

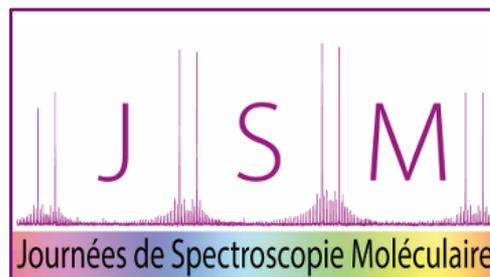
Journées de Spectroscopie Moléculaire

Lyon, 2018

Campus Universitaire Lyon-Tech La Doua
Villeurbanne



28 – 30 mai 2018

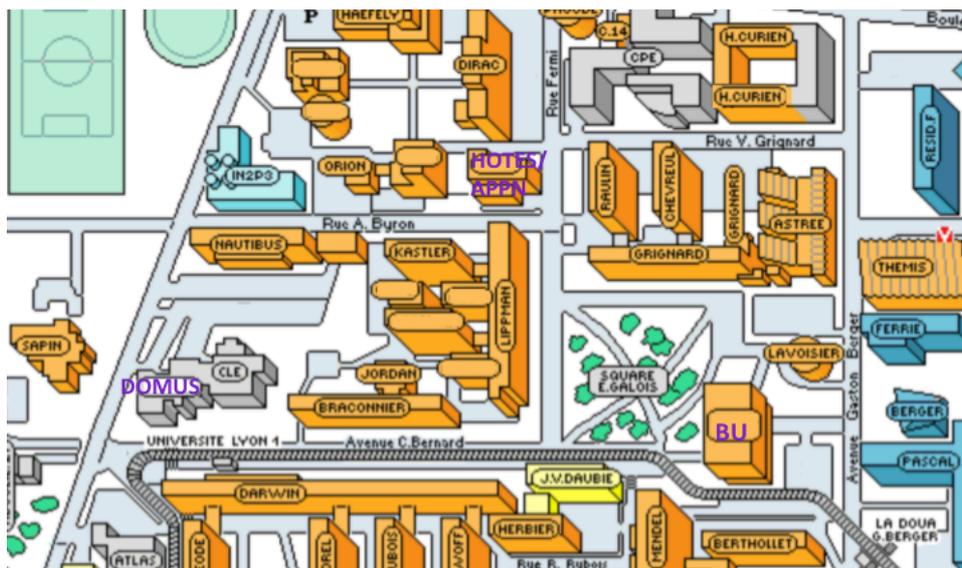


<https://j-sm-lyon2018.sciencesconf.org>

AVANT-PROPOS

Les Journées de Spectroscopie Moléculaire comprennent des sessions orales plénières, qui se dérouleront dans la salle de conférences de la bibliothèque universitaire (**BU**) de l'université Claude Bernard Lyon 1.

Les 2 sessions d'affiches se tiendront dans la salle '**HÔTES/APPN**', dans le bâtiment Maison d'Hôtes. Nous prendrons les déjeuners au self, dans le bâtiment **DOMUS**, avec tickets 'contremarques'.

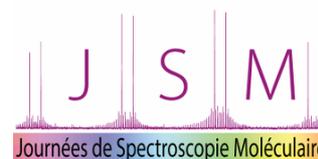


Plan du campus : http://oscar.univ-lyon1.fr/appli-externe/plan/plans/plan_campus_ouest.html

Les organisateurs de JSM expriment toute leur gratitude aux sponsors, académiques et industriels, qui ont rendu ce colloque possible.



Programme JSM-Lyon2018



Lundi 28 mai, Salle de Conférences, bibliothèque universitaire, campus La Doua.

13:00 - 13:45 **Accueil** - Remise de badges, pochettes, tickets repas, (Hall de la Bibliothèque)

13:50 **Message de Bienvenue** - Isabelle Kleiner, Présidente de JSM

14:05 **SESSION 1, Chair *Ha Tran***

14:10 Des études spectroscopiques de laboratoire dans l'infrarouge vers les applications atmosphériques. Molécules d'intérêt troposphérique ou stratosphérique de l'atmosphère terrestre **Agnès Perrin**

14:45 Spectroscopie microonde et infrarouge des molécules atmosphériques et astrophysique **Atef Jabri**

15:05 Etude des profils moléculaires à basse température du multiplet R(6) (bande $2\nu_3$) de CH_4 par FS-CRDS, pour la mission MERLIN **Mélanie Ghysels**

15:25 Spectroscopie d'Absorption par Similitude Optique (OSAS) pour la détection à distance de gaz traces : cas du CH_4 **Sandrine Galtier**

15:45 Mesures d'intensités d'ozone à 5 et 10 μm - **David Jacquemart**

16:05 Pause café

16:35 Présentations 'venez voir le poster' (Y. Belkhdja, V. Lorient)

16:45 Spectroscopie VUV à DESIRS : des petits radicaux aux nanoparticules **Gustavo Garcia**

17:20 Spectromètres à transformée de Fourier **Clément Lauzin**

17:40 Présentations 'venez voir le poster' (R. Dupuy, M. Hervé, G. Wang)

18:00 - 19:30 Cocktail & POSTERS, salle APPN, Maison d'Hôtes.

Du laboratoire vers les applications atmosphériques: spectroscopie pour des molécules d'intérêt stratosphérique ou troposphérique (Terre) ou planétologique.

Agnès Perrin^{1,*}

1. Laboratoire de Météorologie Dynamique, (LMD UMR 8539), ARA/ABC(t)/LMD/IPSL

Ecole Polytechnique, RD36, 91128 PALAISEAU Cedex, France

** Agnes.Perrin@lmd.polytechnique.fr*

Résumé

Pour l'interprétation de spectres infrarouges enregistrés par des instruments satellitaires il est indispensable de disposer de paramètres spectroscopiques très précis (listes de raies en position, intensité et formes de raies) pour l'identification des molécules recherchées dans les spectres atmosphériques. Ces paramètres spectroscopiques sont établis par une analyse judicieuse de spectres de laboratoire. Le travail présenté ici ne concerne que les positions et intensités de raies. L'exposé sera centré sur des résultats obtenus pour l'acide nitrique (molécule d'intérêt stratosphérique et troposphérique) et le propane (troposphère terrestre et atmosphère de Titan).

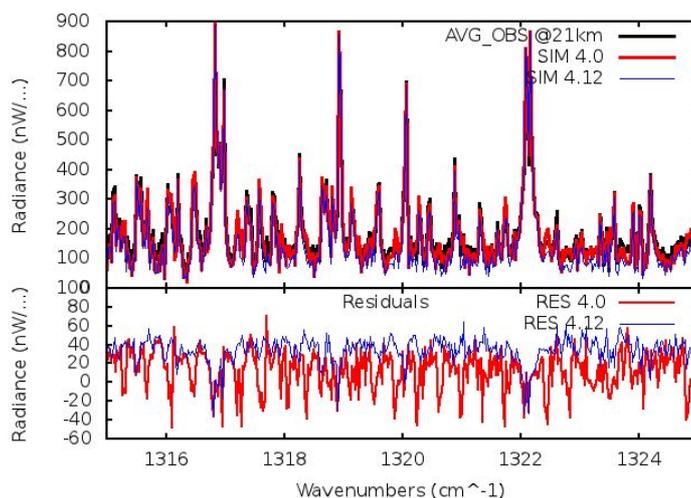


Fig. 1: Spectres atmosphériques obtenus par l'instrument satellitaire MIPAS dans la région de 7.6 μm . Pour les mesures d'acide nitrique les résidus (spectres observés – calculés) obtenus avec la *nouvelle* liste de raies spectroscopiques générées pour l'acide nitrique sont nettement meilleurs que ceux avec l'*ancienne* liste qui ne permettait pas l'exploitation des spectres atmosphériques à 7.6 μm .

Remerciements : AP remercie chaleureusement tous ses collaborateurs (J.M.Flaud, P.Groner; F.Kwabia-Tchana, L.Manceron, J. M.Ridolfi, Vander Auwera, J.Demaison, M.Carlotti) sans lesquels ce travail n'aurait pu être effectué. De plus le soutien financier apporté par le CNES dans le cadre de IASI-NG a été grandement apprécié.

Références

[1] A. Perrin, J-M Flaud, M.Ridolfi, J.Vander Auwera, and M.Carlotti. "MIPAS database: new HNO_3 line parameters at 7.6 μm validated with MIPAS satellite measurements", Atmos. Meas. Tech. **9**, pp. 2067-2076 (2016).

Spectroscopie microonde et infrarouge des molécules atmosphériques et astrophysiques

Atef JABRI¹, Pierre ASSELIN², Arnaud CUISSET¹, Isabelle KLEINER³

¹ Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère, Université du Littoral Côte d'Opale, Dunkerque, France

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

³ Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) CNRS UMR 7583, Université Paris-Est Créteil, Université Paris Diderot 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil cedex (France)

* Atef.Jabri@univ-littoral.fr

Abstract

La spectroscopie rovibrationnelle à haute résolution dans les domaines microonde, millimétrique et infrarouge est une technique performante dans l'étude des molécules organiques (COV) en phase gazeuse d'intérêt atmosphérique et/ou astrophysique. En effet en combinaison avec les calculs *ab initio* de chimie théorique, l'étude spectroscopique de telles molécules dans les régions spectrales microonde et millimétrique permet de déterminer un paysage conformationnel complet contenant toutes les structures géométriques possibles ainsi que leurs paramètres spectroscopiques de rotation. Notons également que la présence d'un groupe méthyle CH₃ dans une molécule (avec une barrière de potentiel finie) conduit souvent à un effet tunnel et un dédoublement de raies sur le spectre [1]. L'analyse spectrale nécessite alors des codes informatiques adéquats afin de reproduire les spectres à la précision expérimentale et établir des listes de raies (positions, intensités,...) permettant la recherche/surveillance de la molécule en milieu interstellaire ou dans l'atmosphère terrestre.

Nous présenterons nos résultats sur quelques exemples de molécules étudiées comme la famille de molécules soufrés (sulfure de diméthyle CH₃SCH₃ [2] et thioformate de méthyle CH₃SCHO / CH₃OCHS) ainsi que la famille des COV précurseurs d'aérosols organiques secondaires (les trois isomères du méthoxyphénol [3]).

Acknowledgments A. JABRI thanks Labex CaPPA and GdR specmo for financial supports.

Références

- [1] C. C. Lin and J. D. Swalen. Internal rotation and microwave spectroscopy. *Rev. Mod. Phys.*, 31(4) :841, 1959
- [2] A. Jabri, V. Van, H. V. L. Nguyen, H. Mouhib, F. K. Tchana, L. Manceron, W. Stahl, and I. Kleiner. *Astron. Astrophys.*, 589 :A127, 2016.
- [3] A. Roucou, D. Fontanari, G. Dhont, A. Jabri, C. Bray, F. Hindle, G. Mouret, R. Bocquet, A. Cuisset, *ChemPhysChem* 10.1002/cphc.201800148

Etude des profils moléculaires à basse température du multiplet R(6) (bande 2v₃) de CH₄ par FS-CRDS, pour la mission MERLIN

Mélanie Ghysels^{1*}, Thibault Delahaye², Joseph. T. Hodges¹, R. Armante² et Ha Tran⁴

1. National Institute of Standards and Technology (NIST), 100 Bureau Drive, Gaithersburg, MD 20899, USA.

2. Laboratoire de Météorologie Dynamique, IPSL, CNRS, Ecole polytechnique, Université Paris-Saclay, 91128 Palaiseau, France

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

* melanie.ghysels-dubois@univ-reims.fr, maintenant au GSMA, UMR CNRS 7331, Université de Reims.

Abstract

Le méthane est un des gaz à effet de serre (GHG) les plus puissants dans l'atmosphère terrestre. Depuis l'ère pré-industrielle sa concentration dans l'atmosphère a augmenté de 150% [1] et ne cesse de croître. Les deux-tiers des sources supposées de méthane sont d'origine anthropique, liées à l'agriculture et à la production énergétique. Avec nos moyens et connaissances actuelles, l'incertitude sur les estimations des émissions s'échelonne de 20 à 100%. Le 5ème rapport de l'IPCC (voir : <https://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/>) indique que le forçage radiatif d'origine anthropique est plus important de 43% que précédemment estimé lors du 4ème rapport, consécutif à la continuelle émission de GHG et aux récents progrès réalisés sur les modèles climatiques. Il dresse des prévisions inquiétantes concernant de sévères dégâts environnementaux à venir.

Dans ce contexte, pour répondre aux nouveaux objectifs de précision des missions spatiales, nous avons développé au NIST un spectromètre CRDS stabilisé en fréquence (FS-CRDS) opérant de 220 à 290 K [2]. Cet outil métrologique est actuellement employé pour l'étude spectroscopique de transitions utilisées dans le cadre des missions OCO-2 et MERLIN où les objectifs de précisions requis sont exigeants.

Dans le cadre d'une collaboration avec le LMD, nous avons ainsi enregistré 27 spectres avec un rapport signal-à-bruit de 20000 entre 220 et 290 K d'un mélange air-méthane (pression variant de 30 à 850 Torr), dans des proportions proches de celles rencontrées dans l'atmosphère terrestre. Le fit et l'analyse des spectres a été conduit par l'équipe du LMD avec le profil HTP (Hartmann-Tran Profile) [3,4]. Ce travail a permis d'extraire les dépendances en température des paramètres de raie du multiplet et démontre que le nouveau modèle ainsi défini est en accord à 0.3% avec les absorptions mesurées sur tout le multiplet et à 0.1% sur la position "on-line" visée par MERLIN. Une première inter-comparaison avec les mesures sol du spectromètre FTS à Park Falls a été réalisée et montre une amélioration significative du modèle en comparaison des spectres simulés à partir des bases de données HITRAN [5] et GEISA [6].

Références

[1] Physique et chimie de l'atmosphère | Belin Education, (n.d.).

<https://www.belin-education.com/physique-et-chimie-de-latmosphere> (accessed May 15, 2018).

[2] M. Ghysels, Q. Liu, A.J. Fleisher, J.T. Hodges, A variable-temperature cavity ring-down spectrometer with application to line shape analysis of CO₂ spectra in the 1600 nm region, *Appl. Phys. B.* 123 (2017) 124. doi:10.1007/s00340-017-6686-y.

[3] N.H. Ngo, D. Lisak, H. Tran, J.-M. Hartmann, An isolated line-shape model to go beyond the Voigt profile in spectroscopic databases and radiative transfer codes, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 129 (2013) 89–100. doi:10.1016/j.jqsrt.2013.05.034.

[4] J. Tennyson, P.F. Bernath, A. Campargue, *et al.* Recommended isolated-line profile for representing high-resolution spectroscopic transitions (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 86 (2014). doi:10.1515/pac-2014-0208.

[5] I.E. Gordon, L.S. Rothman, C. Hill, R.V. Kochanov, *et al.* The HITRAN2016 molecular spectroscopic database, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 203 (2017) 3–69. doi:10.1016/j.jqsrt.2017.06.038.

[6] N. Jacquinet-Husson, L. Crepeau, R. Armante, *et al.* The 2009 edition of the GEISA spectroscopic database, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 112 (2011) 2395–2445. doi:10.1016/j.jqsrt.2011.06.004.

Spectroscopie d’Absorption par Similitude Optique (OSAS) pour la détection à distance de gaz traces : preuve expérimentale sur le méthane

Sandrine Galtier¹, Christophe Anselmo¹, Jean-Yves Welchinger² et Patrick Rairoux¹

1. Institut Lumière Matière, UMR5306 Université Lyon 1-CNRS, 69622 Villeurbanne cedex, France

2. Institut Camille Jordan, UMR 5208 Université Lyon 1-CNRS, 69622 Villeurbanne cedex, France

* sandrine.galtier@univ-lyon1.fr

Abstract

Nous présentons ici une nouvelle méthode de spectroscopie optique non dispersive pour la détection de gaz traces de l’atmosphère: la Spectroscopie d’Absorption par Similitude Optique (OSAS) [1]. La méthode OSAS est basée sur une nouvelle approche expérimentale, théorique et numérique pour évaluer la concentration d’un gaz à partir de mesures d’absorption intégrées spectralement en suivant sans hypothèse la loi de Beer-Lambert-Bouguer. OSAS ne nécessite pas de procédure de calibration en concentration et elle est moins sensible aux conditions de pression et température du système observé. Le protocole expérimental est schématisé ci-dessous et repose sur la différence de transmission observée entre deux densité spectrale de puissance différentes, P_0 et P_1 . La concentration de méthane est retrouvée par l’algorithme OSAS. Nous présenterons succinctement le principe de cette méthode et l’algorithme d’inversion des données développé en collaboration avec l’institut de mathématique Camille Jordan [1]. Nous présenterons ensuite le montage expérimental développé et la première application de la méthode OSAS pour la détection de fuite de méthane dans l’atmosphère [2]. Enfin, les biais statistiques, systématiques et les domaines d’applicabilité de la méthode seront présentés.

