Figure : Structure du cyanoadamantane et comparaison du spectre de rotation pure expérimental (en rouge) avec le spectre théorique (en noir).

Références

- [1] Saslaw, W. C. et al., *Nature*, **221**, 160-162, 1969
- [2] Lewis R. S. et al., *Nature*, **326**, 160-162, 1987
- [3] McGuire B. A. et al., *Science*, **359**, 202-205, 2018
- [4] Tennyson J. et al., *Molecular Astrophysics*, **8**, 1-18, 2017
- [5] Lodyga W. et al., *J. Mol. Spectrosc.*, **243**, 182-188, 2007
- [6] Pickett H. M11. et al., *J. Mol. Spectrosc.*, **148**, 371-377, 1991

Microwave Spectroscopic and Quantum Chemical Investigations on Acetylthiophenes and 2-Acetylfuran

C. Dindic¹, M. G. Barth¹, W. Stahl¹, H. V. L. Nguyen²

¹*Institute of Physical Chemistry, RWTH Aachen University, Landoltweg 2, D-52074 Aachen, Germany*

²*Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), CNRS UMR 7583, Université Paris-Est Créteil, Université Paris Diderot, 61 avenue du Général de Gaulle, F-94010 Créteil cedex, France*

It is known that the torsional barrier of an acetyl methyl group strongly depends on the substituent attached to the other side of the carbonyl group, especially if double bonds or π conjugated systems are present. Although several molecules of this type have been investigated, no apparent trends for the torsional barrier of the acetyl methyl group have been found. In allyl acetone the barrier height is 224.95(12) cm^{-1} [1], while completely different values were found for *syn*- and *anti*-methyl vinyl ketone (376.6(2) cm^{-1} and 433.8(1) cm^{-1} , respectively) [2] or the *cis* and *trans* conformers of 2-acetyl-5-methylfuran (212.71(30) cm^{-1} and 307.78(59) cm^{-1} , respectively) [3]. This work will present the influence of sulfur and oxygen-containing five membered aromatic rings on the torsional barrier of the acetyl methyl group.

The microwave spectra of 2-acetylthiophene, 2-acetylfuran and 2-acetyl-4-methylthiophene were recorded using a pulsed molecular jet Fourier transform microwave spectrometer operating in the frequency range from 2 to 26.5 GHz. Conformational analyses were carried out at the MP2/6-311++G(d,p) level of theory and yielded two stable conformers (*syn* and *anti*) for all three molecules. While the *syn*-conformers of the thiophenes are energetically more stable, the *anti*-conformer is more stable in the case of 2-acetylfuran. This shows that the conformational stability depends on the hetero atom in the ring.

Both, the *syn* and the *anti*, conformers were assigned in the microwave spectra of 2-acetylthiophene and 2-acetylfuran. The torsional barriers of the acetyl methyl group in *syn*- and *anti*-2-acetylthiophene are 333.602(14) cm^{-1} and 298.600(14) cm^{-1} , respectively. The respective barriers for *syn*- and *anti*-2-acetylfuran are 238.406(49) cm^{-1} and 319.417(24) cm^{-1} . The spectra of ¹³C and ³⁴S isotopologues are observable in natural abundance.

In 2-acetyl-4-methylthiophene a second rotor is present in the system. The assignment of the spectrum is in progress. Currently, the (00) and (01) species of the *syn* conformer have been assigned. The torsional barrier of the acetyl group was determined to be 329.29(55) cm^{-1} .

References

- [1] L. Tulimat, H. Mouhib, W. Stahl, I. Kleiner, *J. Mol. Spectrosc.* (2015) **312**, 46.
- [2] D.S. Wilcox, A.J. Shirar, O.L. Williams, B.C. Dian, *Chem. Phys. Lett.* (2011) **508**, 10.
- [3] V. Van, W. Stahl, H. V. L. Nguyen, *Chem. Phys. Chem.* (2016) **17**, 3223.

Lowering the Torsional Barriers by Sterical Hindrance: Microwave Spectrum of the Three-Top Molecule 2,6-Dimethylanisole

Lynn Ferres^{1*}, Joshua Spautz¹, Wolfgang Stahl¹, Ha Vinh Lam Nguyen²

- ¹Institute of Physical Chemistry, RWTH Aachen University, Landoltweg 2, D-52074 Aachen, Germany
- ²Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), CNRS UMR 7583, Université Paris-Est Créteil, Université Paris Diderot, 61 avenue du Général de Gaulle, F-94010 Créteil cedex, France
- *lynn.ferres@rwth-aachen.de

Abstract

The title molecule 2,6-dimethylanisole (26DMA, C₅H₃(CH₃)₂OCH₃) is one of the six isomers of dimethylanisole systematically studied by microwave spectroscopy. The spectrum of 26DMA was recorded using a pulsed molecular jet Fourier transform spectrometer. The experimental part was supported by quantum chemical calculations carried out at the B3LYP/6-311++G(d,p) level of theory.

As calculated and experimentally proven for the three mono-methylanisoles (*o*-, *m*-, and *p*-methylanisole [1], [2], [3]) and two dimethylanisoles (2,3-dimethylanisole [4], and 3,4-dimethylanisole [5]), the barrier to internal rotation of the methoxy methyl rotor surpasses 1000 cm⁻¹, causing unresolvable torsional splittings in the microwave spectrum.

With both *ortho* positions substituted by a methyl group in 26DMA, the methoxy part is highly sterically hindered. It is thus forced to tilt out of the plane spanned by the heavy atoms of the phenyl ring by an angle of 90°. Many experimental studies have shown that steric hindrance often increases the barrier to internal rotation. Surprisingly, in the case of 26DMA, the torsional barrier decreases dramatically to about 460 cm⁻¹, leading to observable fine splittings in the microwave spectrum. Thus, 26DMA represents a three-top molecule, featuring two equivalent aryl methyl rotors and one methoxy methyl rotor.

References

- [1] L. Ferres, H. Mouhib, W. Stahl, and H. V. L. Nguyen “Methyl Internal Rotation in the Microwave Spectrum of *o*-Methyl Anisole”, *ChemPhysChem* **18**, pp. 1855-1859 (2017).
- [2] L. Ferres, W. Stahl, H. V. L. Nguyen “Conformational Effects on the Torsional Barriers in *m*-Methylanisole Studied by Microwave Spectroscopy”, *J. Chem. Phys.* **148**, 124304 (2018).
- [3] L. Ferres, W. Stahl, I. Kleiner, and H. V. L. Nguyen “The Effect of Internal Rotation in *p*-Methyl Anisole Studied by Microwave Spectroscopy”, *J. Mol. Spectrosc.* **343**, pp. 44-49 (2018).
- [4] L. Ferres, K-N. Truong, W. Stahl, H. V. L. Nguyen “Interplay Between Microwave Spectroscopy and X-ray Diffraction: The Molecular Structure and Large Amplitude Motions of 2,3-Dimethylanisole”, *ChemPhysChem* **19**, pp. 1781-1788 (2018).
- [5] L. Ferres, J. Cheung, W. Stahl, H. V. L. Nguyen “Conformational Effect on the Large Amplitude Motions of 3,4-Dimethylanisole Explored by Microwave Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. A* **123**, pp. 3497-3503 (2019).

The heavy atom structure of 2-thiophenecarboxaldehyde in the gas-phase

Rihab Hakiri^{1*}, Najoua Derbel¹, Ha Vinh Lam Nguyen², Halima Mouhib³

1. Laboratoire de Spectroscopie Atomique, moléculaire et Applications, Faculté des Sciences de Tunis, Tunis, Tunisia.

2. Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), CNRS UMR 7583, Université Paris-Est Créteil, Université Paris Diderot, 61 avenue du Général de Gaulle, F-94010 Créteil, France.

3. Laboratoire de Modélisation et Simulation Multi Echelle, Equipe de Chimie Théorique, Université Paris-Est Marne-la-Vallée, France.

* rihabhkiri@gmail.com

Abstract

We report on the structure of 2-thiophenecarboxaldehyde as obtained using a combination of molecular jet Fourier-transform microwave (MJ-FTMW) spectroscopy and quantum chemical calculations at the MP2/6-311++G(d,p) level of theory [1]. Only one conformer is observed in the molecular jet. The microwave spectrum was recorded using two spectrometers operating in the frequency ranges of 2. GHz to 26.5 GHz [2] and 26.5 GHz to 40.0 GHz [3]. Figure 1 illustrates a part of the broadband scan. The experimental results are used to validate those of *ab initio* calculations, which predicted two conformers with an energy difference of 6.3 kJ/mol. Due to the extremely strong line intensities of the molecule, we were able to record and assign the spectra of all the ¹³C, the ¹⁸O, and the ³⁴S isotopologues in natural abundances to determine the microwave structure of the most abundant conformer with high accuracy.

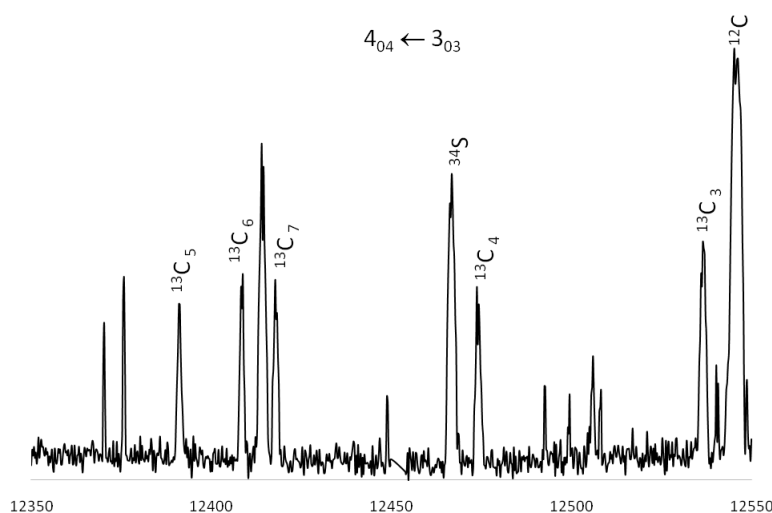


Fig. 1: A section of the broadband scan of 2-thiophenecarboxaldehyde in the frequency range from 12350 to 12550 MHz. The intensities are given in arbitrary unit. All the labelled lines are those of different isotopologues of the $4_{04} \leftarrow 3_{03}$ transition.

Références

- [1] C. Møller, M. S. Plesset, Phys. Rev. 1934, 46, 618.
- [2] J.U.Grabow, W. Stahl, and H. Dreizler, Rev. Sci. Instrum. 1996, 67, 4072.
- [3] I. Merke, W. Stahl, H. Dreizler, Z. Naturforsch. 1994, 49a, 490

MICROWAVE SPECTROSCOPIC AND QUANTUM CHEMICAL INVESTIGATIONS ON 2-METHYLPYRROLE

Thuy Nguyen¹, Christina Dindic², Wolfgang Stahl², Ha Vinh Lam Nguyen¹, Isabelle Kleiner¹

¹ Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), CNRS UMR 7583, Université Paris-Est Créteil, Université Paris Diderot, Institut Pierre Simon Laplace, 61 avenue du Général de Gaulle, F-94010 Créteil, France

² Institute of Physical Chemistry, RWTH Aachen University, Landoltweg 2, D-52074 Aachen, Germany

* Thithuy.Nguyen@lisa.u-pec.fr

Abstract

Pyrroles are nitrogen containing five-membered ring systems which possess unique organoleptic properties [1]. Some pyrroles are utilized as flavor additives. In the mid-1906s, pyrroles became known to represent a minor class of potentially significant flavor-associated compounds that were found to be naturally occurring in foods. Pyrrole and the substituted 2-methylpyrrole (2MP) are found in fried chicken [2]. In this work, 2MP was investigated by a combination of molecular jet Fourier transform microwave spectroscopy and quantum chemical calculations.

The calculations at the MP2/6-311++G(d,p) level of theory yielded only one stable conformer which was identified in the rotational spectrum.

The rotational spectrum of 2MP was recorded using two molecular jet Fourier transform microwave spectrometers operating in the frequency range from 2 to 40 GHz. The splittings arising from the internal rotation of the methyl group as well as the ¹⁴N nuclear quadrupole coupling were successfully assigned. All spectra of 2MP were analyzed using the XIAM [3] and the *Belgi-C_s-hyperfine* codes [4]. With the fitted parameters, the whole data set could be reproduced with a root-mean-square deviation of approximately 3 kHz which is close to the experimental accuracy.

The barrier height of the methyl group was deduced from the torsional splittings due to the internal rotation. The ¹⁴N quadrupole coupling constants were accurately determined. Due to the C_s symmetry of 2MP the *c* axis is a principal axis of both the inertia and the quadrupole coupling tensor, the value of χ_{cc} could be directly compared with other aromatic five-membered rings. Different signs of the χ_{cc} constant were explained by the different chemical bond situations.

References

- [1] J.A. Maga, *Pyrroles in Foods*, J. Agric. Food Chem. **29**, 691-694 (1981).
- [2] T. Jian, J.Q. Zhang, S.G. Hui, Ho. Chi Tang, C. Stephen S, *Isolation and identification of volatile compounds from fried chicken*, J. Agric. Food Chem. **31**, 1287-1292 (1983).
- [3] H. Hartwig, H. Dreizler, *The Microwave Spectrum of trans-2,3-Dimethyloxirane in Torsional Excited States*. Z. Naturforsch. **1996**, 51a, 923-932.
- [4] R. Kannengießer, W. Stahl, H.V.L. Nguyen, I. Kleiner, *¹⁴N Nuclear Quadrupole Coupling and Methyl Internal Rotation in N-tert-Butylacetamide As Observed by Microwave Spectroscopy*, J. Phys. Chem. A **120**, 3992-3997 (2016).

Caractérisation physico-chimique du céto limonène par spectroscopie micro-onde 2-20 GHz

**Annunziata SAVOIA^{1*}, Nourredin OSSEIRAN¹, Pascal DREAN¹, Jean-Claude Guillemin²,
Thérèse R. HUET¹**

1. Université de Lille, CNRS, UMR 8523 - PhLAM-Physique des Lasers Atomes et Molécules, F-59000 Lille, France

2. Université de Rennes, École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, CNRS, ISCR-UMR6226, F-35000 Rennes, France

* nunzia.savoia@univ-lille.fr

La végétation terrestre émet une grande quantité d'hydrocarbures insaturés, isoprènes et monoterpènes dont le limonène. L'ozonolyse des monoterpènes conduit à une large variété de composés oxygénés. Récemment l'analyse du spectre de rotation de l'oxyde de limonène a révélé cinq conformations différentes et leurs paramètres moléculaires associés [1].

Nous présentons les premiers résultats obtenus sur l'analyse conformationnelle du céto limonène ($C_9H_{14}O$ - 4-acetyl-1-methyl-1-cyclohexène), qui a été détecté parmi les produits primaires de l'ozonolyse du limonène [2]. Il s'agit d'une cétone cyclique avec une double liaison carbone-carbone endocyclique conjuguée au groupe méthyle.