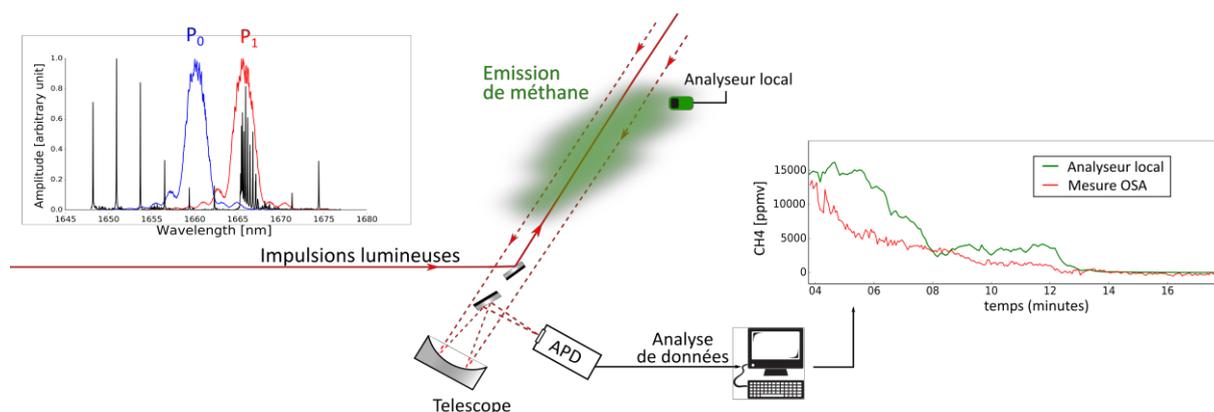


Fig. 1: Deux impulsions lumineuses de densité spectrales de puissance P_0 et P_1 sont envoyées successivement en atmosphère libre. Les signaux rétrodiffusés par l’atmosphère, respectivement S_0 et S_1 sont collectés par un télescope et la concentration cumulée du méthane est retrouvée en appliquant l’algorithme OSAS.

Acknowledgments JSM thanks all its sponsors for their support.

Références

[1] C. Anselmo, J.-Y. Welschinger, J.P. Cariou, A. Miffre, P. Rairoux, “Gas concentration measurement by optical similitude absorption spectroscopy: methodology and experimental demonstration”, *Optics Express*, **24** (12) (2016), p 12588-12599.

[2] S. Galtier, C. Anselmo, J.-Y. Welschinger, J.F. Sivignon, J.P. Cariou, A. Miffre, P. Rairoux, ” Remote sensing of methane with OSAS-lidar on the 2v3 band Q-branch: Experimental proof”, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 10.1016/j.jms.2018.02.001

Mesures d'intensités d'ozone à 5 et 10 μm

David Jacquemart^{1*}, Corinne Boursier², Hadj Elandaloussi², Mélanie Vaudescal-Escudier³, Pascal Jeseck², Yao Té², Florence Thibout⁴ et Christof Janssen²

1. Sorbonne Université, CNRS, De la MOlécule aux NAno-objets : Réactivité, Interactions et Spectroscopies, MONARIS, 75005 Paris, France.

2. Sorbonne Université, Observatoire de Paris, Université PSL, CNRS, Laboratoire d'Etudes du Rayonnement et de la Matière en Astrophysique et Atmosphères, LERMA-IPSL, 75005 Paris, France.

3. Sorbonne Université, CNRS, Institut des NanoSciences de Paris, INSP, 75005 Paris, France.

4. Sorbonne Université, Laboratoire Kastler Brossel, CNRS, ENS-Université PSL, Collège de France, 75005 Paris, France.

* david.jacquemart@upmc.fr

Abstract

L'ozone est une molécule qui joue un rôle clé dans l'atmosphère terrestre aussi bien pour son rôle de précurseur pour les radicaux comme NO_3 et OH , que pour ses propriétés photochimiques qui font d'elle un absorbant unique du rayonnement UV. La concentration d'ozone est très souvent mesurée par absorption dans différentes régions spectrales. Des incohérences entre les données spectroscopiques (intensités) dans les régions à 5 et 10 μm ont conduit depuis 10 ans à de nouvelles mesures afin d'obtenir une cohérence à mieux que 1% entre les deux régions spectrales.

La présente étude a pour but la mesure d'intensités absolues sur un même échantillon de gaz à 5 μm (2000 cm^{-1}) et 10 μm (1000 cm^{-1}) en utilisant une cellule en forme de H (Fig. 1) avec un parcours de 5 cm à 10 μm et 20 cm à 5 μm . L'enregistrement quasi-simultané des deux régions IR permet de s'affranchir d'erreurs relatives entre les deux régions. L'enregistrement des spectres TF à 5 et 10 μm a été accompagné par des mesures UV à 253.65 nm et permet, en utilisant les sections efficaces de la littérature, de déterminer la pression absolue d'ozone dans la cellule en fonction du temps. Le dispositif expérimental a été couplé au spectromètre TF de la plateforme QualAir (LERMA) qui a été utilisé avec une résolution de 0.002 cm^{-1} à 5 et 10 μm .

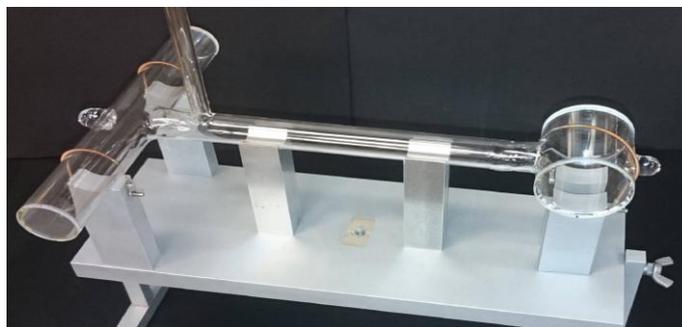


Fig. 1: Cellule en forme de H utilisée pour enregistrer quasi simultanément des spectres TF à 5 et 10 μm

L'analyse des spectres TF à 5 et 10 μm a été effectuée avec le plus grand soin sur des raies les plus isolées possible et en prenant soin de caractériser tous les facteurs expérimentaux comme la pression d'ozone dans la cellule (à partir de spectres UV), la longueur du parcours d'absorption, la température, et la fonction d'appareil de l'instrument. Une étude préliminaire a permis de caractériser avec précision la fonction d'appareil via l'ajustement de la pondération optique de la fonction porte (limitation de la différence de marche). Les effets sur la mesure d'intensités de cette correction sont de l'ordre de 1%, et par conséquent non négligeables compte tenu de l'objectif fixé (précision de mieux que 1% entre intensités à 5 et 10 μm). Une procédure d'ajustement multispectre a été utilisée pour ajuster simultanément 6 spectres enregistrés dans des conditions de pressions différentes. Environ 800 et 600 transitions ont été mesurées à 10 et 5 μm respectivement.

Une comparaison des nouvelles mesures avec celles de la littérature et des bases de données sera présentée.

Spectroscopie VUV à DESIRS : des petits radicaux aux nanoparticules

Gustavo Garcia^{1*}, Nelson de Oliveira¹ et Laurent Nahon¹

1. Synchrotron SOLEIL, L'Ormes de Merisiers, St. Aubin, BP 48, 91192 Gif sur Yvette, France

* gustavo.garcia@synchrotron-soleil.fr

Abstract

La ligne VUV DESIRS[1] au Synchrotron SOLEIL couvre le domaine d'énergie entre 5 et 40 eV. Dans les dix ans depuis son ouverture aux utilisateurs, des nombreuses expériences de spectroscopie en absorption par transformé de Fourier[2], ainsi que de spectroscopie de photoélectron en s'appuyant sur des techniques de point comme la double imagerie de photoélectron et photoion en coïncidence i^2 PEPICO[3], ont été réalisées sur des systèmes en phase gaz allant des petits radicaux aux nanoparticules.

Pour illustrer la large gamme de systèmes étudiés, je présenterai en fonction du temps des exemples récents obtenus sur la spectroscopie de radicaux en absorption[4] et photoionisation[5], ainsi que la spectroscopie de photoélectron de bases d'ADN[6], d'agrégats de HAPs[7], et la photoémission des nanoparticules analogues de celles trouvées dans l'atmosphère de Titan [8].

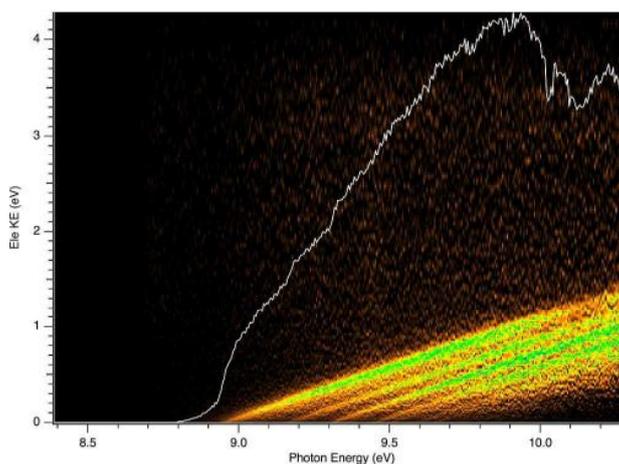


Fig. 1: Taux de photoionisation en fonction de l'énergie du photoélectron (y) et du photon (x) pour le radical C_3H_2 [5].

Références

- [1] L. Nahon *et al.*, “DESIRS: a state-of-the-art VUV beamline featuring high resolution and variable polarization for spectroscopy and dichroism at SOLEIL”, *J. Synchrotron Radiat.* **19**, 508 (2012)
- [2] N. De Oliveira *et al.*, “High-resolution broad-bandwidth Fourier-transform absorption spectroscopy in the VUV range down to 40 nm”, *Nat. Photonics* **5**, 149 (2011)
- [3] G. A. Garcia *et al.*, “DELICIOUS III: A multipurpose double imaging particle coincidence spectrometer for gas phase vacuum ultraviolet photodynamics studies”, *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 053112 (2013)
- [4] A. N. Heays *et al.*, “High-resolution one-photon absorption spectroscopy of the system of radical OH and OD”, *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **204**, 12 (2018)
- [5] G. A. Garcia *et al.*, “Valence shell threshold photoelectron spectroscopy of the C_3H_x ($x=0-3$)”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 8707 (2018)
- [6] Z. Chen *et al.*, “Identifying cytosine specific isomers via high accuracy single photon ionization”, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 16596 (2016)
- [7] C. Joblin *et al.*, “Size Effect in the Ionization Energy of PAH Clusters.”, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 3697 (2017)
- [8] S. Tigrine *et al.*, “VUV Photoionization of Titan atmospheric aerosols”, *Astrophys. J.* Submitted (2018)

Spectromètres à transformée de Fourier

A. Libert¹, H Schmutz², F. Merkt², C. Lauzin^{1*}

1. Université catholique de Louvain (Institut de la matière condensée et des nanosciences – Louvain-la-Neuve)

2. ETH Zurich (Physical Chemistry Laboratory – Zurich)

* clement.lauzin@uclouvain.be

Abstract

Après une brève introduction sur la spectroscopie à transformée de Fourier, le spectromètre à haute résolution construit à Louvain-la-Neuve sera présenté. Cet instrument est basé sur un ensemble de composants développés dans notre laboratoire (laser de référence et mécanique) et d'un laser large-bande super-continuum (2 μ m-400 nm). Les premiers spectres enregistrés à haute résolution seront utilisés pour caractériser la précision et la résolution de cet instrument.

Ensuite un spectromètre construit à Zurich, lui aussi basé sur la transformée de Fourier, sera également présenté. Ce spectromètre mesure l'émission cohérente de lumière dans le domaine millimétrique (140-180 GHz) suite à une dérive de fréquences pulsée (chirped-pulse). Le spectre des transitions rotationnelles J'-J'', 6-5 et 7-6 de plusieurs isotopologues de N₂O seront utilisés pour évaluer la sensibilité et la précision de cet instrument. La possibilité d'étudier le spectre de complexes de van der Waals et les transitions entre états de Rydberg sera discutée.

Mardi 29 mai 2018 _ Salle de Conférences, bibliothèque universitaire

09:10	SESSION 2 - Chair <i>Vincent Boudon</i>
09:15	Spectroscopie de molécules d'intérêt astrophysique Roman Motiyenko
09:50	Modélisation globale haute résolution de spectres de méthane, et applications Badr Amyay
10:10	Couplage observations / spectroscopie pour la recherche de molécules organiques complexes (iCOMs) et de leurs isotopologues dans les régions de formation d'étoiles Cécile Favre
10:30	Chirped pulse Fourier transform microwave spectroscopy on nitriles relevant to Titan's atmosphere Brian Hays
10:50	Pause café
11:20	Présentations 'venez voir le poster' (D. Viglaska, M-C Bacchus, G. Predelus)
11:45	Comparative Planetology: Photochemical aerosols in planetary atmospheres Panayotis Lavvas
12:20	Surveillance de la pollution de l'air par les observations spatiales infrarouges de l'instrument IASI Sophie Bauduin
12:40	Spectroscopie des isotopologues de l'ammoniac NH ₂ D, ND ₂ H, ND ₃ Patrice Cacciani
13:00	Déjeuner
14:15	SESSION 3 Chair <i>Séverine Boyé-Peronne</i>
14:20	Spectroscopie IR lointain d'espèces réactives produites par différentes sources à décharges sur la ligne AILES de SOLEIL Olivier Pirali
14:55	Spectroscopie de photoionisation d'espèces radicalaires Bérenger Gans
15:15	Détection du radical OH par Spectroscopie de Rotation de Faraday Tong-Nguyen Ba
15:35	Pause café
16:05 - 18:00	POSTERS : salle APPN , Maison d'Hôtes
19:30 - 22:00	Repas - Le 33 Cité, au cœur de la Cité Internationale de Lyon, le long du Parc de la Tête d Or

Spectroscopie de molécules d'intérêt astrophysique

Roman A. Motiyenko^{1,*}, Laurent Margulès¹, Eugen A. Alekseev¹ et Jean-Claude Guillemin²

1. Laboratoire PhLAM, UMR 8523 CNRS – Université de Lille, Sciences et Technologies, Villeneuve d'Ascq, France

2. Université de Rennes, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, CNRS, ISCR – UMR 6226, Rennes, France

* roman.motiyenko@univ-lille.fr

Abstract

Le domaine térahertz qui s'étend entre 100 GHz et 30 THz est connu pour les difficultés de générer et contrôler le rayonnement surtout dans la partie inférieure de la gamme jusqu'à 3 THz environ. En même temps ce domaine de fréquence représente un intérêt particulier pour la détection dans le milieu interstellaire des molécules en phase gaz grâce à leurs spectres de rotation. Une détection sans ambiguïté de nouvelles molécules ne peut se faire sans des études préliminaires en laboratoire avec de bonnes précision (0.05 MHz typiquement) et résolution (supérieure à 1 MHz).

Le spectromètre térahertz du laboratoire PhLAM couvre actuellement la gamme de fréquence entre 0.05 et 1.5 THz. La résolution du spectromètre est limitée par l'effet Doppler et la précision typique de mesure de fréquence est de 0.03 MHz. L'un des éléments clés de l'instrument est le synthétiseur numérique direct (en anglais Direct Digital Synthesizer, DDS). D'une part, en spectroscopie d'absorption, le DDS permet de balayer la source térahertz de façon très rapide tout en gardant la précision de mesure de la fréquence, ce qui est très important lors des études des espèces peu stables ou disponibles en faible quantité. D'autre part, en utilisant le même DDS et la même source térahertz on a développé un spectromètre à impulsions térahertz de simple conception et à faible coût. Le nouveau spectromètre et ses performances seront présentés en détail.

Un autre aspect de la spectroscopie des molécules complexes et de notre domaine d'expertise est l'étude des molécules d'intérêt astrophysique possédant un ou plusieurs mouvements de grande amplitude. L'interaction entre les mouvements de grande amplitude et la rotation de la molécule rend l'analyse spectrale beaucoup plus compliquée et nécessite l'utilisation de modèles spécifiques. Dans ce cadre, les résultats récents sur la spectroscopie du méthoxyméthanol [1, 2], du méthyl cétène et du méthoxyisocyanate dans le domaine térahertz seront présentés.

Acknowledgments Les recherches menant à ces résultats ont bénéficié d'un financement du Programme national français « Physique et Chimie du Milieu Interstellaire », et de l'ANR-13-BS05-0008 IMOLABS de l'Agence nationale française de la Recherche.