Nous avons réalisé des calculs de chimie quantique pour explorer les possibles conformations du composé et ensuite optimiser les structures des conformères à plus basse énergie, au niveau MP2/6-311++G(d,p).

Les expériences sont réalisées avec un spectromètre à impulsions micro-ondes en configuration de Ball-Flygare avec une couverture spectrale de 2 à 20 GHz, couplé à un jet supersonique [3]. Le céto limonène a été chauffé à 343 K. Comme gaz porteur nous avons utilisé le néon à une pression de 4 bar.

Nous avons identifié un premier ensemble de 102 raies, de type *a*, *b* et *c*. Les transitions ont été ajustées avec un Hamiltonien standard de type Watson en utilisant le programme d'ajustement des moindres carrés développé par Pickett. La structure observée est présentée Fig 1.

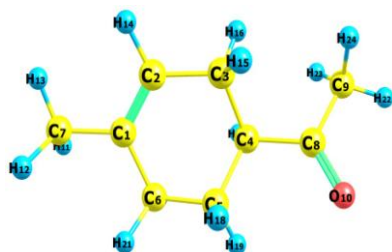


Fig. 1: Structure du céto limonène calculée au niveau MP2/6-311++G(d,p) et observée expérimentalement par spectroscopie à impulsions.

Remerciements

Ce travail bénéficie du support du LabEx CaPPA, contrat ANR-11-LABX-0005-01, de la région Haut-de-France, du FEDER, et du MESRI. C'est une contribution au CPER CLIMIBIO.

Références

- [1] Donatella Loru, María Mar Quesada-Moreno, Juan Ramón Avilés-Moreno, Natasha Jarman, Thérèse R. Huet, Juan Jesús López-González, and M. Eugenia Sanz, "Conformational Flexibility of Limonene Oxide Studied By Microwave Spectroscopy", *ChemPhysChem*, **18**, pp. 274 -280 (2017).
- [2] Jason E. Ham, Joel C. Harrison, Stephen R. Jackson, J.R. Wells, "Limonene ozonolysis in the presence of nitric oxide: Gas-phase reaction products and yields", *Atmos Environ*, **132**, pp. 300-308 (2016).
- [3] M. Tudorie, L.H. Coudert, T.R. Huet, D. Jegouso, G. Sedes, "Magnetic hyperfine coupling of a methyl group undergoing internal rotation: A case study of methyl formate", *J. Chem. Phys.* **134**, pp. 0743141-0743149 (2011).

Instrumentation for Fourier Transform Incoherent broad-band cavity enhanced absorption spectroscopy of astrophysical anions

Raghd Bejjani^{1*}, Ludovic Biennier¹, Robert Georges¹ and Abdessamad Benidar¹

¹ Département "Physique Moléculaire" - Astrophysique de laboratoire, Institut de Physique de Rennes UMR6251

*bejjani.raghd@gmail.com

Abstract

The molecular diversity of cold interstellar space has been recently enriched with the detection of molecular anions: C_4H^- , C_6H^- , C_8H^- , C_3N^- , C_5N^- and CN^- , all linear carbon chains. Usually by far less abundant than neutrals, anions could play a significant role in the chemistry of molecular clouds^{1,2}.

The astronomical detection of the other anions was possible thanks to the laboratory characterization of their rotational spectra. Except for C_5N^- , whose identification in space was based on high-level ab initio calculations³.

Our ultimate goal will be to spectroscopically characterize the anionic carbonic chains C_x^- ($x=3, 4, 5, \dots$) by their electronic spectra. One incentive for studying these ions has been their relevance to astrophysical observations, specifically, the absorptions toward reddened stars, discovered approximately one century ago through diffuse interstellar clouds.

In order to achieve this goal, we have to overcome two difficulties, the low concentration of the production of specific targeted ions in the gas phase at low temperature and sensitively measure and obtain their spectroscopic signature. An instrument is being developed to tackle these challenges.

This instrument is based on ionic source using a cold plasma in planar supersonic expansion for the production of targeted species and on the application of incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy (IBB-CEAS) in conjunction with a high-resolution FT spectrometer as the detector.

The spectral data obtained, could then be used to perform an astronomical survey of these species

Références

- [1] A. Van Orden, R.J. Saykally, Chem. Rev. 98 (1998) 2313-2358.
- [2] W. Weltner Jr, R.J. Van Zee, Chem. Rev. 89 (1989) 1713-1747.
- [3] J. Cernicharo et al. The Astrophysical Journal 688, n° 22008: L83-86.

Cavity-enhanced and high resolution Fourier-transform spectroscopy

Alexis Libert^{1*}, Xavier Urbain¹ et Clément Lauzin¹

1. Institute of Condensed Matter and Nanosciences, Université catholique de Louvain, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgium
* alexis.libert@uclouvain.be

Abstract

The perfect instrument in spectroscopy measures spectra with high-resolution, high-sensitivity and in a small amount of time over a broad spectral range. Fourier-transform spectrometers allow for both high resolution and broadband measurements thanks to their multiplex advantage [1]. By coupling the light source to an optical cavity, the sensitivity of the instrument is considerably increased since the interaction length of the light with the sample is increased by several orders of magnitude (reaching kilometric interaction lengths) [2].

This poster presents the first results regarding the design and the fabrication of a homemade instrument that will embody all these features. This instrument is designed for the analysis of molecules in the gaseous phase from the near infrared to the UV ranges (2000-400 nm) with a resolution down to 0.0035 cm⁻¹. The spectrometer has the peculiarity to employ either a supercontinuum laser or a femtosecond laser as the broadband light source.

Cavity enhanced absorption spectrum of water from 10500 to 14300 cm⁻¹ has been measured in order to evaluate the performances of the setup. These measurements were performed in an auto-balanced detection scheme with the supercontinuum laser.

First attempts to lock the optical cavity on a He:Ne laser are also presented. Ability to lock the cavity is of crucial interest to always observe the same scene during the whole data acquisition time.

Finally, when performing spectroscopy of complex molecules in the gas phase at high resolution, spectra are highly congested because many energy levels are populated, allowing a great number of transitions to occur. This results in difficulties to assign each transition to its corresponding energy levels. One solution is to cool down the sample to a few Kelvin in order to populate only the first few energy levels. This cooling can be achieved either by buffer gas cooling or by the use of a supersonic jet [3]. The design of the setup (under construction) to perform buffer gas cooling is presented as a short-term perspective.

Références

- [1] Griffiths, P. R., & De Haseth, J. A. (2007). Fourier transform infrared spectrometry (Vol. 171). John Wiley & Sons.
- [2] Adler, F., Thorpe, M. J., Cossel, K. C., & Ye, J. (2010). Cavity-enhanced direct frequency comb spectroscopy: technology and applications. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 3, 175-205.
- [3] Changala, P. B., Spaun, B., Patterson, D., Doyle, J. M., & Ye, J. (2016). Sensitivity and resolution in frequency comb spectroscopy of buffer gas cooled polyatomic molecules. *Applied Physics B*, 122(12), 292.

Prism-based broadband optical cavity (400 – 1100 nm) for high-sensitivity cavity enhanced absorption spectroscopy

Gaoxuan Wang¹, Cécile Coeur¹, Nicolas Houzel¹, Suzanne Crumeyrolle², Rony Akiki³, Eric Fertein¹, Azer Yalin⁴, Weidong Chen^{1*}

1. Laboratoire de Physicochimie de l'Atmosphère, Université du Littoral Côte d'Opale, Dunkerque, France

2. Laboratoire d'Optique Atmosphérique, Université de Lille1, Villeneuve d'Ascq, France

3. ENVEATM (ex Environment SA), Poissy, France

4. Department of Mechanical Engineering, Colorado State University, Fort Collins, CO 80523, USA

* chen@univ-littoral.fr

Abstract

The use of high reflectivity dielectric mirrors to form an optical cavity allows one to achieve effective optical path lengths of up to several kilometres for high-sensitivity spectroscopy applications [1,2]. However, the high reflectivity of a dielectric mirror is achieved via constructive interference of the Fresnel reflection at the interfaces produced by multilayer coatings of alternate high and low refractive index materials. This wavelength-dependent coating limits the bandwidth of the mirror's high reflectivity to only a few percent of the designed central wavelength [3].

In this paper, we report on our recent development of an optical cavity using prism in calcium fluoride (CaF_2) as cavity reflector, which offers an optical cavity with high-finesse over a broadband spectral region from 400 to 1100 nm. The prisms-based optical cavity relies on total internal reflection of light beam at near the Brewster angle incidence [4], as shown in Fig. 1 (a). The reflectivity of the prism-based reflector is only limited by the optical losses of the used prism material and is adjustable through the light beam incident angle around the Brewster angle. Are performed broadband measurements of NO_2 absorption at 405 nm, 450 nm, and 532 nm with known concentrations (determined with a NO_x analyzer) and H_2O absorption spectrum at 1074.6 nm whose concentration was determined using direct absorption spectrum in a multipass cell. Effective cavity reflectivity of $99.39 \pm 0.01\%$ (at 405 nm), $99.51 \pm 0.01\%$ (at 450 nm), $99.73 \pm 0.02\%$ (at 532 nm), and $99.77 \pm 0.01\%$ (at 1074 nm) were experimentally determined, as shown in Fig. 1 (b).

Experimental details and preliminary results will be presented.

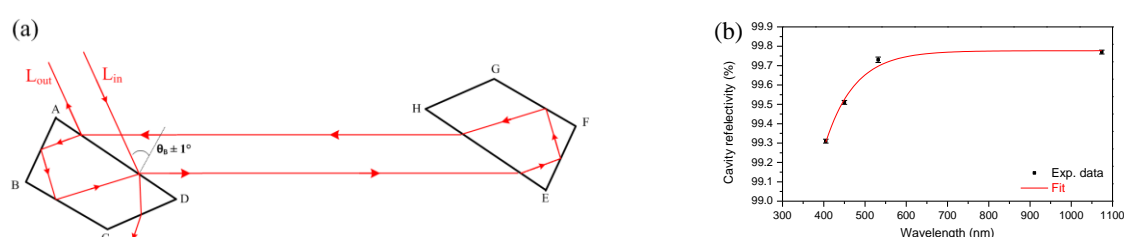


Figure 1 (a): Schematic of a CaF_2 prism-based cavity showing optical beam path [4]. Effective cavity reflectivity is controlled by tuning the beam incident angle around the Brewster angle (θ_B), typical $\sim 1^\circ$. L_{in} : input light, L_{out} : output light; (b): Experimentally determined cavity reflectivity (black) through the measurements of NO_2 absorption at 405 nm, 450 nm, 532 nm and H_2O absorption at 1074.6 nm.

Acknowledgments This work is supported by the French national research agency (ANR) under the MABCaM (ANR-16-CE04-0009) contract.

References

- [1] S. S. Brown, "Absorption spectroscopy in high-finesse cavities for atmospheric studies", *Chem. Rev.* **103** (2003) 5219-5238.
- [2] M. Mazurenka, A. J. Orr-Ewing, R. Peverallb and G. A. D. Ritchie, "Cavity ring-down and cavity enhanced spectroscopy using diode lasers", *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C* **101** (2005) 100-142.
- [3] G.R. Fowles, *Introduction to Modern Optics*, 2nd ed. (Rinehart and Winston, 1975), p. 328.
- [4] B. Lee, K. Lehmann, J. Taylor and A. Yalin, "A high-finesse broadband optical cavity using calcium fluoride prism retroreflectors", *Opt. Express* **22** (2014) 11583-11591.

Vacuum ultraviolet absorption spectroscopy of oxygen discharges

JP Booth^{1*}, A Chatterjee^{1,2}, O Guaitella¹,
N de Oliveira², L Nahon², D.Lopaev³, S Zyryanov³, T Rakhimova³

¹LPP-CNRS, Ecole Polytechnique, Palaiseau, France

²Synchrotron Soleil, Gif sur Yvette, France

³Lomonosov Moscow State University, Russia

* jean-paul.booth@lpp.polytechnique.fr

Abstract

Electrical discharges in oxygen gas are widespread in nature and occur in many plasma applications, including surface treatment and plasma medicine. They are also an ideal archetype for the understanding of molecular plasmas, showing the effects of dissociation/surface recombination, electron attachment, high densities of molecular and atomic metastable states, vibrational excitation and gas heating. Nevertheless, many uncertainties remain about the cross-section and reaction sets, as well as the surface processes, all essential for reliable modelling. We used the unique DESIRS vacuum ultraviolet beamline at synchrotron SOLEIL to perform absorption spectroscopy in the 120-200nm range. Measurements were made in a DC positive column in pure O₂. This provides a uniform plasma column with constant reduced field over a wide range of gas pressure and electron density (pressure 0.2-10 Torr, current 5-40 mA), ideal for model validation.

The Fourier-Transform branch was used to record absorption spectra with a resolution of 10⁶, giving complete high-resolution spectra of O₂ in the X, a and b states. The absorption cross-sections of O₂ X and a are known [1] (although the a state absolute cross-section was only measured once in 1973 and at low resolution), allowing absolute densities to be determined. We analysed the complex rotational structure of the (4pπ¹Σ_u⁺ ← b¹Σ_g⁺).band at 131.3nm, and derived the first absolute absorption cross-sections using a combination of ab-initio calculations and absolute emission spectrometry, thus allowing the first determination of the absolute density of this state.

Using the monochromatic branch of the VUV beamline we performed time-resolved measurements of O₂ X and a during full and partial modulation of the discharge current, probing their creation and loss kinetics in the gas phase and on the tube surface. The recovery of the O₂ X density in the afterglow shows components with distinct time constants, allowing the O atom and O₂ a absolute densities to be calibrated.

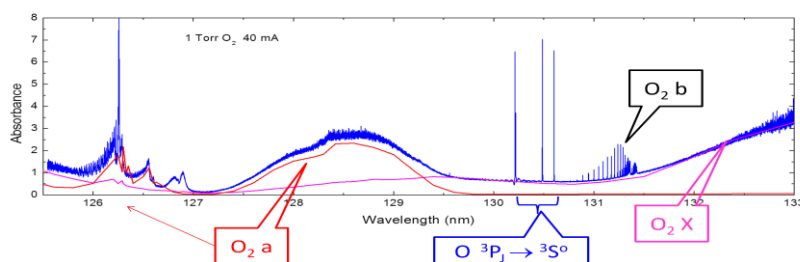


Fig. 1: VUV absorption spectrum of an O₂ DC discharge

Acknowledgments This research was conducted in the scope of the KaPPA International Associated Laboratory (LIA). The project was performed under LABEX Plas@par, and received financial state aid managed by the Agence Nationale de la Recherche, as part of the programme "Investissements d'avenir" under the reference ANR-11-IDEX-0004-02. SM thanks all its sponsors for their support.