Références

- [1] R.A. Motiyenko et al. "Laboratory spectroscopy of methoxymethanol in the millimeter-wave range", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, pp. 5509-5516 (2018).
- [2] B.A. McGuire et al. "ALMA Detection of Interstellar Methoxymethanol (CH₃OCH₂OH)", *ApJ Lett.* **851**, L46 (2017)

Modélisation globale du spectre infrarouge de $^{12}\text{CH}_4$

Badr AMYAY^{1*}, **Aline GARDEZ**², **Robert GEORGES**², **Ludovic BIENNIER**², **Jean VANDER AUWERA**³, **Cyril RICHARD**¹ et **Vincent BOUDON**¹

1. Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB), UMR 6303 CNRS/Université de Bourgogne Franche-comté (9 avenue A. Savary, BP 47870, 21078 Dijon Cedex, France)

2. Institut de Physique de Rennes, UMR 6251, Campus de Beaulieu, Université de Rennes1/CNRS (F-35042 Rennes Cedex, France)

3. Service de Chimie Quantique et Photophysique, C. P. 160/09, Université Libre de Bruxelles (50, Avenue F. D. Roosevelt, B-1050, Bruxelles, Belgique)

* badr.amyay@u-bourgogne.fr

Résumé

Le modèle global de vibration-rotation de la molécule $^{12}\text{CH}_4$ développé à Dijon jusqu'à la Tétradécade (6200 cm^{-1}) [1], a été mis à jour suite à l'analyse des spectres d'émission à haute température ($620\text{-}1715\text{K}$) enregistrés par le groupe de Rennes (IPR) dans la région spectrale de la Dyade ($1000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$) [2] ainsi que la bande ν_3 de la Pentade ($2600\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$) [3] (cf. Fig. 1). L'analyse de ces deux régions spectrales a permis une amélioration significative de notre modèle. En effet, grâce à la température très élevée des spectres, ainsi que la haute résolution (typiquement de l'ordre de 0.01 cm^{-1}) de nouvelles raies ont été observées et attribuées jusqu'à $J_{\text{max}} = 30$ pour les bandes froides et les premières bandes chaudes. Au total, 39614 raies de vibration-rotation de $^{12}\text{CH}_4$, dont $\sim 50\%$ issues des spectres d'émission, ont été ajustées simultanément en utilisant 1306 paramètres effectifs avec une déviation standard sans dimension $\sigma = 2.64$. Ce modèle global a été récemment utilisé pour mettre à jour la base de données calculées MeCaSDa disponible via les pages web [4] et [5].

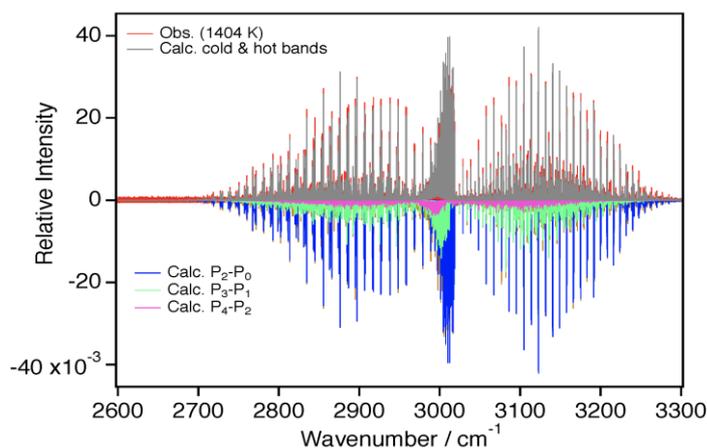


Fig. 1: Spectres d'émission à haute température et haute résolution de la bande ν_3 de $^{12}\text{CH}_4$. La contribution de la bande froide (bleu) et les bandes chaudes (vert et rose) sont illustrées en dessous.

Remerciements B.A. C.R. et V.B. remercient le projet CNRS-ANR [e-PYTHEAS](#) (contrat : ANR-16-CE31-0005-03) et l'Université de Bourgogne-Franche Comté pour le financement.

Références

- [1] A. V. Nikitin, V. Boudon, Ch. Wenger, *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 10071 (2013)
- [2] B. Amyay, M. Louvriot, O. Pirali, *et al.*, J. Chem. Phys. **144**, 24312 (2016)
- [3] B. Amyay, A. Gardez, R. Georges, *et al.*, J. Chem. Phys. **148**, 134306 (2018)
- [4] <http://vamdc.icb.cnrs.fr/PHP/methane.php>
- [5] <http://portal.vamdc.org>

Couplage observations / spectroscopie pour la recherche de molécules organiques complexes (iCOMs) et de leurs isotopologues dans les régions de formation d'étoiles

Cécile Favre^{1*}, Miguel Carvajal^{2,3} et Isabelle Kleiner⁴

1. INAF–Osservatorio Astrofisico di Arcetri, Largo E. Fermi 5, Firenze, 50125, Italy.

2. Dpto. Ciencias Integradas, Unidad GIFMAN-UHU Asociada al CSIC, Universidad de Huelva, 21071 Huelva, Spain.

3. Instituto Universitario Carlos I de Física Teórica y Computacional, Universidad de Granada, Granada, Spain.

4. Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), CNRS, UMR 7583, Université de Paris-Est et Paris Diderot, 61, Av. du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France.

* cfavre@arcetri.astro.it

Abstract

Un peu plus de 180 molécules ont été détectées dans le milieu interstellaire et circumstellaire à ce jour. Parmi elles, nous dénombrons une soixantaine de molécules organiques complexes (i.e iCOMS, molécules se composant de 5-6 atomes ou plus, incluant le carbone [1]). Il est important de préciser que les molécules simples et/ou complexes sont présentes dans les différentes étapes de formation stellaire et planétaire (e.g. [2, 3, 4]). Cependant, un des problèmes majeurs de la formation stellaire et de l'origine du vivant est le manque de connaissance sur la formation des molécules organiques complexes, incluant celles d'intérêt prébiotique (i.e molécules ayant pu jouer un rôle dans l'émergence et le développement de la vie sur Terre) dans le milieu interstellaire: elles peuvent avoir été formées à la surface des grains de poussière, en phase gazeuse et/ou dans les deux phases (e.g. [5, 6, 7]).

Afin d'obtenir de fortes indications sur les mécanismes physico-chimiques menant à leur production et/ou destruction mais aussi sur l'effet de l'environnement interstellaire (température, UV ambiant, densité, rayon cosmique ...) où elles sont observées, il est nécessaire, d'un point de vue astronomique, d'effectuer des surveys systématiques (tel le large programme SOLIS [8]) portant sur l'observation d'un ensemble de molécules dans différentes régions de formation d'étoiles. Toutefois, l'étude des molécules interstellaires repose également sur un travail de caractérisation spectroscopique (millimétrique, pour le domaine des ondes radios) réalisé en amont. En effet, l'analyse des données repose en grande partie sur les caractéristiques spectrales telles les fréquences des transitions rotationnelles, les forces de raies et la fonction de partition d'une espèce moléculaire donnée. Ces paramètres sont regroupés et accessibles dans les bases de données suivantes : CDMS, JPL et Splatalogue [9, 10, 11]. Toutefois, pour certaines molécules ces données doivent être mises à jour [12] tandis que pour d'autres molécules, elles n'ont pas encore été mesurées en laboratoire à ce jour et ne sont donc pas disponibles à la communauté. Il est donc capital pour un astronome de travailler en étroite collaboration avec les spectroscopistes afin d'avoir des mesures spectrales précises pour une molécule donnée recherchée. De plus, seule l'exploitation combinée d'observations millimétriques, de modèles chimiques, d'expérience en laboratoire et de spectroscopie permettra d'obtenir une compréhension complète des processus physico-chimiques interstellaires mis en jeu dans la formation des iCOMS.

Afin d'illustrer la nécessité d'une interaction directe entre les différentes communautés scientifiques, et plus particulièrement le couplage Observation-Spectroscopie, pour l'étude de l'Astrochimie je vous présenterai deux travaux. La première étude porte sur le fractionnement des isotopologues ¹³C du formiate de méthyle (HCOOCH₃) en tant qu'indicateur d'origine chimique d'une formation à la surface des grains ou en phase gazeuse. Le résultat majeur de cette étude, basée sur la combinaison de données spectroscopiques [13, 14, 15, 16] et d'observations d'un échantillon de sources galactiques, réalisées avec l'antenne unique APEX et l'interféromètre ALMA, est qu'aucun fractionnement n'est observé dans les deux formes du ¹³C-méthyle formate, ce qui suggère une chimie s'opérant à la surface des grains [16]. Enfin, la deuxième étude porte sur la première détection avec ALMA du conformer gGg' de l'éthylène glycol (gGg'(CH₂OH)₂, utilisé comme antigel) dans une région de formation d'étoile massive [17]. Cette détection, tout comme celle d'autres molécules dans ces données [18], a été possible grâce à la haute sensibilité des observations mais également grâce à la qualité des données spectroscopiques ayant pu permettre d'isoler les transitions moléculaires dans une région dominée par la confusion spectrale (voir Figure 1).

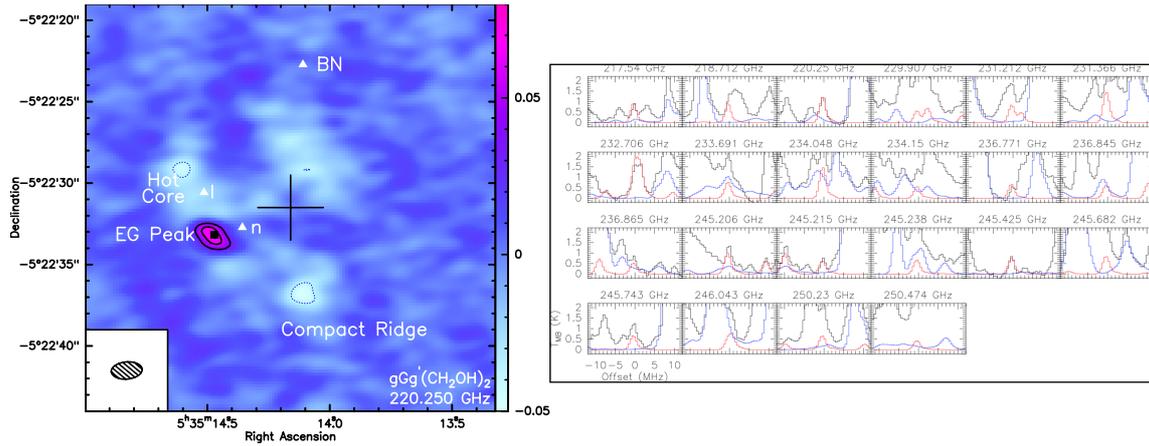


Fig. 1: Panneau de gauche: Distribution de l'émission du $gGg^-(CH_2OH)_2$ dans Orion-KL. Panneau de droite: Observations ALMA d'Orion-KL (en noir) avec les spectres synthétiques du gGg^- -ethylene glycol (en rouge) et d'autres molécules (en bleu).

Acknowledgments CF acknowledges support from the Italian Ministry of Education, Universities and Research, project SIR (RBSI14ZRHR). MC acknowledges financial funding from the project FIS2014-53448-C2-2-P (MINECO, Spain), and CMST COST Action CM1405 MOLIM. CF, MC and IK acknowledge support from CMST COST Action CM1401 Our Astro-Chemical History.

Références

- [1] E. Herbst and E. F. van Dishoeck, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **47**, pp. 427-480 (2009).
- [2] B. E. Turner, *The Astrophysical Journal Supplement Series*, **70**, pp. 539-622 (1989).
- [3] A. Bacmann, V. Taquet, A. Faure, C. Kahane and C. Ceccarelli, *A&A*, **541**, L12 (2012).
- [4] C. Vastel, C. Ceccarelli, B. Lefloch and R. Bachiller, *The Astrophysical Journal Letters*, **795**, L2 (2014).
- [5] T. I. Hasegawa, E. Herbst and C. M. Leung, *The Astrophysical Journal Supplement Series*, **82**, pp. 167-195 (1992).
- [6] R. T. Garrod and E. Herbst, *A&A*, **457**, pp. 927-936 (2006).
- [7] N. Balucani, C. Ceccarelli and V. Taquet, *MNRAS*, **449**, L16 (2015).
- [8] C. Ceccarelli, P. Caselli and the SOLIS team, *ApJ*, **850**, pp. 176-190 (2017).
- [9] H. S. P. Müller, F. Schlöder, J. Stutzki, and G. Winnewisser, *Journal of Molecular Structure*, **742**, pp. 215-227 (2005).
- [10] H. M. Pickett, I. R. L. Poynter, E. A. Cohen, M. L. Delitsky, J. C. Pearson and H. S. P. Muller, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **60**, pp. 883-890 (1998).
- [11] A. J. Remijan, A. Markwick-Kemper and ALMA Working Group on Spectral Line Frequencies, *BAAS*, **38**, 963 (2007).
- [12] M. Carvajal, C. Favre, I. Kleiner, C. Ceccarelli, E. A. Bergin, and D. Fedele, submitted to *MNRAS*.
- [13] M. Carvajal, F. Willaert, J. Demaison and I. Kleiner, **246**, pp. 158-166 (2007).
- [14] M. Carvajal, L. Margulès, B. Tercero, D. Demyk, I. Kleiner, J. C. Guillemin, V. Lattanzi, A. Walters, J. Demaison, G. Wlodarczak, T. R. Huet, H. Møllendal, V. V. Ilyushin and J. Cernicharo, *A&A*, **500**, pp. 1109-1118 (2009).
- [15] M. Carvajal, I. Kleiner and J. Demaison, *The Astrophysical Journal Supplement Series*, **190**, pp. 315-321 (2010).
- [16] C. Favre, M. Carvajal, D. Field, J. Jørgensen, S. Bisschop, N. Brouillet, D. Despois, A. Baudry, I. Kleiner, E. Bergin, N. Crockett, J. Neill, L. Margulès, T. Huet, D. Demaison, *The Astrophysical Journal Supplement Series*, **215**, pp. 25-55 (2014).
- [17] C. Favre, L. Paganì, P. F. Goldsmith, E. A. Bergin, M. Carvajal, I. Kleiner, G. Melnick and R. Snell, *A&A*, **604**, L2 (2017).
- [18] L. Paganì, C. Favre, P. F. Goldsmith, E. A. Bergin, R. Snell and G. Melnick, *A&A*, **604**, A32, 87 pp. (2017)

Chirped pulse Fourier transform microwave spectroscopy on nitrile containing molecules relevant to Titan's atmosphere

Brian Hays^{1,2*}, Deepali Mehta-Hurt¹, Khadija Jawad¹, Alicia Castillo-Hernandez¹, Chamara Abeysekera¹, Di Zhang¹ and Timothy Zwier¹

1. Department of Chemistry, Purdue University, 560 Oval Dr., West Lafayette, IN

2. Institut de Physique de Rennes, Département Physique Moléculaire, UMR 6251 du CNRS - Université de Rennes 1, Bat. 11c, Campus de Beaulieu, 263 Avenue du Général Leclerc, 35042 RENNES CEDEX, FRANCE

* *brian.hays@univ-rennes1.fr*

Abstract

The chirped pulse Fourier transform microwave spectra of 4-pentynenitrile, 4-pentenitrile, and glutaronitrile were acquired and assigned to their various structures. These molecules are of interest to Titan's atmosphere in that they have been found in previous studies of tholin laboratory analogs under simulated Titan atmospheric conditions. They are expected to form from resonance stabilized radicals that are expected to be available on Titan. The spectroscopy of these species is complicated by their conformational flexibility as well as the hyperfine structure of these molecules. The microwave spectrum was taken and analyzed, assigning calculated conformer structures to their respective spectrum. The results of these experiments will be discussed.

Comparative Planetology: Photochemical aerosols in planetary atmospheres

Panayotis Lavvas^{1*}

1. Group de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique, CNRS/Université Reims Champagne Ardenne, Reims
* *panayotis.lavvas@univ-reims.fr*

Abstract

Photochemical aerosols are ubiquitous in planetary atmospheres as observations from our solar system demonstrate. Titan's aerosol-rich atmosphere is the most representative environment in our solar system to study such particles, and observations from the *Cassini-Huygens* mission, which arrived in the Saturnian system in 2004, provide a unique opportunity to learn new aspects for this atmosphere and advance our knowledge of photochemical aerosols. Similarly, Pluto's atmosphere is also rich in photochemical aerosol as the *New Horizons* flyby in July 2015 has surprisingly revealed. Multiple spectroscopic observations from the scientific instruments of these space missions, as well as, from other ground based observations, allow us to generate a novel picture for the formation of photochemical aerosols in planetary atmospheres, while also reveal the fundamental differences of aerosol properties in these two characteristic environments.

Beyond our solar system, heterogeneous components (clouds or photochemical aerosols) appear to be present in the atmospheres of some of the known exoplanets, while their presence is not evident in the atmospheres of others. Experimental and theoretical studies for spectroscopic properties at the high temperature conditions characteristic of the hot exoplanets have a fundamental role in this field as they provide the means for the interpretation of observations. Current spectroscopic observations have limited resolution and/or wavelength coverage, but allow characterizing the atmospheres of these distant worlds. In parallel, theoretical studies based on the knowledge gained from the solar system, help explain the observed differences in heterogeneous components among the various exoplanets. These theories will be evaluated with the advent of new space observatories (e.g. JWST, ARIEL) that will have better capabilities for the characterization of these worlds.

Acknowledgments JSM thanks all its sponsors for their support.

Surveillance de la pollution de l'air par les observations spatiales infrarouges de l'instrument IASI

Sophie Bauduin^{1,*}, Lieven Clarisse¹, Cathy Clerbaux^{1,2}, Pierre-François Coheur¹

1. Spectroscopie de l'atmosphère, Service de Chimie Quantique et Photophysique, Université libre de Bruxelles, Bruxelles, Belgique.