References

[1] S. Ogawa and M. Ogawa, *Can J Phys* **53**, 1845 (1975).

Photoionization and dissociative photoionization of methyl isocyanide: experiment and theory

Z. Gouid^{1,2*}, A. Bellili¹, M.C. Gazeau², N. Fray², Y. Bénilan², J.C. Guillemin³, M. Hochlaf¹, M. Schwell²

1. Laboratoire Modélisation et Simulation Multi Echelle, UMR 8208 CNRS, Université Paris-Est Créteil et Université Marne-La-Vallée, 77454 Marne-la-Vallée Cedex 2, France.

2. Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, UMR7583, UMR 7583 CNRS, Université Paris-Est-Créteil et Université Paris Diderot, Institut Pierre Simon Laplace, 94010 Créteil, France.

3. Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS, Ecole Nationale de Chimie de Rennes, 35708 Rennes Cedex 7, France.

* zied.gouid@hotmail.com

Abstract

A combined theoretical and experimental investigation of the single photoionization of gas phase methyl isocyanide and its fragmentation pathways is presented. Methyl isocyanide is a key compound in astrochemistry and astrobiology. Vacuum-Ultraviolet (VUV) synchrotron radiation has been used to measure photoelectron photoion coincidence (PEPICO) spectra between 10.6 and 15.5 eV. This allowed us to experimentally determine the adiabatic ionization energy (AIE) and fragment ion appearance energies (AE) of gas-phase methyl isocyanide. The AIE has been measured at a precision never achieved before to be $\text{AIE}_{\text{exp}} = 11.263 \pm 0.005$ eV. Four fragment ion appearance energies (AE) were measured to be $\text{AE}(m/z\ 40) = 12.8 \pm 0.05$ eV, $\text{AE}(m/z\ 39) = 13.7 \pm 0.05$, $\text{AE}(m/z\ 25) = 13.9 \pm 0.05$ eV, $\text{AE}(m/z\ 24) = 13.85 \pm 0.05$ eV, respectively corresponding to losses of H, H₂, CN and HCN. In order to interpret the experimental data with state-of-the-art theoretical methods, we performed explicitly correlated coupled cluster calculations (RCCSDT). Within this approach, the zero-point vibrational energy (ZPVE), core-valence (CV) and scalar relativistic effects (SR) were taken into account. The results of the theoretical calculations of AIE and AEs are in excellent agreement with the experimental findings. Finally, in order to interpret the observed vibrational structure (cf. Fig. 1) in the experimental spectra, anharmonic frequencies were calculated for the fundamental electronic state of the methyl isocyanide cation.

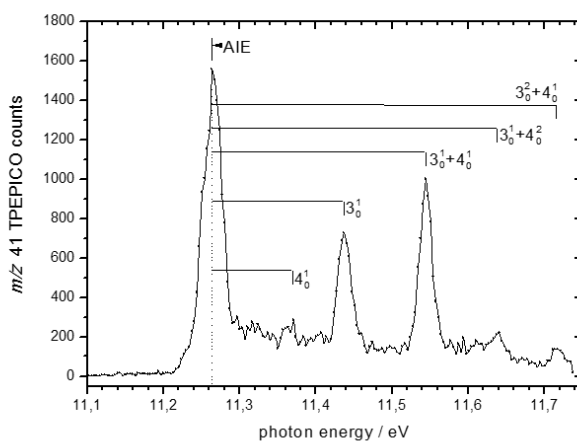


Fig. 1: TPEPICO spectrum of the methyl isocyanide parent cation ($m/z\ 41$) close to the ionization threshold.

Acknowledgments This work was supported by the Programme National “Physique et Chimie du Milieu Interstellaire” (PCMI) of CNRS/INSU with INC/INP co-funded by CEA and CNES and the COST ACTION CM 1401 “Our Astro-chemical history” and COST ACTION CM 1405 “Molecules in Motions”.

Determination of the absolute photoionisation cross section of the amidogen free radical

M. Hassenfratz¹, O.J. Harper¹, J.-C. Loison², G.A. Garcia³, H.R. Hrodmarsson³, S. Pratt⁴, B. Gans¹ and S. Boyé-Péronne¹

1. *Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), CNRS & Univ. Paris-Sud & Université Paris-Saclay (Orsay)*

2. *Institut des Sciences Moléculaires (ISM), Université de Bordeaux & CNRS (Talence)*

3. *Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers (Saint-Aubin)*

4. *Argonne National Laboratory, Illinois, United States*

Abstract

The amidogen radical, NH_2 , is one of the most significant triatomic molecules, especially in chemistry, molecular spectroscopy and astrophysical chemistry. It is involved in the formation and the photodissociation of NH_3 . Since an accurate description of ammonia photolysis in the vacuum ultraviolet range ($\lambda < 200$ nm) is crucial in the modeling of many astrophysical media, laboratory experiments aiming at measuring the branching ratios of NH_3 photodissociation channels are currently underway in our group. This quantitative determination is based on mass-spectrometry detection of the ionised fragments and it requires the knowledge of their absolute photoionisation cross section, in particular that of NH_2 . Up to now, a relative photoionisation measurement has been recorded on NH_2 [1] but no absolute value is available in the literature. In the present work, experiments have been performed on the DESIRS beamline of the SOLEIL synchrotron facility to measure the absolute photoionisation cross-section of NH_2 from 10.5 up to 13.6 eV according to the general method presented in Ref. [2]. A specific radical source in the gas phase based on H-abstraction by atomic fluorine has been used and coupled with a photoelectron/photoion imaging coincidence spectrometer.

Acknowledgments

This work was supported by the French Agence Nationale de la Recherche (ANR) under Grant No. ANR-12-BS08-0020-02 (project SYNCHROKIN) and by the CNRS program “Physique et Chimie du Milieu Interstellaire” (PCMI) co-funded by the Centre National d'Etudes Spatiales (CNES).

References

- [1] Gibson et al., *J. Chem. Phys.* 83, 4319 (1985)
- [2] Harper et al., *J. Chem. Phys.* 150, 141103 (2019)

Locating low- Ω states of nickel deuteride, NiD

Amanda J. Ross^{1*}, Patrick Crozet¹, Allan G. Adam², Dennis W. Tokaryk³

1. Institut Lumière Matière, Université Lyon 1 and CNRS UMR 5306, Lyon, France

2. Chemistry Department, University of New Brunswick, Fredericton, New Brunswick, Canada E3B 5A3

3. Physics Department, University of New Brunswick, Fredericton, New Brunswick, Canada E3B 5A3

* amanda.ross@univ-lyon1.fr

Abstract

This investigation of dispersed fluorescence in NiD was motivated by attempts to use isotopic substitution to improve a ‘global’ description of the three (strongly spin-orbit mixed) low-lying electronic states of Ni^{1,2}H, either through ‘supermultiplet’ models [1,2], or potential energy curve fits described in ref. [3]. In both cases, analysis was severely hampered by lack of information on the two $\Omega=1/2$ components correlating with Ni⁺(3d⁹)-D⁻ atoms, so our objective was to locate rovibrational term values for the low-lying $^2\Sigma^+$ and $^2\Pi_{1/2}$ states of NiD. Survey spectra performed in a collision-free environment, with a laser ablation source, showed discernable fluorescence to $^2\Sigma^+$ following rather weak E($\Omega'=3/2$)-X₁ $^2\Delta_{5/2}$ excitation. High-resolution resolved fluorescence spectra were taken using a cw discharge source, connecting the energy levels to the electronic ground state as illustrated in Fig. 1. Now that reliable combination differences were available for v=0 of both low-lying $^2\Sigma^+$ and $^2\Pi_{1/2}$ states, we were able to assign weak bands seen in collisionally induced fluorescence from an $\Omega' = 1/2$ upper state. Calculations [4] suggest this upper state might be v=0 of the second $^2\Pi_{1/2}$ state of NiD, although effective parameters confirm that the upper states of NiD are also heavily mixed, and that Hund’s case (a) labels are hardly meaningful. The collisionally-induced fluorescence from this new [16.7]0.5 state nonetheless provided additional information on levels of v=0-2 in the $^2\Sigma^+$ state, and on v=0 and v=1 in the low-lying $^2\Pi_{1/2}$ state of ⁵⁸NiD.