2. Sorbonne Universités, UPMC Univ. Paris 06 ; Université Versailles St-Quentin, CNRS/INSU, LATMOS-IPSL.

* sbauduin@ulb.ac.be

Abstract

Pour de nombreuses mégapoles et régions fortement peuplées, la qualité de l'air est devenue un problème majeur. Dans ces régions, il existe un besoin crucial de quantifier les émissions de polluants et de comprendre leur transport et leur réactivité dans l'atmosphère. Ces dernières années, la surveillance de la qualité de l'air par satellite a énormément progressé. Parmi les instruments actuellement en orbite autour de la Terre, ceux opérant dans l'infrarouge thermique ont généralement leur sensibilité maximale dans la moyenne troposphère. Jusqu'à très récemment, ces instruments étaient considérés inadéquats pour le sondage de la composition de l'atmosphère de surface. Ceci a cependant été remis en question depuis peu par des mesures IASI de la pollution de l'air prises dans certaines conditions géophysiques, caractérisées en particulier par des différences de température importantes entre le sol et l'air au-dessus de celui-ci.

Cette présentation résume les résultats principaux obtenus avec IASI sur le sondage de la composition de l'atmosphère proche de la surface. Elle tentera de répondre aux questions suivantes : où et quand IASI est-il sensible à l'atmosphère de surface ? A quel point IASI est-il sensible à la pollution de surface ? Sa sensibilité est-elle variable et quels sont les paramètres qui influencent cette variabilité ? Les réponses à ces questions seront données pour le dioxyde de soufre (SO_2) et pour le monoxyde de carbone (CO) sur base d'études théoriques de sensibilité (simulations de transfert radiatif et diagnostics de restitution) et d'études de cas réels (un exemple de distribution spatiale de SO_2 proche de la surface est donnée pour la région de Norilsk sur la Fig. 1). Sur base de ces résultats, la capacité de IASI à surveiller la qualité de l'air sera revisitée.

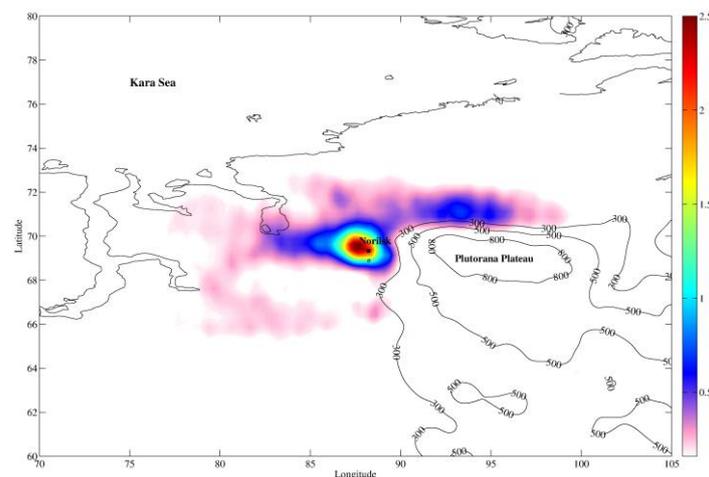


Fig. 1 : Distribution spatiale moyenne du SO_2 autour de la région de Norilsk pour le mois de février 2009. L'échelle de couleur représente la colonne 0-2 km de SO_2 en unité Dobson ($1\text{DU} = 2.69 \times 10^{16}$ molécules/cm²). La moyenne a été réalisée sur une grille $0.25^\circ \times 0.25^\circ$ et ensuite interpolée. Les contours indiquent l'altitude du sol en mètres. Il est à noter que le panache de SO_2 suit le relief et est donc situé très proche du sol.

Acknowledgments JSM thanks all its sponsors for their support.

Laser spectroscopy of the deuterated isotopologues of ammonia

Patrice Cacciani¹, Jean Cosléou¹, Marie-Hélène Mammez¹ et Peter Cermak²

1. *Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, Université Lille 1, CNRS, UMR 8523, 59655 Villeneuve d'Ascq, France*

2. *Department of Experimental Physics, Faculty of Mathematics, Physics and Informatics, Comenius University in Bratislava, Bratislava, Slovakia*

* *patrice.cacciani@univ-lille.fr*

Abstract

Laser spectroscopy is performed in the near infrared to study the deuterated isotopologues of ammonia. Previous studies predicted a band in the range 6500-6800 cm⁻¹ [1]. First experiments show the evidence of transformation of the gas ND₃ introduced in the cell which yields to the formation of ND₂H and NH₂D. At a first glance, no ND₃ are present in this range of energy. First analysis will be presented.

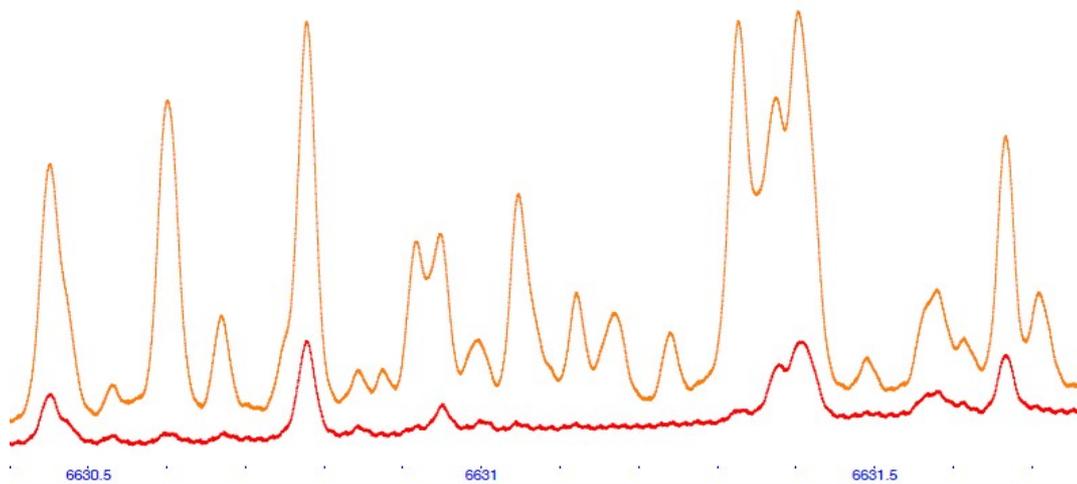


Fig. 1: Two spectra with different NH₂D, ND₂H partial pressures around 1508 nm.

Acknowledgments This work is funded by the CLIMIBIO project. The authors are indebted to the Hauts-de-France region and European Regional Development Fund for financially support.

Références

[1] Kitt Peak laboratory spectrum of ND₃

Spectroscopie IR lointain d'espèces réactives produites par différentes sources à décharge sur la ligne AILES de SOLEIL

Olivier Pirali^{1,2*}

1. Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), CNRS, Univ. Paris-Sud, Université Paris-Saclay, F-91405 Orsay

2. Ligne AILES, synchrotron SOLEIL, l'Orme des Merisiers, Saint-Aubin 91192 Gif-sur-Yvette

* olivier.pirali@synchrotron-soleil.fr

Abstract

La ligne AILES du centre de rayonnement synchrotron SOLEIL extrait un continuum intense dans les gammes térahertz (0.3-3THz) et infrarouge lointain (1-20 THz). La ligne est équipée d'un interféromètre par Transformation de Fourier commercial (Bruker IFS125) qui permet d'enregistrer des spectres dans ces régions avec une résolution maximale de 0.001 cm^{-1} (30 MHz). Depuis 10 ans, les équipes associées à la ligne AILES ont développé de nombreux dispositifs expérimentaux dédiés aux études de diverses familles de molécules à travers leurs spectres d'absorption IR lointain.

Une partie de notre activité sur la ligne AILES concerne la spectroscopie à haute résolution de molécules réactives, petits radicaux et ions moléculaires dans l'infrarouge lointain. Ces espèces sont produites par différents types de décharges (DC, radio-fréquence, micro-onde) dans des mélanges gazeux. A titre d'exemple, la figure ci-dessous représente une petite portion du spectre infrarouge lointain de la molécule KrH^+ produite dans une cellule à décharge de type cathode creuse. Les 4 raies d'absorption correspondent à la transition R(8) des 4 isotopologues les plus abondants de cette molécule. Dans ma présentation, je dresserai un bilan des dispositifs expérimentaux qui ont permis l'acquisition de ces diverses familles de molécules transitoires et qui illustrent cette activité. Je discuterai des limitations de ces études ainsi que des développements instrumentaux futurs qui pourraient permettre d'étendre nos travaux vers des molécules plus réactives.

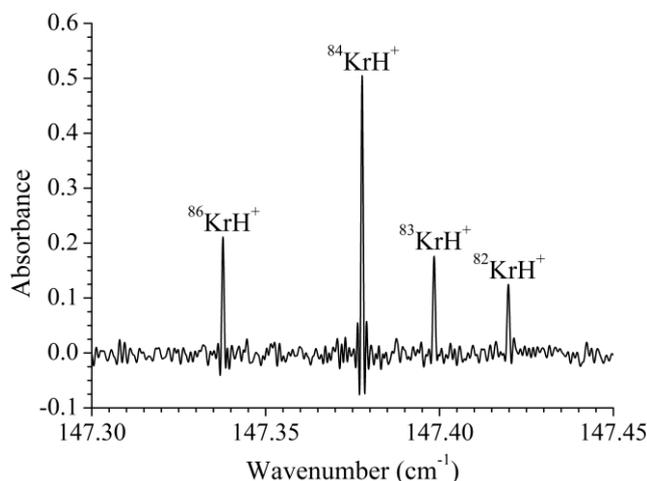


Fig. 1: petite portion du spectre d'absorption de KrH^+ produit dans une cellule à décharge de type cathode creuse. Les raies correspondent à la transition R(8) de 4 isotopologues de cette molécule. L'abondance naturelle des isotopes de Kr sont : ^{86}Kr (17.3%), ^{84}Kr (57.0%), ^{83}Kr (11.5%), ^{82}Kr (11.5%)

Spectroscopie de photoionisation d'espèces radicalaires

Bérenger Gans

I. Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay – CNRS & Université PARIS-SUD & Université PARIS SACLAY

** berenger.gans@u-psud.fr*

Abstract

La spectroscopie des espèces radicalaires dans le domaine de l'ultra-violet du vide nécessite des méthodes expérimentales spécifiques, aussi bien pour la production de ces composés généralement instables, que pour la génération des photons dans cette gamme d'énergie ($\lambda < 200$ nm). En combinant un réacteur à fluor atomique en écoulement avec l'expérience SAPHIRS de la ligne DESIRS [1,2] du synchrotron SOLEIL, nous avons pu étudier la photoionisation de nombreuses espèces radicalaires (CH [4], C₂H [5], CN [6], C₃ [7], ...). Grâce au spectromètre par double imagerie de vitesse photoion/photoélectron DELICIOUS III [3], nous avons enregistré d'une part des spectres de photoélectrons afin d'obtenir des informations sur la structure vibronique de plusieurs cations de radicaux, et d'autre part nous avons mesuré des rendements d'ions. Lors de cet exposé je présenterai quelques exemples choisis parmi nos résultats récents. J'expliquerai comment il est possible, dans certains cas, de calibrer les rendements d'ions obtenus en section efficace absolue de photoionisation, données qui sont encore rares dans la littérature mais très demandées par la communauté des planétologues, des plasmiciens ou en combustion.

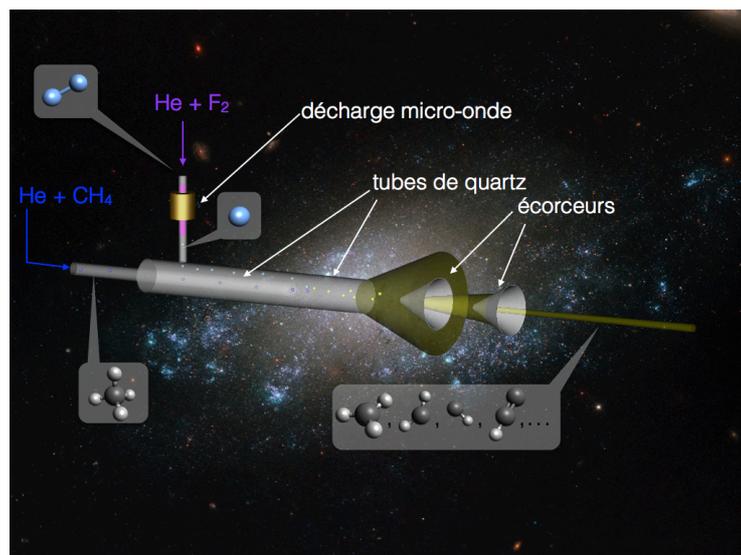


Fig. 1: Schéma de principe du réacteur à fluor atomique en écoulement utilisé pour produire des espèces radicalaires par abstraction d'hydrogène à partir d'un précurseur stable

Références

- [1] Garcia et al. , J. Electron Spectros. Relat. Phenomena 203, 25 (2015).
- [2] Nahon et al., J. Synchrotron Radiat. 2012, 19, 508–520.
- [3] Garcia et al., Rev. Sci.Instrum. 84, 069902 (2013)
- [4] Gans et al. J. Chem. Phys. 144, 204307 (2016)
- [5] Gans et al. J. Chem. Phys. 146, 011101 (2017)
- [6] Gans et al. J. Phys. Chem. Lett. 2017, 8, 4038–4042
- [7] Garcia et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 20, 8707-8718 (2018)

Détection du radical OH par Spectroscopie de Rotation de Faraday

Tong Nguyen Ba¹, Eric Fertein¹, Weixiong Zhao², Xiaoming Gao², Weidong Chen^{1*}

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

2.Laboratory of Atmospheric Physico-Chemistry, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, CAS, Chine

* weidong.chen@univ-littoral.fr

Abstract

Nous présenterons dans cet exposé le développement d'un dispositif optique dédié à la détection du radical hydroxyle (OH) en utilisant la technique de la Spectroscopie de Rotation de Faraday (SRF) [1,2]. La mesure précise de la concentration de OH qui intervient dans de nombreux processus chimiques dans l'atmosphère est très importante, puisqu'elle permet une détermination correcte de la capacité d'oxydation de l'atmosphère et de la durée de vie de la plupart des espèces d'intérêt atmosphérique [3,4].

La SRF repose sur la mesure de la rotation du plan de polarisation d'un faisceau laser polarisé rectilignement qui traverse un milieu moléculaire paramagnétique en présence d'un champ magnétique. En effet, l'application d'un champ magnétique dans la même direction que la propagation du faisceau laser induira un phénomène de Biréfringence Magnétique Circulaire (BMC) des molécules paramagnétiques du milieu. Par conséquent, les vitesses de propagation de phase seront différentes et cette différence de vitesse va induire une rotation du plan de polarisation du faisceau laser qui est proportionnelle à la quantité d'espèces paramagnétiques contenues dans le milieu. La mesure de l'angle de rotation induit par l'effet Faraday permet donc de déterminer leurs concentrations.

Une double transition, Q(1,5e) et Q(1,5f) de l'état $^2\Pi_{3/2}$ ($v = 1 \leftarrow 0$), localisée à $3568,52 \text{ cm}^{-1}$ et $3568,41 \text{ cm}^{-1}$, est choisie pour cette mesure. Possédant la plus forte intensité ($S = 9,556 \times 10^{-20}$ et $9,553 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-1}/\text{molécule.cm}^{-2}$) et le plus grand rapport gyromagnétique rotationnel de la bande d'absorption de la branche Q, ces deux transitions sont les transitions les plus favorables pour une détection de haute sensibilité de OH par la SRF [5,6].

Notre dispositif, constitué d'un laser de type ICL (Interband Cascade Laser) émettant à $2,8 \mu\text{m}$ et d'une cellule multi-passages offrant un parcours effectif de $7,5 \text{ m}$, a permis d'obtenir une limite de détection de l'ordre de 10^7 molécules OH/cm³. Le détail du résultat sera présenté et discuté.

Remerciement : Les auteurs tiennent à remercier Pierre Kulinski (technicien de l'Université du Littoral Côte d'Opale) pour sa contribution à la réalisation de différents montages d'optique.

Références

- [1] G. Litfin, C. R. Pollock, R. F. Curl Jr., and F. K. Tittel, "Sensitivity enhancement of laser absorption spectroscopy by magnetic rotation effect", *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 6602–6605.
- [2] J. Pfeiffer, D. Kirsten, P. Kalkert, and W. Urban, "Sensitive magnetic rotation spectroscopy of the OH free radical fundamental band with a colour centre laser", *Appl. Phys. B* **26** (1981) 173–177.
- [3] L. K. Whalley, D. Stone, B. Bandy, R. Dunmore, J. F. Hamilton, J. Hopkins, J. D. Lee, A. C. Lewis, and D. E. Heard, "Atmospheric OH reactivity in central London: Observations, model predictions and estimates of in situ ozone production", *Atmos. Chem. Phys.* **16** (2016) 2109–2122.
- [4] D. E. Heard and M. J. Pilling, "Measurement of OH and HO₂ in the Troposphere", *Chem. Rev.* **103** (2003) 5163–5198.
- [5] W. Zhao, G. Wysocki, W. Chen, E. Fertein, D. Le Coq, D. Petitprez, and W. Zhang, "Sensitive and selective detection of OH radicals using Faraday rotation spectroscopy at $2.8 \mu\text{m}$ ", *Opt. Express* **19** (2011) 2493–2501.
- [6] W. Zhao, G. Wysocki, W. Chen, and W. Zhang, "High sensitivity Faraday rotation spectrometer for hydroxyl radical detection at $2.8 \mu\text{m}$ ", *Appl. Phys. B-Lasers Opt.* **109** (2012) 511–519.