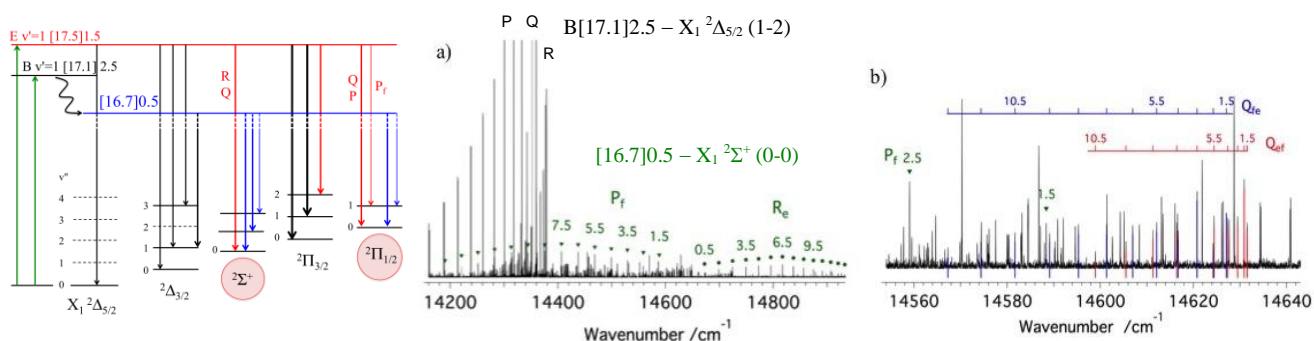


Fig. 1: Schematic view of transitions to $\Omega''=1/2$ states in NiD, and a small extract of the resolved fluorescence spectrum following laser excitation of B v'=1, J=2.5, focusing on collisionally-induced fluorescence from the [16.7]0.5 upper state to v''=0 of the low-lying $^2\Sigma^+$ state. View a) shows the widely spaced P_f lines (some partly hidden under direct B-X₁ fluorescence) and the slightly weaker R_e branch. Panel b) highlights the crowded Q-branches overlapped by other systems. Coloured markers extend below the spectrum for clarity.

Acknowledgments We gratefully acknowledge financial support for visiting scientists from Université Lyon 1 (for DT) and from a McCain Harrison award (for AJR). Running costs were covered by funding from NSERC and CNRS.

Références

- [1] J.A. Gray, M. Li, T. Nelis, and R.W. Field, *J. Chem. Phys.* **95**, 7164 (1991).
- [2] M. Abbasi, A. Shayesteh, P. Crozet, and A.J. Ross, *J. Mol. Spectrosc.* **349**, 49 (2018).
- [3] I. Havalayova, I. Bozhinova, A.J. Ross, P. Crozet, and A.E. Pashov, 25th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Bilbao (poster) P2, 61 (2018).
- [4] W. Zou and W. Liu, *Journal of Computational Chemistry*, **28**, 2286 (2007)

In silico investigations of CO₂ adsorption in Azolate-based Metal-Organic Frameworks

Rahma Dahmani ^{1*}, Sonja Grubisic ², Ivana Djordjevic ², Saida Ben Yaghlane ³, Salima Boughdiri ¹ and Majdi Hochlaf ⁴

1. *Unité de Recherche Physico-Chimie des Matériaux à l'État Condensé, Université de Tunis El Manar, Faculté des Sciences de Tunis, 2092, Tunis, Tunisie.*
 2. *Center For Chemistry, ICTM, University of Belgrade Njegoseva 12, P.O. Box 815, 11001 Belgrade, Serbia .*
 3. *Laboratoire de Spectroscopie Atomique, Moléculaire et Applications, LSAMA, Université de Tunis El Manar, Faculté des Sciences de Tunis, Tunisie .*
 4. *Laboratoire Modélisation et Simulation Multi Échelle, MSME UMR 8208 CNRS, 5 Bd Descartes, 77454 Marne-La-Vallée, France.*
- * rahma.dahmani@fst.utm.tn

Abstract

In search for good adsorbents for CO₂ capture, a nitrogen-rich triazole-type metal-organic framework (MOF) is proposed on the basis of rational design and theoretical modelling. At present, we investigate the interfaces of Zeolitic Triazolate Framework, which is a subclass of MOF, at microscopic level by studying the non-reactive and reactive clusters formed between their subunits Zn²⁺-triazoles ([Zn²⁺-Tz]) and CO₂. For this purpose, density functional theory (DFT) calculations with inclusion of dispersion correction (M05-2X+D3) [1] have been performed to investigate the complexes of CO₂ with the [Zn²⁺-Tz] isomers and tautomers. We identified their equilibrium structures and binding energies in the gas phase and in the solvated phase with PCM model [2] to account for implicit solvation effects on the coordination sites. We identified two modes of bonding of [Zn²⁺-Tz] with CO₂: (i) a strong electron donor-acceptor complexes through a covalent bond between Zn²⁺ of [Zn²⁺-Tz] and oxygen atoms of CO₂; and (ii) hydrogen bonds through N-H or C-H of [Zn²⁺-Tz] and oxygen atom of CO₂. The mechanism of tautomerization between two equilibrium species: CO₂@[Zn²⁺-(1H-1,2,3-triazole)] and CO₂@[Zn²⁺-(2H-1,2,3-triazole)], identified during the optimization of CO₂@[Zn²⁺-Tz] complexes in the gas phase and in water, is also studied by employing M05-2X+D3 functional along with the 6-311++G** basis set.

Our findings are used to predict a nitrogen rich type MOF. We used grand-canonical Monte Carlo (GCMC) simulations based on generic classical force fields to predict correctly the adsorption isotherms of CO₂ by model MOF with and without the presence of water. All simulations were performed with the Monte Carlo suite [3] of the RASPA code [4]. The model MOF presented here show exceptionally high CO₂ uptake capacity.

Acknowledgments JSM thanks all its sponsors for their support. R. D. would like to thank the European COST ACTION MOLIM for a short-term scientific mission.

References

- [1] Y. Zhao, N. E. Schultz, and D. G. Truhlar "Design of Density Functionals by Combining the Method of Constraint Satisfaction with Parametrization for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions", *J. Chem. Theory Comput.* 2, pp. 364-382 (2006).
- [2] (a) J. Tomasi and M. Persico "Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent", *Chem. Rev.*, 94, pp. 2027-2094 (1994); (b) C. J. Cramer and D.G. Truhlar "Implicit Solvation Models: Equilibria, Structure, Spectra, and Dynamics", *Chem. Rev.* 99, pp. 2161-2200 (1999).
- [3] D. Dubbeldam, A. Torres-Knoop and K.S. Walton "On the inner workings of Monte Carlo codes", *Mol. Simulat.*, 39(14-15), pp. 1253- 1292 (2013).
- [4] D. Dubbeldam, S. Calero, D.E. Ellis and R.Q. Snurr "RASPA: Molecular simulation software for adsorption and diffusion in flexible nanoporous materials", *Mol. Simulat.*, 42, pp. 81 – 101 (2016).

Theoretical study of the mechanism and regioselectivity in the formation of pyrazolo[1,5-a]-[1,3,5]-triazines and pyrazolo[1,5-a]-[1,3,5]triazinones: a DFT study.

Marwa Manachou¹, Christophe Morell², Henry Chermette², Salima Boughdiri¹

1.Laboratoire de caractérisations, applications et modélisations des matériaux. Faculté des Sciences de Tunis, Université Tunis El Manar, 2092-Tunis, Tunisie

2.Institut des Sciences Analytiques, UMR 5280 CNRS/ Université Claude Bernard Lyon 1, Université de Lyon, 5 rue de la Doua, 69622 Villeurbanne Cedex, France

* marwamanachou@gmail.com

Abstract

To shed more insight into the regioselectivities observed in the reactions between 3,5-diaminopyrazoles and N-acyl imidates or N-ethoxy imidate yielding the corresponding substituted pyrazolo[1,5-a]-[1,3,5] triazines or pyrazolo[1,5-a][1,3,5] triazinones [1], DFT calculations are carried out using B3LYP/6-31++G (d, p) method. The favored mechanism and the experimental regioselectivity of this reaction are rationalized by calculations of activation energy, natural atomic charge, and Fukui indexes derived from density functional theory. The present study shows that the experimental trends of the relative reactivities and regioselectivities of these reactions are correctly predicted using these computational levels.

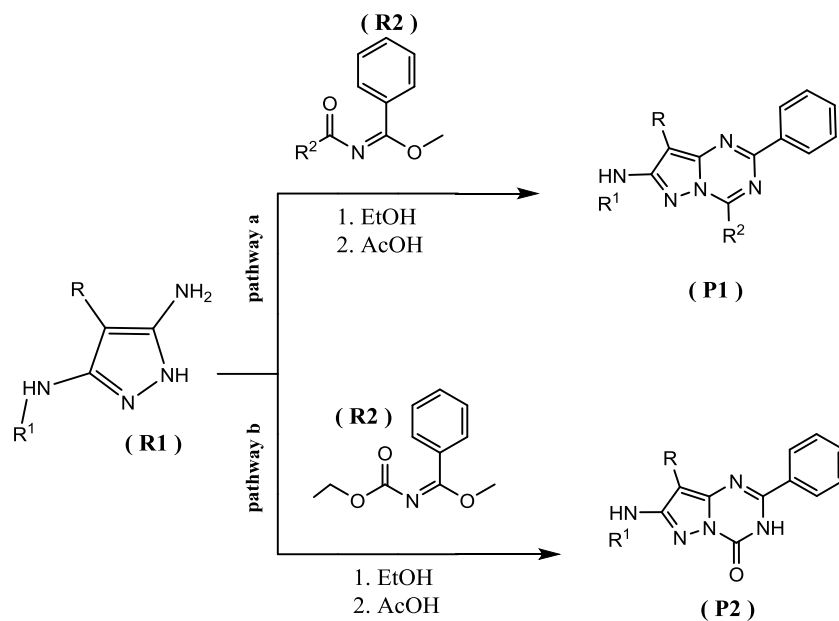


Fig. 1: Pathway (a) Synthesis of pyrazolo[1,5-a]-[1,3,5] triazines pathway (b) Synthesis of pyrazolo[1,5-a][1,3,5] triazinones.

Acknowledgments JSM thanks all its sponsors for their support.

Références

[1] K. Bokri, M.L. Efrif, A. B. Akacha, Heterocyclic Letters, 5, pp. 679-685(2015).

Liste des participants aux JSM 2019

NOM	Prénom	email	Université	Laboratoire
ANANTHARAJAH	Anusanth	anusanth.anantharajah@lisa.u-pec.fr	Université Paris-Est Créteil	LISA
ANDRESEN	Maike	maike.andresen@lisa.u-pec.fr	Université Paris-Est Créteil	LISA
ARMANTE	Raymond	armante@lmd.polytechnique.fr	Ecole Polytechnique	LMD
ASSELIN	Pierre	pierre.asselin@upmc.fr	Sorbonne Université	MONARIS
ATTAFI	Yousra	yosra.atafi@lisa.u-pec.fr	Université Paris-Est Créteil	LISA
BACCHUS	Marie-Christine	bacchus@univ-lyon1.fr	Université Lyon 1	ILM
BEJJANI	Raghd	bejjani.raghd@gmail.com	Université de Rennes 1	IPR
BELKHODJA	Yacine	yacine.belkhodja@upmc.fr	Sorbonne Université	MONARIS
BOOTH	Jean-Paul	jean-paul.booth@lpp.polytechnique.fr	Ecole Polytechnique	LPP
BOURSIER	Corinne	corinne.boursier@upmc.fr	Sorbonne Université	LERMA
BOYÉ-PÉRONNE	Séverine	severine.boyé-peronne@u-psud.fr	Université Paris-Sud	ISMO
BRUCKHUISEN	Jonas	jonas.bruckhuisen@rwth-aachen.de	Sorbonne Université	MONARIS
BOUDON	Vincent	Vincent.Boudon@u-bourgogne.fr	Université Bourgogne Franche-Comté	ICB
CROVISIER	Jacques	jacques.crovisier@obspm.fr	Observatoire de Paris Sciences et Lettres	LESIA
CHELIN	Pascale	pascale.chelin@lisa.u-pec.fr	Université Paris-Est Créteil	LISA
CHEN	Weidong	chen@univ-littoral.fr	Université du Littoral Côte d'Opale	LPCA
CHIN	Wutharath	wutharath.chin@u-psud.fr	Université Paris-Sud	ISMO
CHITARRA	Olivia	olivia.chitarra@u-psud.fr	Université Paris-Sud	ISMO
COUSIN	Elise	elise.cousin@etudiant.univ-reims.fr	Université de Reims Champagne Ardenne	GSMA
COURNOL	Anne	anne.cournol@univ-paris13.fr	Université Paris 13	LPL
COMPAGNON	Isabelle	isabelle.compagnon@univ-lyon1.fr	Université Lyon 1	ILM
CROZET	Patrick	patrick.crozet@univ-lyon1.fr	Université Claude Bernard Lyon 1	ILM
CUISSET	Arnaud	arnaud.cuisset@univ-littoral.fr	Université du Littoral Côte d'Opale	LPCA
DAHMANI	Rahma	rahma.dahmani@fst.utm.tn	Université de Tunis El Manar, La Tunisie	MSME
DARQUIÉ	Benoît	benoit.darquie@univ-paris13.fr	Université Paris 13	LPL
DÉFOSSEZ	Florent	florent.defossez@univ-reims.fr	Université de Reims Champagne Ardenne	GSMA
DEKHILI	Rawdha	rawdhadekhlichimiste@gmail.com	Université Paris 13	CSPBAT
DINDIC	Christina	christina.dindic@rwth-aachen.de	RWTH Aachen University	IPC
DREAN	Pascal	pascal.drean@univ-lille1.fr	Université de Lille	PHLAM
DRIDI	Nawel	dridin14@gmail.com	Université de Reims Champagne-Ardenne	GSMA
DROSSART	Pierre	pierre.drossart@obspm.fr	Observatoire de Paris	LESIA
EL AKEL	Manar	manar951@outlook.com	Université de Cergy	LERMA