30 mai 2018

09:25	SESSION 4 Chair <i>Samir Kassi</i>
09:30	Base de données spectroscopiques pour le portail VAMDC Cyril Richard
09:40	Platform IRoGlyph: Custom analytical solutions for detection of molecular isoforms and carbohydrate sequencing Baptiste Schindler
09:55	Détection depuis le sol de polluants atmosphériques : réseaux FTIR TCCON & NDACC-IRWG Yao Té
10:15	Nouveaux concepts d'imagerie hyperspectrale pour l'observation de l'atmosphère terrestre : instruments, modèles et applications Laurence Croizé
10:35	Photodésorption de glaces de formaldéhyde Géraldine Féraud
10:55	Pause café
11:25	Caractérisation Structurale de carbohydrates Isabelle Compagnon
12:00	Avancements de l'analyse des spectres rotationnels des espèces isotopiques du méthyl mercaptan. Elena Zakharenko
12:20	Molécules Odorantes - spectroscopie et calculs / mercaptans du cassis Halima Mouhib
12:40	Spectroscopie de NCNCS - spectres du Canadian Light Source Dennis Tokaryk
13:00	Déjeuner
14:15	SESSION 5 - Chair <i>Amanda Ross</i>
14:20	Spectroscopie Cavity Ringdown de précision : profils de raie, 'Lamb dips' et plus encore Samir Kassi
14:55	Spectroscopie moléculaire de précision dans le moyen IR avec un QCL sub-Hz stabilisé sur un peigne optique et calibré sur le standard primaire de fréquence Dang Bao An Tran
15:15	Détection de H ₂ O et OH dans une flamme à pression atmosphérique par spectroscopie à peigne de fréquence dans le proche infrarouge Lucile Rutkowski
15:35	Message de Clôture Isabelle Kleiner

Base de données spectroscopiques pour le portail VAMDC : nouveaux outils et améliorations

Cyril RICHARD^{1*}, **Vincent BOUDON¹**, **Nicolas MOREAU²**, **Marie-Lise DUBERNET²**

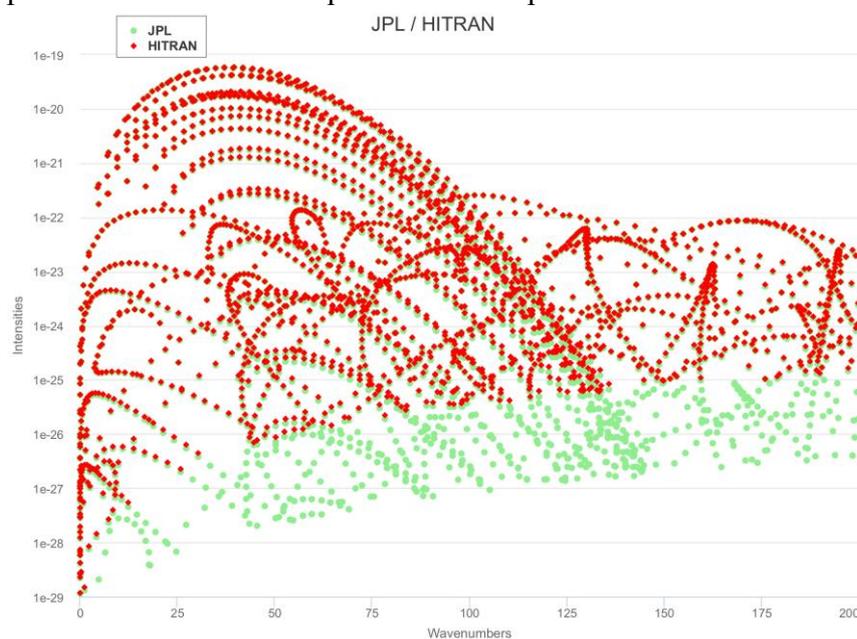
1.Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB), UMR 6303 CNRS/Université de Bourgogne Franche-comté (9 avenue A. Savary, BP 47870, 21078 Dijon Cedex, France)

2.LERMA, Observatoire de Paris, PSL Research University, CNRS, Université Sorbonne, UPMC Univ Paris 06 (5 Place Janssen, F-92190 Meudon, France)

* cyril.richard@u-bourgogne.fr

Résumé

Les bases de données spectroscopiques dijonnaises contiennent les positions et intensités de raies calculées à partir d'analyses spectroscopiques expérimentales [1]. Elles contiennent six molécules : CH₄, C₂H₄, CF₄, SF₆, GeH₄ et RuO₄ et sont toutes compatibles avec le format XSAMS (XML Schema for Atoms, Molecules, and Solids) adopté par le projet *Virtual Atomic and Molecular Data Centre* (VAMDC) [2]. VAMDC est un consortium mondial qui fédère les bases de données atomiques et moléculaires à travers une infrastructure qui vise à fournir un point d'accès unique aux scientifiques qui recherchent les meilleures données atomiques et moléculaires pour leurs travaux. A ce jour le développement de nouveaux outils permet de télécharger et comparer facilement des données issues de différentes bases de données dans un même document XML ou dans le format HITRAN2004. De plus, nous permettons de simplifier la comparaison des jeux de données afin d'aider les utilisateurs des bases dans le choix des données qui correspondent le mieux à leurs besoins. Ceci est également un plus pour les producteurs de données qui leur offre la possibilité de vérifier la cohérence de ces dernières.



Références

[1] <http://vamdc.icb.cnrs.fr>

[2] <http://portal.vamdc.org>

Platform IRoGlyph: Custom analytical solutions for detection of molecular isoforms and carbohydrate sequencing

Baptiste Schindler^{1*}, Isabelle Compagnon^{2,3}

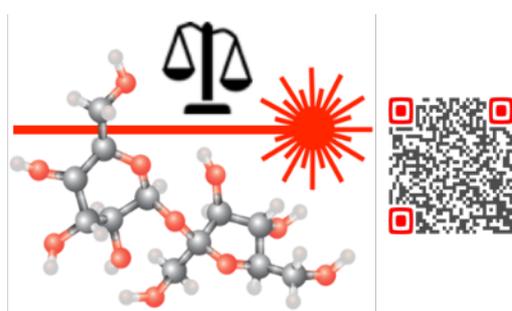
¹ Institut Lumière Matière, Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, F-69622 Villeurbanne, France

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

* baptiste.schindler@univ-lyon1.fr

Abstract

IRoGlyph is a platform that provides a multidimensional molecular analysis based on vibrational spectroscopy in the near IR domain integrated to Mass Spectrometry. The hybrid MS/IR technology developed at Institut Lumière Matière (CNRS/ Université de Lyon) bridges the gap between MS and spectroscopic analytical methods. It combines the power of Mass Spectrometry (sensitivity, separative



I R O G L Y P H

power) to a spectroscopic resolution of the molecular structure at the atomistic scale. This technology offers simultaneous MS/MS and IR spectroscopic fingerprints for confident identification of isomers with minimal sample purification, requiring no chemical labelling and only small quantities of product.

The platform is open to academic groups and offers analytical service and expertise to the private sector in France, Europe and abroad (Research collaboration, scientific expertise, support to R&D, product validation).

Figure. IRoGlyph: Custom analytical solutions for detection of molecular isoforms and carbohydrate sequencing

Téledétection FTIR depuis le sol parisien des polluants atmosphériques : réseaux TCCON & NDACC-IRWG

Yao Té^{1*}, Pascal Jeseck¹, Dmitry Koshelev¹, Corinne Boursier¹ et Christof Janssen¹

1. Sorbonne Université, Observatoire de Paris, Université PSL, CNRS, Laboratoire d'Etudes du Rayonnement et de la Matière en Astrophysique et Atmosphères, LERMA-IPSL, 75005 Paris, France.

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

Abstract

Dans un monde croissant de plus de 7 milliards d'habitants combiné à une demande énergétique en expansion des nouveaux pays industrialisés, les émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre (GES), sont en constante augmentation. La qualité de l'air est fortement affectée par les sources d'émission naturelles et/ou anthropogéniques de composés à l'état de trace. Leur surveillance et leur contrôle sont devenus un enjeu majeur en particulier dans les grandes mégapoles.

Depuis une dizaine d'années, les scientifiques mettent en place des instrumentations au plus proche des sources pour suivre et étudier l'évolution de ces composés pour améliorer nos connaissances des processus responsables de la pollution/qualité de l'air et du changement climatique. L'instrument FTS-Paris est un spectromètre par transformation de Fourier à très haute résolution spectrale, installé sur le Campus Pierre et Marie Curie de Sorbonne Université, au cœur du quartier Latin. Opéré par le LERMA depuis 2006, il fournit la colonne intégrée des gaz minoritaires et dans certains cas également leur distribution verticale. Depuis septembre 2014, l'instrument FTS-Paris fait partie du réseau international TCCON (Total Carbon Column Observing Network). Paris étant la troisième mégapole européenne, la station TCCON-Paris (<https://tcon-wiki.caltech.edu/Sites/Paris>) offre des mesures rares de Hot Spot et complémentaires par rapport aux mesures des sites dits propres des réseaux existants (TCCON et NDACC-IRWG). La téledétection FTIR depuis le sol permet non seulement d'étudier la variabilité et la tendance des polluants atmosphériques et des GES, mais aussi de valider les modèles atmosphériques et/ou les instruments satellitaires. Les activités de recherche menées autour de la station TCCON-Paris seront présentées : la surveillance des polluants et des GES ; la validation d'instruments satellitaires ; le lien avec la spectroscopie moléculaire ; ...

Acknowledgments: Nous sommes reconnaissants à Sorbonne Université (Campus Pierre et Marie Curie), au CNRS, à la Région Île-de-France et au Centre National d'Études Spatiales pour leurs soutiens financiers. Nous remercions également l'Institut Pierre-Simon Laplace pour son soutien et aide.

References

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

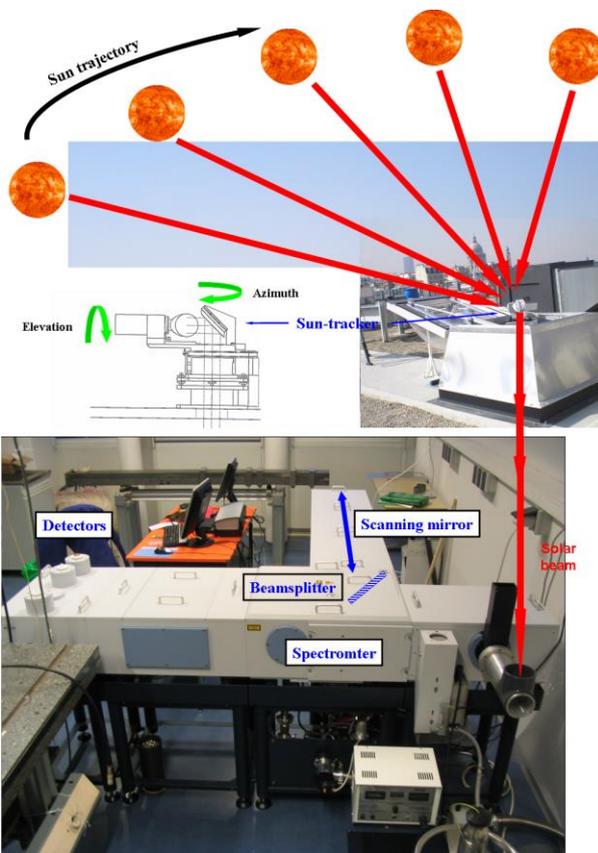


Schéma de principe de la mesure par téledétection FTIR depuis le sol avec l'instrument FTS-Paris, extrait de Té *et al.*, 2010^[1]

Nouveaux concepts d'imagerie hyperspectrale pour l'observation de l'atmosphère terrestre : instruments, modèles et applications

Laurence Croizé^{1*}, Florence De La Barrière¹, Mathieu Barthélémy³, Yann Ferrec¹, Nicolas Guérineau¹, Silvère Gousset³, Thierry Huet⁴, Luc Labarre¹, Etienne LeCoarer³, Sébastien Payan², Jean Pierro⁵, Frédéric Romand¹, Sylvain Rommeluère¹, Anne Vialatte²

1. ONERA/DOA, BP 80100, chemin de la Hunière, FR-91123 Palaiseau

2. LATMOS - Sorbonne Université / CNRS, Tour 45, couloir 45-46, Boite 102, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05

3. Institut of Astrophysics and planetology of Grenoble, University of Grenoble-Alpes, BP 53 FR-38041 Grenoble cedex 9

4. ONERA/DOA, BA 701 FR-13661, Salon cedex Air

5. ONERA/DOA, BP 74025, 2 avenue Edouard Belin, FR-31055 Toulouse cedex 4

* laurence.croize@onera.fr

Abstract

Nous développons dans nos laboratoires de nouveaux concepts d'imagerie hyperspectrale, en rupture avec les sondeurs satellitaires existants par leur compacité. Ces concepts présentent un fort potentiel pour le sondage atmosphérique, et nous décrivons durant cette présentation leur principe de fonctionnement, les modèles et méthodes que nous développons pour l'exploitation des produits qui en sont issus, et quelques applications de géophysique externe pour lesquels ces concepts apporte une réponse particulièrement pertinente.

Le concept instrumental ImSPOC [1] sur lequel reposent ces travaux est dérivé du concept MICROSpectrometer On a Chip (MICROSPOC) [2], [3]. Il repose sur une matrice constituée de lames à faces parallèles d'épaisseurs croissantes. Chaque élément de la matrice constitue un interféromètre de Fabry Perot de faible finesse et est donc utilisé comme un interféromètre à deux ondes pour une différence de marche donnée. Il est couplé à l'élément correspondant d'une matrice de micro-lentilles. Les points forts d'ImSPOC sont tout d'abord de permettre d'acquérir instantanément l'intégralité du volume hyperspectral sans partie mobile instrumentale (concept « snapshot ») ; ensuite la compacité du concept permet un refroidissement cryogénique de l'ensemble qui est intégré au voisinage du détecteur. Le concept est compatible avec différents types de détecteurs sensibles entre 0.2 μm et 14 μm .

Les imageurs multi-spectraux génèrent des flux de données très importants par rapport aux spectromètres mono-pixels, et il est nécessaire d'accélérer les codes de transfert radiatif pour préparer l'exploitation de ces données. Nous présenterons rapidement le développement d'un modèle larges bandes en k-distributions corrélées [4] pour l'accélération des calculs de transfert radiatif du code Matisse.

Découverts au début des années 1990, les phénomènes lumineux transitoires (Transient Luminous Event, TLE, en anglais) sont des flashes lumineux visibles d'une durée inférieure à la seconde. Ils se produisent le plus souvent au-dessus des orages. En fonction de leur altitude, de leur durée et de leur forme, les TLEs prennent différentes appellations (Sprites, Halos, Blue Jets et Elves par exemple). Ces structures génèrent des électrons qui présentent des énergies suffisantes pour ioniser, dissocier et exciter vibrationnellement les molécules atmosphériques [5], [6]. Nous montrerons l'apport du concept ImSPOC pour la mesure de la cinétique vibrationnelle induite par les TLEs à partir d'une plateforme stratosphérique.

Très compacts, les nouveaux imageurs hyper-spectraux pour l'observation de la terre fondés sur une architecture de type ImSPOC permettent d'envisager la mise en œuvre d'une constellation de petits satellites, pour une mesure précise de la colonne de CO₂, avec une revisite journalière [1]. Leur apport pour l'estimation des flux de carbone est en cours d'analyse. Pour atteindre les performances requises, nous étudions la possibilité d'inverser les colonnes de CO₂ directement dans l'espace de Fourier, à partir de concepts qui n'acquiescent que des interférogrammes parcellaires. Nous concluons cette présentation les premiers résultats qui sont prometteurs.