EMMENEGGER	Lukas	lukas.emmenegger@empa.ch	Laboratory for Air Pollution and Environmental T EMPA
FARJI	Amal	amal.farji@gmail.com	Université Libre de Bruxelles CQP
FERRES	Lynn	lynn.ferres@rwth-aachen.de	RWTH Aachen University IPC
GIRAUD HERAUD	Yannick	Yannick.Giraud-Heraud@apc.univ-paris-diderot.fr	Université de Paris APC
GOU	Qian	qian.gou@cqu.edu.cn	Chongqing University
GOUID	Zied	zied.gouid@hotmail.com	Université Paris-Est Créteil LISA
GRUET	Sébastien	sebastien.gruet@univ-lille.fr	Université Lille1 PhLAM
HAKIRI	Rihab	rihabhkiri@gmail.com	Université Paris-Est Créteil LISA
HAOYUE	Sun	sunhaoyue88551836@hotmail.com	RWTH Aachen University IPC
HARPER	Oliver	oliver.harper@u-psud.fr	Université Paris-Sud ISMO
HARTMANN	Jean-Michel	jmhartmann@lmd.polytechnique.fr	Ecole Polytechnique LMD
HASSENFRATZ	Maud	maud.hassenfratz@u-psud.fr	Université Paris-Sud ISMO
IBRAHIM	Chehem Mohammed	chehem138@gmail.com	Université de Reims Champagne-Ardenne GSMA
IMBRECKX	Anne-Constance	anne-constance.imbreckx@uclouvain.be	Université catholique de Louvain ICMN
JACQUEMIN	Clément	clement.jacquemin@etudiant.univ-reims.fr	Université de Reims Champagne-Ardenne GSMA
JANSSEN	Christof	christof.janssen@upmc.fr	Sorbonne Université LERMA
JOLY	Lilian	lilian.joly@univ-reims.fr	Université de Reims Champagne-Ardenne GSMA
JOLLY	Antoine	jolly@lisa.u-pec.fr	Université Paris-Est Créteil LISA
KASSI	Samir	samir.kassi@univ-grenoble-alpes.fr	Université Grenoble Alpes LiPhy
KHEMISSI	Safa	khemissisafa24@gmail.com	Université Paris Est Créteil LISA
KLEINER	Isabelle	isabelle.kleiner@lisa.u-pec.fr	Université Paris-Est Créteil LISA
KUTZNER	Rebecca	rebecca.kutzner@lisa.u-pec.fr	Université Paris-Est Créteil LISA
KWABIA TCHANA	Fridolin	fridolin.kwabia@lisa.u-pec.fr	Université Paris Diderot LISA
LANDSHEERE	Xavier	xavier.landsheere@lisa.u-pec.fr	Université Paris-Est Créteil LISA
LAUZIN	Clément	clement.lauzin@uclouvain.be	Université catholique de Louvain ICMN
LECASSE	Florian	florian.lecasse@etudiant.univ-reims.fr	Université de Reims Champagne-Ardenne GSMA
LECORDIER	Louis	louis.lecordier@univ-paris13.fr	Université Paris 13 LPL
LIBERT	Alexis	alexis.libert@uclouvain.be	Université catholique de Louvain ICMN
LINGUERRI	Roberto	linguerr@univ-mlv.fr	Université Paris-Est Marne-la-Vallée MSME
LOREAU	Jerome	jloreau@ulb.ac.be	Université Libre de Bruxelles CQP
MANACHOU	Marwa	marwamanachou@gmail.com	Université de Tunis El Manar, La Tunisie
MANCEAU	Mathieu	mathieu.manceau@gmail.com	Université Paris 13 LPL
MARTIN-DRUMEL	Marie-Aline	marie-aline.martin@u-psud.fr	Université Paris-Sud ISMO

MELAN	Julie	julie.melan@outlook.fr	Université Paris-Est Créteil	LISA
MOUELHI	Meriem	meriem.mouelhi@univ-littoral.fr	Université du Littoral Côte d'Opale	LPCA
MOUHIB	Halima	halima.mouhib@u-pem.fr	Université Paris-Est Marne-La-Vallée	MSME
NGO DUC	Thanh	ngo-duc.thanh@usth.edu.vn	Université des Sciences & Technologie de Hanoi	REMOSAT
NGUYEN	Lam	lam.nguyen@lisa.u-pec.fr	Université Paris-Est Créteil	LISA
NGUYEN	Thuy	Thithuy.Nguyen@lisa.u-pec.fr	Université Paris-Est Créteil	LISA
NOUBLI	Halima	halima.noubli@yahoo.com	CEA Paris-Saclay	CEA
PERRIN	Agnès	agnes.perrin@lmd.polytechnique.fr	Ecole Polytechnique	LMD
PIRALI	Olivier	olivier.pirali@synchrotron-soleil.fr	Université Paris-Sud	ISM
PREDELUS RENOIS	Gina	gina.renois@univ-lyon1.fr	Université Claude Bernard Lyon 1	ILM
RADDAOUI	Emna	raddaoui.emna@gmail.com	Sorbonne Université	MONARIS
REGALIA	Laurence	laurence.regalia@univ-reims.fr	Université de Reims Champagne-Ardenne	GSMA
RICHARD	Cyril	cyril.richard@u-bourgogne.fr	Université de Bourgogne	ICB
ROSS	Amanda	amanda.ross@univ-lyon1.fr	Université Claude Bernard Lyon 1	ILM
ROTGER	Maud	maud.rotger@univ-reims.fr	Université de Reims Champagne-Ardenne	GSMA
ROUCOU	Anthony	anthony.roucou@univ-littoral.fr	Université catholique de Louvain	IMCN
RUTKOWSKI	Lucile	lucile.rutkowski@univ-rennes1.fr	Université de Rennes 1	IPR
SAVOIA	Nunzia	nunzia.savoia@univ-lille1.fr	Université de Lille	PhLAM
SCHWELL	Martin	martin.schwell@lisa.u-pec.fr	Université Paris-Est Créteil	LISA
SELLITTO	Pasquale	pasquale.sellitto@lisa.u-pec.fr	Université Paris-Est Créteil	LISA
SOW	Abdellahi	abdellahi.sow@u-cergy.fr	Université de Cergy-Pontoise site : Neuville	LERMA -Cergy
STERN	Adeline	adeline.stern45@gmail.com	Université Paris-Est Créteil	LISA
SUAS-DAVID	Nicolas	suas@strw.leidenuniv.nl	Leiden Observatory	Sackler Laborato
TÉ	Yao	yao-veng.te@upmc.fr	Sorbonne Université	LERMA
TRAN	Dang-Bao-An	dangbaoan.tran@univ-paris13.fr	Université Paris 13	LPL
TRAN	Duc Dung	duc-dung.tran@lmd.jussieu.fr	Sorbonne Université	LMD
TRAN	Ha	ha.tran@lmd.jussieu.fr	Sorbonne Université	LMD
TURBET	Martin	martin.turbet@unige.ch	Université de Genève	UNIGE
VALLON	Raphaël	raphael.vallon@univ-reims.fr	Université de Reims Champagne-Ardenne	GSMA
VASTEL	Charlotte	cvastel@irap.omp.eu	Université Paul Sabatier de Toulouse	IRAP
VENTRILLARD	Irène	irene.ventrillard@univ-grenoble-alpes.fr	Université de Grenoble Alpes	LIPhy
WALL	Thomas	t.wall@imperial.ac.uk	Imperial College London	Centre for Cold N

WANG
ZENINARI

Gaoxuan
Virginie

gaoxuanwang@gmail.com
virginie.zeninari@univ-reims.fr

Université du Littoral Côte d'Opale
Université de Reims Champagne Ardenne

LPCA
GSMA