Acknowledgments

Nous remercions Michael Mills (Atmospheric Chemistry Observations & Modeling Laboratory National Center for Atmospheric Research) pour nous avoir fourni les sorties de WACCM. Nous remercions également la DGA, le CNES, le CSTB et l'INSU pour le financement de ces travaux. This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation program under grant agreement No 769032 

Références

- [1] S. Gousset, E. Le Coarer, N. Guérineau, L. Croizé, T. Laveille, et Y. Ferrec, “Nanocarb-21: a miniature Fourier-Transform spectro-imaging concept for a daily monitoring of greenhouse gas concentration on the earth surface », in ICSO (2016)
- [2] S. Rommeluere, N. Guérineau, J.Deschamps, E. De Borniol, A.Millionb, J.P. Chamonal, and G.Destefanis, “Microspectrometer on a chip (MICROSPOC): first demonstration on a 320x240 LWIR HgCdTe focal plane array”, in Proc. SPIE, vol. 5406, pp. 170-177 (2004)
- [3] S. Rommeluère et al., “Infrared focal plane array with a built-in stationary Fourier-transform spectrometer: basic concepts ”, Opt. Lett., vol. 33, no 10, pp. 1062 (2008)
- [4] L. Croizé, J. Pierro, T. Huet, et L. Labarre, “Fast Correlated K-distributions Generation for the Acceleration of MATISSE Radiative Transfer”, in Light, Energy and the Environment, pp. HM3F.3. (2016)
- [5] L. Croizé, S. Payan, J. Bureau, F. Duruisseau, R. Thiéblemont, et N. Huret, “Effect of Blue Jets on atmospheric composition: Feasibility of measurement from a stratospheric balloon”, IEEE J. Sel. Top. Appl. Earth Obs. Remote Sens., vol 8 pp 3183 - 3192 (2015)
- [6] F. Romand, L. Croizé, S. Payan, et N. Huret, “Simulation of the infrared signature of transient luminous events in the middle atmosphere for a limb line of sight”, in Hyperspectral Imaging and Sounding of the Environment, Leipzig, pp. JW4A.30 (2016)

Photodesorption de glaces de formaldéhyde

G. Féraud^{1*}, M. Bertin¹, C. Romanzin², R. Dupuy¹, F. Le Petit¹, L. Philippe¹, X. Michaut¹, P. Jeseck¹, H. Linnartz³, and J.-H. Fillion¹

¹*Sorbonne Université, Observatoire de Paris, Université PSL, CNRS, LERMA, F-75005, Paris, France*

²*Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris Sud 11, CNRS UMR 8000, 91405 Orsay, France*

* *geraldine.feraud@upmc.fr*

Abstract

In cold and dense regions of the interstellar medium (ISM), molecules are found either in gas phase or accreted at the surface of dust grains. The interplay between gas and ice is expected to play an important role in the observed molecular abundances. In this context, the role of non-thermal desorption from grains in the origin of the gaseous organic molecules observed in these regions is still an open question. Formaldehyde (H₂CO), the simplest of organic molecules, has been detected in gas phase in several cold interstellar environments, and UV photodesorption from icy grains has been invoked as a non-thermal mechanism that participate to the observed gas phase H₂CO abundance in these cold regions (eg [1]).

We studied the photon-induced desorption of H₂CO ices in the VUV range at the SOLEIL synchrotron (DESIRS beamline, 7-14 eV), and we detected the gas phase release of intact H₂CO and of CO and H₂ fragments as a function of the photon energy. The photodesorption of intact H₂CO from pure H₂CO ice is found relatively efficient in the VUV, more than CH₃OH photodesorption from pure CH₃OH ice [2,3]. The photodesorption from ices containing H₂CO and CO will also be presented. Different possible photodesorption mechanisms will be discussed.

Références

- [1] Guzmán et al, *Astronomy & Astrophysics* 560 (2013) A73
- [2] Bertin et al, *The Astrophysical Journal* 817, (2016) L12
- [3] Cruz-Diaz et al, *Astronomy & Astrophysics* 592 (2016) A68

IRMPD spectroscopy of carbohydrates: fundamental questions and application to glycomics

Isabelle Compagnon^{1,2*}

1. Institut Lumière Matière. Université Lyon 1/CNRS. Villeurbanne. France.

2. Institut Universitaire de France. Paris. France.

** isabelle.compagnon@univ-lyon1.fr*

Abstract

Deciphering the carbohydrate alphabet is problematic due to its unique complexity among biomolecules. Indeed, monosaccharides (the building blocks of carbohydrates) feature subtle isomerism (epimers, anomers). The primary structure of a carbohydrate is further complicated by the isomerism of the glycosidic bond (regio- and stereo-isomers). Due to this structural complexity, routine sequencing technologies - which are available for proteins and DNA and have revolutionised biology - do not exist for carbohydrates. This lack of structural tools is identified as a crucial bottleneck, limiting the full development of glycosciences.

Ion spectroscopy has been extensively applied to the conformational analysis of gas phase ions. In the past few years, we have explored an alternative approach and we have demonstrated that IRMPD (InfraRed Multiple Photon Dissociation) spectroscopy proves to be a remarkable tool for the disambiguation of carbohydrate isomers. Besides, the resolution achieved by IRMPD spectroscopy offers a wealth of structural information and opens new avenues to understand fundamental aspects of the carbohydrate structure, such as the fragmentation mechanisms and the influence of the ring size on the molecular flexibility.

Remarkable structural properties of carbohydrate fragments will be presented, including the preservation of the monosaccharide content; the anomeric memory; and their application to carbohydrate sequencing [1].

Finally, some recent instrumental developments offering the possibility to extend the range of applications of IRMPD spectroscopy will be reviewed.

Références

- [1] B. Schindler et al. "Anomeric memory of the glycosidic bond upon fragmentation, and its consequences for carbohydrate sequencing revealed by IR spectroscopy integrated to Mass Spectrometry". *Nature Comms*, 8 (2017).

Spectroscopie millimétrique et submillimétrique des espèces isotopiques du méthyl mercaptan, CH₃³⁴S et CH₃SD.

Olena Zakharenko^{1*}, Frank Lewen¹, Stephan Schlemmer¹, Holger S.P. Müller¹, Vadim V. Ilyushin², Eugene A. Alekseev², Igor Krapivin², Li-Hong Xu³, Ronald M. Lees³, Robin T. Garrod⁴, Arnaud Belloche⁵ et Karl M. Menten

1.I. Physikalisches Institut, Universität zu Köln, Köln, Germany

2.Radiospectrometry Department, Institute of Radio Astronomy of NASU, Kharkov, Ukraine

3.Department of Physics, University of New Brunswick, Saint John, NB, Canada

4.Departments of Chemistry and Astronomy, The University of Virginia, Charlottesville, VA, USA

5.Millimeter- und Submillimeter- Astronomie, Max-Planck-Institut für Radioastronomie, Bonn, NRW, Germany

* zakharenko@ph1.uni-koeln.de

Abstract

Méthanethiol (ou méthylmercaptan), CH₃SH, a été trouvé dans les parties chaudes et denses des régions de formation d'étoiles de forte et de faible masse.^{1,2} L'étude spectroscopique des isotopologues ³⁴S et D et leur détection permettront aux astrophysiciens de déterminer les rapports d'abondance ³²S/³⁴S ainsi que H/D et relier ceux-ci à l'environnement astrophysique observé. La molécule présente également un intérêt fondamental en raison d'un mouvement de grande amplitude, la rotation interne du groupement CH₃. L'espèce isotopique ³⁴S de CH₃SH a été mesurée en abondance naturelle dans les gammes de fréquences 49-510 GHz et 1.1-1.5 THz.³ Le spectre de CH₃SD a été enregistré dans la gamme 150-510 GHz. L'analyse des spectres a été effectuée jusqu'au deuxième état excité de torsion. Pour l'isotopologue ³⁴S, l'identification extensive des transitions $\Delta K = 0$ des états $v_t = 0$ à 2 a été effectuée. De nombreuses transitions $\Delta K = \pm 1$ de $v_t = 0$ ont été identifiées et dans une moindre mesure des deux premiers états excités de torsion. Les résultats de la modélisation de ces données avec le programme RAM36 et des recherches de ces isotopologues dans nos données ALMA à 3 mm seront présentés.

Acknowledgments Le travail à Kharkov a été réalisé avec le soutien de la fondation Volkswagen. Le soutien de Science and Technology Center en Ukraine est apprécié (STCU partner project #P686). Le travail à Cologne a été soutenu par Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) par subvention SFB 956, projet B3 et par Gerätezentrum "Cologne Center for Terahertz Spectroscopy". LHX et RML sont financés par Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada.

Références

- [1] H. S. P. Müller et al. "Exploring molecular complexity with ALMA (EMoCA): Alkanethiols and alkanols in Sagittarius B2(N2)", *Astron. Astrophys.* 587, A92 (2016).
- [2] M. N. Drozdovskaya et al. "The ALMA-PILS survey: The sulphur connection between protostars and comets: IRAS 16293-2422 B and 67P/Churyumov-Gerasimenko", *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, accepted, arXiv:1802.02977 (2018).
- [3] L.-H. Xu et al. "Terahertz and far-infrared synchrotron spectroscopy and global modeling of methyl mercaptan, CH₃³²SH", *J. Chem. Phys.* 137, 104313 (2012).

Large amplitude motions of odorants beyond the harmonic approximation: theoretical and experimental benchmarks on Cassis mercaptane

Vinh Van¹, Wolfgang Stahl¹, Majdi Hochlaf², and Halima Mouhib^{2*}

1. Institute of Physical Chemistry, RWTH Aachen University, Germany

2. Laboratoire MSME, Université Paris-Est Marne-La-Vallée, France

* halima.mouhib@u-pem.fr

Molecular recognition is doubtlessly one of the most important steps for scientists working in the field of flavors and fragrances, since it represents the primary link between an odorant and the full perception process [1]. At a molecular level, only some favored conformations of the odorant and flavor molecules will induce an activation of the receptor protein. To understand the structural preferences and molecular properties of such biologically active molecules, a joint approach using highly accurate theoretical and experimental techniques is required.

On the experimental side, molecular beam Fourier transform microwave has emerged as an extremely powerful tool to perform conformational analyses of isolated molecules in the gas phase [2]. This method is especially interesting, when the systems of interest exhibit large amplitude motions that cause difficulties for the prediction of theoretical geometries. On the theoretical side, previous benchmark calculations showed that explicitly correlated coupled cluster technique with single, double and perturbative treatment of triple excitations (CCSD(T)-F12) in conjunction with the aug-cc-pVTZ or the cc-pVTZ-F12 basis sets lead to geometrical and spectroscopic (rotational, vibrational) parameters and energetics of small molecules close to those obtained using the costly standard CCSD(T) extrapolated to the complete basis set limit. In comparison, semi-empirical approaches are usually inadequate to sample the conformational space of such medium-sized molecules, as the energetically lowest conformations may easily be overlooked, which would subsequently strongly complicate the assignment of the microwave spectrum. Consequently, explicitly correlated schemes are viewed as the methods of choice for effective and accurate predictions for rigid, semi-rigid and weakly bound small and medium-sized molecular systems, and for the mapping of their multi-dimensional potential energy surfaces close and far from equilibrium getting access to full consideration of anharmonic effects [3,4,5].

Here, we applied a scheme using a mixture of first-principle and explicitly correlated coupled cluster methods to characterize the lowest energy conformations of the sulfur-containing odorant Cassis mercaptane in their electronic ground states. The microwave spectrum was recorded in the frequency range from 9000 to 14000 MHz and we successfully assigned the spectra of the three of the lowest energy conformers, obtaining three sets of highly accurate rotational and centrifugal distortional constants. This well-defined balance between state-of-the-art ab initio calculations and high-resolution spectroscopy technique allows to assign the structures of the observed conformers under molecular beam conditions and to push forward the development of new methodologies to improve computational predictions at affordable computational costs.

Acknowledgments The authors would like to thank the organizers of JSM and its sponsors for their support.

References

- [1] G. Ohloff, W. Pickenhagen, P. Kraft **2012** *Scent and Chemistry* (Zürich: Wiley-VCH, Verlag Helvetica Chimica Acta).
- [2] H. Mouhib, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2014**, *47*, 1-41.
- [3] G. Rauhut, G. Knizia, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 054105.
- [4] V. Brites, M. Hochlaf, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*(42), 11107-11111.
- [5] V.-M. Rodriguez-Betancourtt, V.-M. Quezada-Navarro, M. Neff, G. Rauhut, *Chem. Phys.* **2011**, *387*, 1-4.

NCNCS as a molecular laboratory for studying quantum monodromy

D.W. Tokaryk^{1*}, S.C. Ross¹, M. Winnewisser², B.P. Winnewisser², F.C. de Lucia² and B.E. Billinghamurst³

1. Department of Physics and Centre for Laser, Atomic and Molecular Sciences, University of New Brunswick, Fredericton, New Brunswick E3B 5A3, Canada

2. Department of Physics, The Ohio State University, Columbus Ohio, 43210-1106, USA

3. Canadian Light Source Inc., University of Saskatchewan, 44 Innovation Blvd, Saskatoon, Saskatchewan S7N 2V3, Canada

* dtokaryk@unb.ca

Abstract

The phenomenon of quantum monodromy arises when a quantum system's energy levels exhibit dislocation and rearrangement due to the presence of a singular point in the potential energy surface. When this occurs, certain physical parameters of motion have the peculiar characteristic of having non-unique values; when they are evaluated along a closed path encircling the singular point they do not come back to the same value at which they started. This is the 'monodromy' in the system, which creates the abrupt changes in the energy structure.

Quasi-linear molecules are perfect natural laboratories for studying quantum monodromy, since the potential for their bending motion looks like the bottom of a champagne bottle, with a singular point at the peak of the barrier to linearity. A map of energy vs. angular momentum (measured around the axis that becomes linear with sufficient excitation) clearly shows the effect of monodromy as the angular momentum is changed for a given degree of vibrational excitation. In this talk, we will discuss our current understanding of the bending vibrational spectrum of NCNCS (taken at the Canadian Light Source Synchrotron)[1], for which the low bending frequency of $\sim 85 \text{ cm}^{-1}$ allows for its very clean separation from the lowest-lying of the stretching vibrational modes ($>430 \text{ cm}^{-1}$). We will present our totally experimental momentum-energy map which covers a wide selection of levels both above and below the singular point.

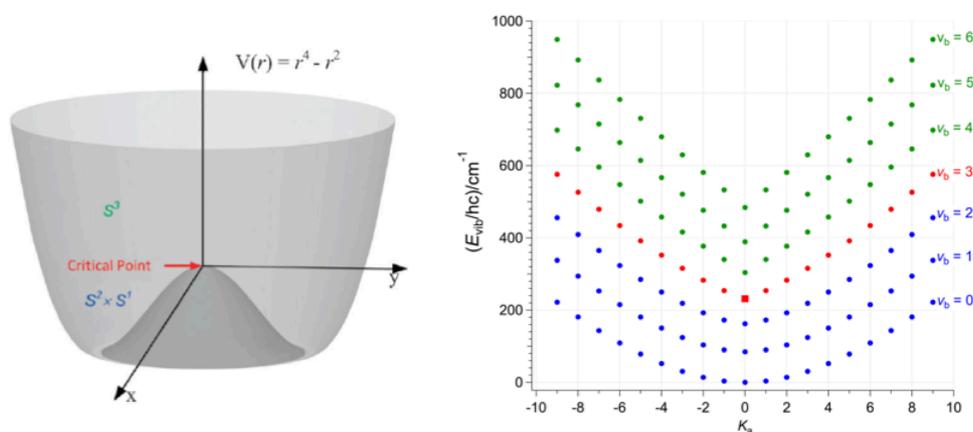


Fig. 1: The 'champagne bottle' potential for bending in a quasi-linear molecule, and the energy-momentum map of the quantum levels that arise from the potential, for the molecule NCNCS.

Acknowledgments DWT and SCR acknowledge financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC). MW, BPW and FCDL thank the Army Research Office, NSF and NASA. All acknowledge support from the Canadian Light Source, Inc.

Références

- [1] M. Winnewisser, B. P. Winnewisser, F. C. de Lucia, D. W. Tokaryk, S. C. Ross and B. E. Billinghamurst, "Pursuit of quantum monodromy in the far-infrared and mid-infrared spectra of NCNCS using synchrotron radiation", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 17373-17407 (2014).

Spectroscopie Cavity Ringdown de précision : profils de raie, 'Lamb dips' et plus encore

Samir KASSI

Laboratoire LIPhy, UMR 5588, Université Grenoble Alpes / CNRS (140 rue de la Physique, 38402 Saint Martin d'Hères)

Abstract

La spectroscopie à temps de déclin de cavité optique (Cavity RingDown Spectroscopy, CRDS) est une technique à la fois extrêmement sensible et quantitative dont la dynamique de mesure peut atteindre 6 ordres de grandeur.

Pour tirer partie de cette dynamique nous avons développé un instrument couplant des sources lasers à rétroaction optique à une cavité de très haute finesse. Ces sources laser ($1.5\mu\text{m} \sim 200\text{ THz}$) sont fines ($< \text{kHz}$) très stables (drift $< 10\text{ Hz/s}$) et largement accordables (1 THz). La cavité de très haute finesse est stabilisée en pression et en température. Une limite de détection de $2 \times 10^{-12}/\text{cm}$ est atteinte en routine et permet l'enregistrement précis de positions, de profils et surfaces de raies. De plus, en raison d'une puissance intracavité élevée ($> \text{kW}/\text{cm}^2$), des signatures Lamb dip (Fig. 1) peuvent être observées à très basse pression ($< 100\text{ Pa}$).

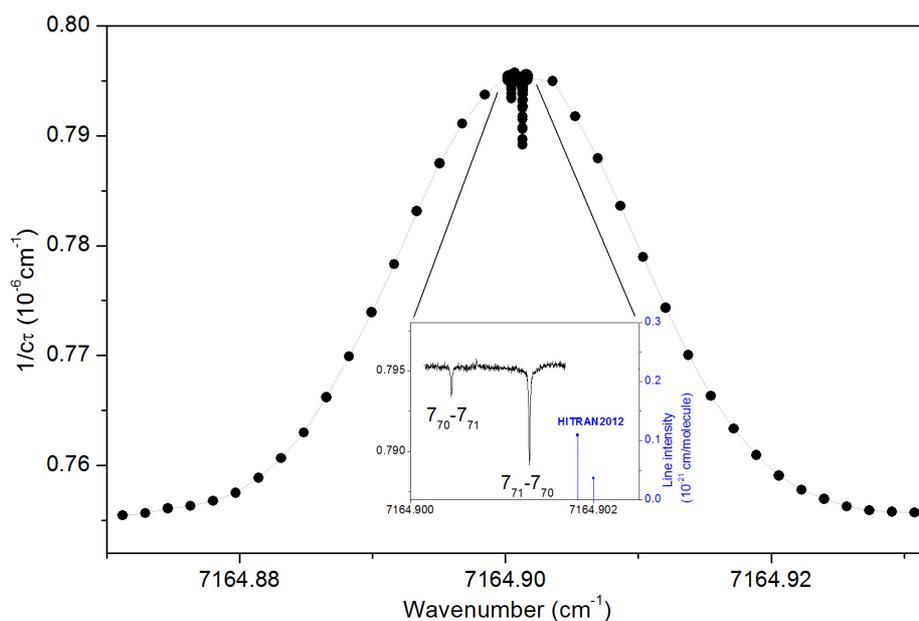


Fig. 1: Exemple de signatures Lamb dip observées au centre d'un doublet d'absorption de l'eau vers $1.4\mu\text{m}$.

Par couplage à un peigne de fréquences optiques, les deux axes d'absorption et de fréquence sont alors exacts, ce qui ouvre la voie à une série d'applications typées métrologie : test de la précision des calculs ab-initio de l'hydrogène moléculaire, de la validité des modèles de profils de raie, spectroscopie de position par Lamb dip ou encore mesure ultra précise de rapports isotopiques pour les géosciences.

High-precision mid-IR molecular spectroscopy with traceability to primary frequency standards using sub-Hz frequency comb-stabilized QCLs

Dang-Bao-An Tran^{1*}, Rosa Santagata¹, Bérengère Argence¹, Olivier Lopez¹, Sean Tokunaga¹, Michel Abgrall², Yann Le Coq², Rodolphe Le Targat², Won-Kyu Lee², Dan Xu², Paul-Eric Pottie², Anne Amy-Klein¹, Benoit Darquie¹

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

2. LNE-SYRTE, Observatoire de Paris, PSL Research University, CNRS, Sorbonne Universités, UPMC Univ. Paris 06, Paris, France

* dangbaoan.tran@univ-paris13.fr

Abstract

High-precision measurements with molecules may refine our knowledge of various fields of physics, from atmospheric and interstellar physics to the standard model or physics beyond it. Most of them can be cast as absorption frequency measurements, particularly in the mid-infrared molecular fingerprint region. This creates the need for narrow-linewidth lasers of well-controlled frequency. We present a frequency comb-assisted experimental setup for precision vibrational spectroscopy using a quantum cascade laser (QCL) at 10.3 μm [1]. Via an optical frequency comb, the QCL is stabilized at the sub-Hz level on an ultra-stable near infrared reference signal provided by the French metrology institute (LNE-SYRTE) to our laboratory and transferred through a 43-km long fiber cable [2]. The stability of the reference is transferred to the QCL, which therefore exhibits a relative frequency stability lower than 2×10^{-15} between 1 and 100 s. Moreover its absolute frequency is known with an uncertainty below 10^{-14} thanks to the traceability to the primary standards of LNE-SYRTE. The setup shown in Figure 1 allows the QCL to be widely scanned over ~ 1 GHz while maintaining the highest stabilities and accuracies. We report saturated absorption spectroscopy investigations conducted around 10 μm on methanol in a multipass cell at low pressures ranging from 0.01 to 10 Pa, allowing central frequencies, pressure shifts and broadenings to be determined with a few kHz uncertainty. By combining wide tuneability, high sensitivity and resolution, this setup constitutes a key element for our on-going precise spectroscopic measurements with molecules.

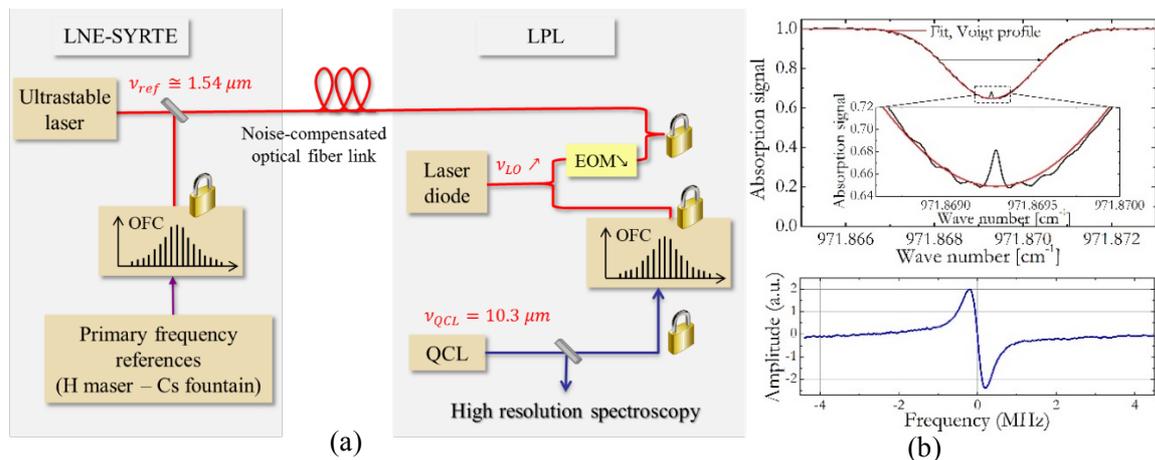


Fig. 1: (a) Experimental setup, (b) Saturated absorption spectroscopy of methanol.

References

[1] Bérengère Argence, Bruno Chanteau, Olivier Lopez, Daniele Nicolodi, Michel Abgrall, Christian Chardonnet, Christophe Daussy, Benoît Darquie, Yann Le Coq, and Anne Amy-Klein “Quantum cascade laser frequency stabilization at the sub-Hz level”, *Nature Photon.* **9**, pp. 456-460 (2015).

[2] Won-Kyu Lee, Fabio Stefani, Anthony Bercy, Olivier Lopez, Anne Amy-Klein, and Paul-Eric Pottie “Hybrid fiber links for accurate optical frequency comparisons”, *Appl. Phys. B* **123**, pp. 161 (2017).

Détection de H₂O et OH dans une flamme à pression atmosphérique par spectroscopie à peigne de fréquence dans le proche infrarouge

Lucile Rutkowski^{1,2*}, Alexandra C. Johansson², Amir Khodabakhsh², Damir M. Valiev³, Lorenzo Lodi⁴, Sergey Yurchenko⁴, Oleg L. Polyansky⁴, Jonathan Tennyson⁴, Florian M. Schmidt³ et Aleksandra Foltynowicz²

1. Politecnico di Milano, Istituto de Fotonica e Nanotecnologie, Lecco, Italy

2. Umea University, Department of Physics, Umea, Sweden

3. Umea University, Department of Applied Physics and Electronics, Umea, Sweden

4. University College London, Department of Physics and Astronomy, London, United Kingdom

* lucile.rutkowski@polimi.it

Abstract

La spectroscopie d'absorption est une technique de choix pour l'étude d'environnements de combustion car elle permet de déterminer in-situ et sans calibration les concentrations absolues des différents réactants et produits, ainsi que la température du milieu. Cependant, les spectres mesurés à pression atmosphérique dans la gamme du proche du infrarouge télécom, où les sources laser et les composants optiques peuvent être aisément obtenus, souffrent d'une forte interférence de la vapeur d'eau. La spectroscopie en cavité par peigne de fréquence est appropriée pour la détection d'espèces autres que l'eau, grâce à sa large couverture spectrale, sa haute sensibilité et sa haute résolution, qui permettent la déconvolution des spectres d'autres espèces cachés parmi les transitions de la vapeur d'eau.

Je présenterai la détection de OH en présence de H₂O dans une flamme méthane/air pré-mixés à pression atmosphérique par spectroscopie en cavité par peigne de fréquence autour de 1.57 μm . Une liste de transitions expérimentale de H₂O à 1950 K a été extraite des spectres mesurés et sa précision en fréquence est meilleure que celle de HITEMP [1]. Sa comparaison avec une nouvelle liste de transitions calculées a conduit à l'identification de plus de 2000 nouvelles transitions [2]. D'autre part, les transitions d'OH sont isolées en prenant le ratio de spectres mesurés à différentes hauteurs au-dessus du brûleur, permettant de mesurer les variations de concentration d'OH et de température de la flamme [3].

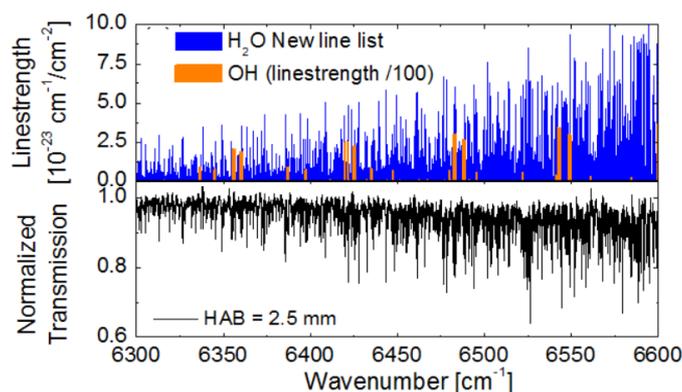


Fig. 1: Spectre de la flamme mesuré 2.5mm au-dessus du brûleur (en noir, en bas), comparé aux transitions de la vapeur d'eau (en bleu) et de OH (en orange) calculées à 1950 K à partir de la base de données HITEMP.

Références

- [1] L. S. Rothman, et al., "HITEMP, the high-temperature molecular spectroscopic database," J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 111, pp. 2139-2150 (2010).
- [2] L. Rutkowski, et al. "An experimental water line list at 1950 K in the 6250-6670 cm^{-1} region", J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 205, pp. 213-219 (2018).
- [3] L. Rutkowski, et al. "Detection of OH in an atmospheric flame at 1.5 μm using optical frequency comb spectroscopy", Phot. Lett. Poland, 8(4), pp. 110-112 (2016).

SESSION POSTER L

Salle APPN, rez-du-jardin, Maison d'Hôtes

Lundi 28 mai , 18h00 - 19h30

L1 Spectroscopie OSAS appliquée à la détection à distance du méthane

Sandrine Galtier, Christophe Anselmo, Jean-Yves Welschinger et Patrick Rairoux

L2 Spectroscopie laser rovibrationnelle en jet supersonique du complexe de van der Waals NH₃-Ar dans la région spectrale du mode d'inversion de NH₃.

Yacine Belkhodja , Pierre Asselin, Atef Jabri , Alexey Potapov , Jérôme Loreau et Ad van der Avoird

L3 Desorption of neutrals, cations and anions induced by core-excitation of water ice

R. Dupuy, M. Bertin, G. Féraud, M. Hassenfratz, X. Michaut, T. Putaud, L. Philippe, P. Jeseck, M. Angelucci, R. Cimino, V Baglin, C. Romanzin and J-H. Fillion

L4 Counter cation-dependent action spectroscopy of IR-797 and IR-806 cyanine dyes

Marius Hervé, Richard Brédy, Gabriel Karras, Abdul-Rahman Allouche , Bruno Concina , Franck Lépine et Isabelle Compagnon

L5 Photoionisation des états X et A de N₂ à l'échelle attoseconde

Vincent Lorient, Alexandre Marciniak, Gabriel Karras, Marius Hervé, Eric Constant et Franck Lépine

L6 Combined analysis of bands in the 1st positive system of N₂ (9500 - 15500 cm⁻¹)

A.J. Ross, P. Crozet, J. Morville, C.M. Western and D.W. Tokaryk

L7 HALESIS : une expérience pour mesurer l'impact des phénomènes lumineux transitoires sur la chimie vibrationnelle locale par imagerie hyperspectrale infrarouge embarquée sur un ballon stratosphérique

Frédéric Romand, Laurence Croizé et Sébastien Payan

L8 Simultaneous measurement of NO₂ and particulate matter (PM) by incoherent broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy (IBBCEAS)

Gaoxuan Wang, Lingshuo Meng, Benjamin Hanoune, Suzanne Crumeyrolle, Eric Fertein, Thomas Fagniez, Cécile Coeur, Weidong Chen

L1: Spectroscopie d’Absorption par Similitude Optique (OSAS) pour la détection à distance de gaz traces : preuve expérimentale sur le méthane

Sandrine Galtier¹, Christophe Anselmo¹, Jean-Yves Welschinger² et Patrick Rairoux¹

1. Institut Lumière Matière, UMR5306 Université Lyon 1-CNRS, 69622 Villeurbanne cedex, France

2. Institut Camille Jordan, UMR 5208 Université Lyon 1-CNRS, 69622 Villeurbanne cedex, France

* sandrine.galtier@univ-lyon1.fr

Abstract

Nous présentons ici une nouvelle méthode de spectroscopie optique non dispersive pour la détection de gaz traces de l’atmosphère: la Spectroscopie d’Absorption par Similitude Optique (OSAS) [1]. La méthode OSAS est basée sur une nouvelle approche expérimentale, théorique et numérique pour évaluer la concentration d’un gaz à partir de mesures d’absorption intégrées spectralement en suivant sans hypothèse la loi de Beer-Lambert-Bouguer. OSAS ne nécessite pas de procédure de calibration en concentration et elle est moins sensible aux conditions de pression et température du système observé. Le protocole expérimental est schématisé ci-dessous et repose sur la différence de transmission observée entre deux densité spectrale de puissance différentes, P_0 et P_1 . La concentration de méthane est retrouvée par l’algorithme OSAS. Nous présenterons succinctement le principe de cette méthode et l’algorithme d’inversion des données développé en collaboration avec l’institut de mathématique Camille Jordan [1]. Nous présenterons ensuite le montage expérimental développé et la première application de la méthode OSAS pour la détection de fuite de méthane dans l’atmosphère [2]. Enfin, les biais statistiques, systématiques et les domaines d’applicabilité de la méthode seront présentés.

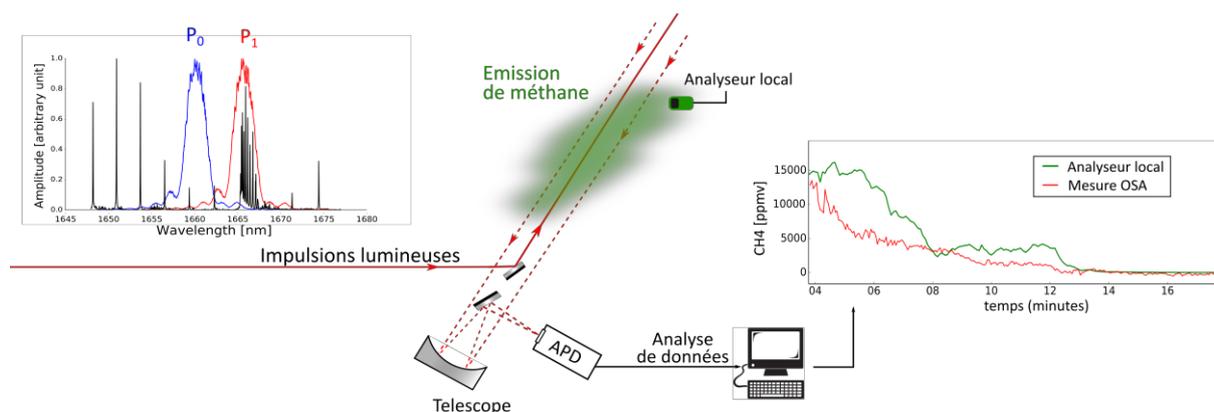


Fig. 1: Deux impulsions lumineuses de densité spectrale de puissance P_0 et P_1 sont envoyées successivement en atmosphère libre. Les signaux rétrodiffusés par l’atmosphère, respectivement S_0 et S_1 sont collectés par un télescope et la concentration cumulée du méthane est retrouvée en appliquant l’algorithme OSAS.

Acknowledgments JSM thanks all its sponsors for their support.

Références

[1] C. Anselmo, J.-Y. Welschinger, J.P. Cariou, A. Miffre, P. Rairoux, “Gas concentration measurement by optical similitude absorption spectroscopy: methodology and experimental demonstration”, *Optics Express*, **24** (12) (2016), p 12588-12599.

[2] S. Galtier, C. Anselmo, J.-Y. Welschinger, J.F. Sivignon, J.P. Cariou, A. Miffre, P. Rairoux, ” Remote sensing of methane with OSAS-lidar on the 2v3 band Q-branch: Experimental proof”, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 10.1016/j.jms.2018.02.001

L2: Spectroscopie laser rovibrationnelle en jet supersonique du complexe de van der Waals NH₃-Ar dans la région spectrale du mode d'inversion de NH₃.

Yacine Belkhodja¹, Pierre Asselin¹, Atef Jabri², Alexey Potapov³, Jérôme Loreau⁴ et Ad van der Avoird⁵.

1. Sorbonne Université, CNRS, MONARIS, UMR 8233, Paris, France.

2. Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA) EA4493, Université Littoral Côte d'Opale, 59140 Dunkerque, France.

3. Laboratory Astrophysics Group of the Max Planck Institute for Astronomy at the Friedrich Schiller University Jena, Germany.

4. Service de Chimie Quantique et Photophysique, Université libre de Bruxelles (ULB), 1050 Brussels, Belgium.

5. Theoretical Chemistry, Institute for Molecules and Materials, Radboud University Nijmegen, 6525 AJ Nijmegen, The Netherlands.

La sensibilité du montage SPIRALES couplant un laser à cascade quantique de faible largeur spectrale, accordable entre 930 et 990 cm⁻¹, avec un jet supersonique planaire pulsé [1,2] a permis d'identifier 5 transitions rovibrationnelles du complexe NH₃-Ar (Fig.1.a) dans la région du mode d'inversion de NH₃. L'analyse rovibrationnelle a permis d'identifier les états initiaux de ces transitions [3], à savoir un état ortho $\Sigma_a(j=0, k=0)$ et deux états para $\Sigma_s(j=1, k=1)$, $\Sigma_a(j=1, k=1)$. Les états finaux des transitions ortho déterminés par ajustement des contours rotationnels correspondent à des états $\Pi_s(j=1, k=0)$ et $\Sigma_s(j=1, k=0)$. Les transitions para (Fig.1.b) ont été attribuées par comparaison avec des spectres calculés issus d'un modèle de surface d'énergie potentielle incluant explicitement le mode d'inversion [4], validant ainsi le modèle théorique. L'analyse des états excités (Fig.1.b) des transitions para [3] (dont le label correspond à l'état de majeure contribution), $\Pi_{s/a,lower}(j=1, k=1)$, $\Pi_{s/a,upper}(j=1, k=1)$ et $\Pi_{s/a,upper}(j=1, k=1)$, a d'une part mis en évidence la présence de couplages de Coriolis dans les états fondamental et excité, responsables des écarts en fréquences anormaux dans les branches rovibrationnelles, et d'autre part le dédoublement en fréquence de l'état *upper* de l'inversion comme conséquence du couplage avec les états Δ (Fig.1.b).

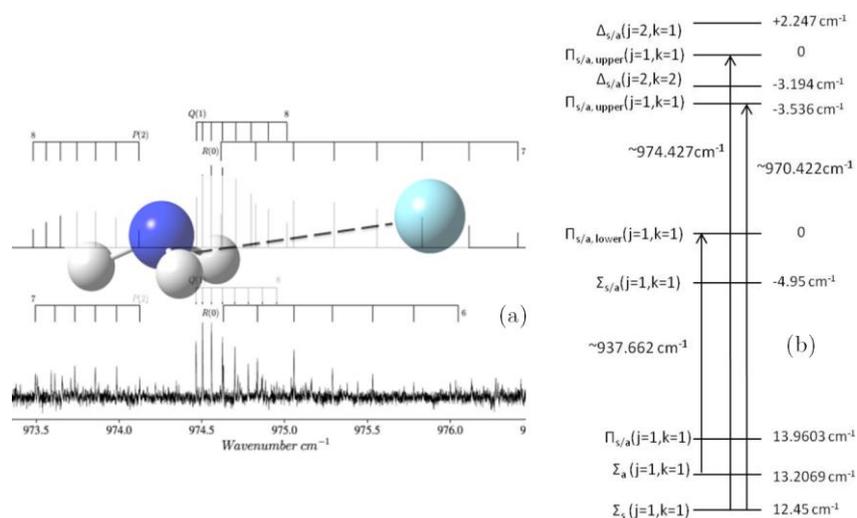


Figure 1. (a) Spectre à 3K de la transition $\Sigma_s(j=1, k=1) \rightarrow \Pi_{s/a,upper}(j=1, k=1)$ calculé en haut, expérimental en bas. Géométrie d'équilibre du complexe NH₃-Ar en transparence. (b) Diagramme énergétique du complexe dans la région du le mode d'inversion des états para.

[1] P. Asselin, Y. Berger, T. R. Huet, R. Motiyenko, L. Margulès, R. J. Hendricks, M. R. Tarbutt, S. Tokunaga, B. Darquié, « Characterising molecules for fundamental physics: an accurate spectroscopic model of methyltrioxorhenium derived from new infrared and millimetre-wave measurements », Phys. Chem. Chem. Phys. 19, 4576 (2017).

[2] P. Asselin, A. Potapov, A. Turner, V. Boudon, L. Bruel, M. A. Gaveau and M. Mons, « Conformational landscape of the SF₆ dimer as revealed by high resolution infrared spectroscopy and complexation with rare gas atoms », Phys. Chem. Chem. Phys., 19, 17224-17232 (2017).

[3] P. Asselin, Y. Belkhodja, A. Jabri, A. Potapov, J. Loreau et A. van der Avoird., « Rovibrational laser jet-cooled spectroscopy of the NH₃-Ar complex in the ν_2 umbrella region of NH₃ : comparison between new infrared data and an *ab initio* calculated spectrum », Accepted in Molecular Physics (2018).

L3: Desorption of neutrals, cations and anions induced by core-excitation of water ice

R. Dupuy^{1*}, M. Bertin¹, G. Féraud¹, M. Hassenfratz¹, X. Michaut¹, T. Putaud¹, L. Philippe¹, P. Jeseck¹, M. Angelucci⁴, R. Cimino⁴, V Baglin³, C. Romanzin² and JH Fillion¹

¹*Sorbonne Université, Observatoire de Paris, Université PSL, CNRS, LERMA, F-75005, Paris, France*

²*Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris Sud 11, CNRS UMR 8000, 91405 Orsay, France*

³*CERN, CH-1211 Geneva 23, Switzerland*

⁴*Laboratori Nazionali di Frascati, LNF-INFN I-00044 Frascati*

**remi.dupuy@obspm.fr*

Abstract

Water ice plays an important role in many different fields of physical sciences. In particular, water ice is ubiquitous in the interstellar medium¹. Interaction between condensed water and high energy radiation – such as X-ray photons – is a key process in space, which plays an important role in the balance between the gas phase and the solid phase, and needs therefore to be qualitatively and quantitatively studied. The core excitation of water ice has been the subject of many investigations^{2,3}. For example, investigations on the desorption of the H⁺ ion has brought information on the relaxation processes (Auger decay into various states or ultrafast dissociation) that follow the absorption of a photon^{4,5}. However, desorption of other positive ions or negative ions has to our knowledge not been studied so far, and little is known on the desorption of neutral species.

We studied X-ray induced desorption from water ice in the O 1s range (520 – 600 eV) using monochromatized synchrotron radiation from the SOLEIL facility. The approach combines neutral and ion quantitative detection as a function of photon energy, and kinetic energy filtering of the ionic species. Neutral species are found to be by far the most abundant species desorbed, and the desorption process is probably dominated by secondary electrons⁶. Cations other than H⁺ have a desorption yield orders of magnitude lower than H⁺, but are nonetheless detected. The spectral signature of fragments such as O⁺ or OH⁺ deviate from the absorption spectrum of the ice and show that they are majorly produced through core excitation of photoproducted molecules in the ice such as H₂O₂. Desorption of protonated clusters is also observed. We have detected for the first time desorption of anions, H⁻, O⁻ and OH⁻. Once again, their desorption spectral signatures deviate from the absorption, showing desorption is not dominated by mechanisms associated with secondary electrons (such as DEA), although they do contribute in part to anion production.

Références

- [1] Van Dishoeck et al. 2014, Water : from clouds to planets, in Protostars and Planets VI (2014, University of Arizona Press)
- [2] Nilsson et al, J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. 177 (2010) 99
- [3] Parent et al., J. Chem. Phys 117 (2002) 10842
- [4] Coulman et al., J. Chem. Phys. 93 (1990) 58
- [5] Mase et al., Surface Science 451 (2000) 143
- [6] Dupuy et al., submitted

L4: Counter cation-dependent action spectroscopy of IR-797 and IR-806 cyanine dyes

Marius Hervé¹, Richard Brédy^{1,*}, Gabriel Karras¹, Abdul-Rahman Allouche¹, Bruno Concina¹, Franck Lépine et Isabelle Compagnon¹

1. University of Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, Institut Lumière Matière UMR5306, F-69622, VILLEURBANNE

* richard.bredy@univ-lyon1.fr

Abstract

Cyanine dyes form a large class of molecules absorbing in the near-infrared range. Though their aqueous phase absorption properties have been extensively studied [1], little is known about their gas phase optical characteristics. We measured gas phase photodissociation action spectra of IR-797, a heptamethine cyanine dye, and one of its doubly sulfonated derivative IR-806.

Gas phase cyanines were produced using electrospray ionization, and transferred into a triple quadrupole mass spectrometer (Xevo TQ-S micro, Waters). Ions selected in charge and counter cation state were irradiated after the first mass selecting quadrupole with tunable femtosecond laser pulses from 710 nm to 900 nm (80 MHz, 140 fs, 25 nJ/pulse, Coherent Chameleon Ultra II). Photofragments were then analyzed by the last quadrupole.

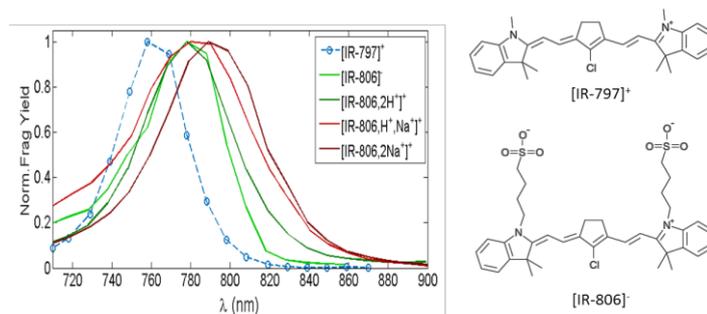


Fig. 1: Normalized photofragmentation yield as a function of the excitation wavelength

Photofragmentation yield was recorded as a function of the laser wavelength resulting in NIR photodissociation action spectrum. Maximum photodissociation of $[\text{IR-797}]^+$ is observed at 760 nm, which is blue-shifted compared to the maximum absorption in the aqueous phase, and corresponds to the S_0 - S_1 transition. The addition of sulfonated substituents on the nitrogen atoms leads to an increase of the maximum photodissociation yield to 780 nm for negative $[\text{IR-806}]^-$ ions and doubly protonated $[\text{IR-806,2H}]^+$ ions. This is understood in terms of the presence of two sulfonate-counter cation dipoles in the vicinity of the cyanine chromophore [2]. We demonstrated this effect by increasing the strength of the dipole. Changing the counter cation from H^+ to Na^+ further shifts the absorption peak to 790 nm. Power dependence revealed that two photons are necessary to induce fragmentation in these dyes. It thus implies sequential absorption of the photons to the first excited state S_1 followed by intramolecular relaxation.

Acknowledgments The authors thanks the FemtoNanoOptics group of ILM for lending the Chameleon.

Références

- [1] Nairat M., Webb M., Esch, M., Lozovoy V., Levine B., Dantus M., Phys. Chem. Chem. Phys., 19, 14085 (2017).
- [2] Stockett M., Boesen M., Houmøller J., Nielsen S., Angew. Chem. Int. Ed., 56, 3490-3495 (2017)

L5: Photoionisation des états X et A de N₂ à l'échelle attoseconde

Vincent Loriot,^{*} Alexandre Marciniak, Gabriel Karras, Marius Hervé, Eric Constant et Franck Lépine

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

^{*} vincent.loriot@univ-lyon1.fr

Abstract

Lorsqu'un atome ou une molécule absorbe un photon VUV (d'énergie supérieure à l'énergie d'ionisation), un électron s'échappe du corps parent en traversant son potentiel ionique. La phase de l'électron sortant est alors modifiée par ce potentiel. En dérivant cette phase par rapport à l'énergie de photon VUV incidente, on obtient une quantité homogène à un temps, à l'échelle attoseconde, interprétée par Wigner comme le temps de photoionisation [1].

Depuis les années 90, la génération d'harmoniques d'ordre élevé (HHG) a permis de synthétiser en laboratoire des photons VUV cohérents donnant par la suite naissance aux sciences attosecondes. De nombreuses études se sont concentrées sur l'étude des temps de photoionisation des gaz atomiques.

Récemment, quelques travaux se sont intéressés à l'étude des molécules. Dans ce cas, le potentiel n'est pas de symétrie sphérique et plusieurs états électroniques peuvent être ionisés par un même photon VUV. De ce fait, il devient possible de mesurer les temps de photoionisation relatifs entre les différents états. Dans ce travail, nous nous intéressons au temps de photoionisation de la molécule de N₂ qui possède deux bandes d'états (X et A) ionisables par des photons d'énergie de l'ordre de 20 à 30 eV.

La méthode expérimentale se base sur une mesure interférométrique entre un train d'impulsions attosecondes composé d'harmoniques élevées impaires et la seconde harmonique du champ fondamental (ω_0) interagissant sur la cible moléculaire [2]. En mesurant les photoélectrons en fonction du délai entre ces impulsions (Fig. 1) il est alors possible d'en déduire la phase spectrale des harmoniques [2] ou les phases moléculaires correspondant aux temps de photo-ionisation [3].

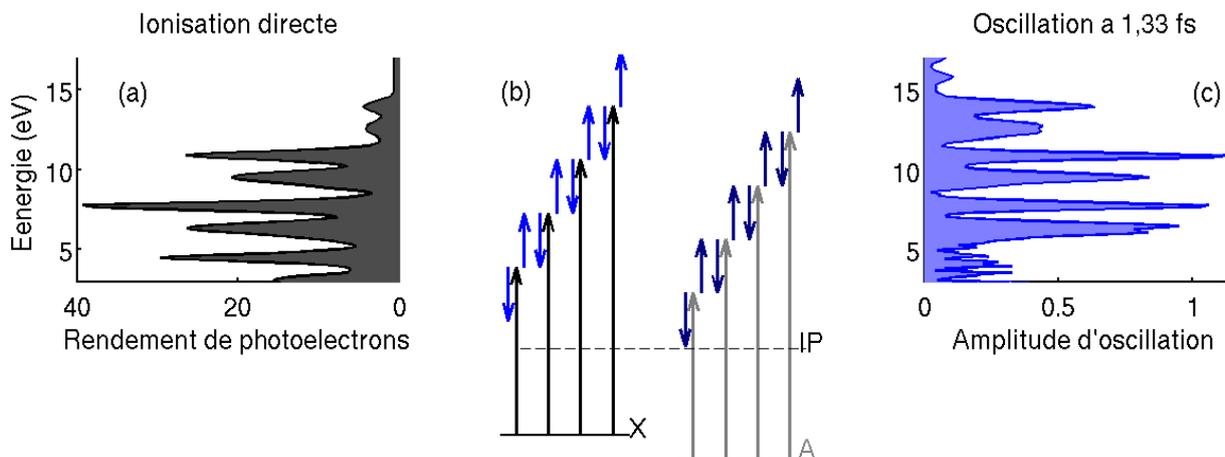


Fig. 1: (a) spectre de photoélectrons mesuré par le train d'impulsions attosecondes. (b) Chemins d'ionisation des états X et A par le train d'impulsion habillé par la seconde harmonique du champ et (c) amplitude des oscillations à 1,33 fs ($2\omega_0$) des photoélectrons lors d'une mesure résolue en temps à précision interférométrique.

Acknowledgments ANR-16-CE30-0012 'CIRCE', Fédération de physique André Marie Ampère

Références

- [1] E. P. Wigner Phys. Rev. **98** 145 (1955)
- [2] V. Loriot *et al.*, J. Opt. **19**, pp. 114003 (2017).
- [3] A. Marciniak *et al.*, *in préparation*

L6: Combined analysis of bands in the 1st positive system of N₂, 4500 – 15500 cm⁻¹

A.J. Ross^{1*}, P. Crozet¹, J. Morville¹, C.M. Western² and D.W. Tokaryk³

1. ILM UMR5306 CNRS/Université Lyon1, Villeurbanne

2. School of Chemistry, University of Bristol, UK

3. Physics Department, University of New Brunswick, Canada

*amanda.ross@univ-lyon1.fr

Abstract

Boesch and Reiners recently pointed out [1] that spectral line lists for nitrogen gas could provide useful wavelength calibration for high-resolution astrophysical spectrographs. They recorded and reported extensive spectra in the infrared 4500-11000 cm⁻¹, revisiting notably the first positive system of N₂ (A³Σ_u⁺ – B³Π_g, B¹³Σ_u⁻ – B³Π_g and W³Δ_u – B³Π_g) and the Meinel bands of N₂⁺, since there is no electronic record of spectra recorded in the late 1970's [2,3]. Working at slightly shorter wavelengths with an intracavity experiment designed to study discharge-formed species, we saw lines of the first positive bands of N₂ in absorption as impurity contributions, and realized that N₂ can provide spectral calibration for the Ti:sapphire based Vernier frequency-comb spectrometer [4]. We therefore recorded a new FT 'reference' N₂ emission spectrum. This spectrum (nominal resolution 0.023 cm⁻¹) was corrected for instrumental intensity response, and is available in ascii format.

The N₂ bands recorded in [1] have been analysed together with this spectrum using the PGOPHER program [5], providing constants for the A³Σ_u⁺, B³Π_g, B¹³Σ_u⁻ and W³Δ_u states, automatically rejecting blends to optimize parameter reliability. Final parameters are consistent with those reported in refs [2,3], but better defined, and from a more standard Hamiltonian. They allow a reference spectrum to be constructed for different conditions (temperature, lineshape, resolution), if the raw, Doppler-limited measurements are unsuitable for comparison.

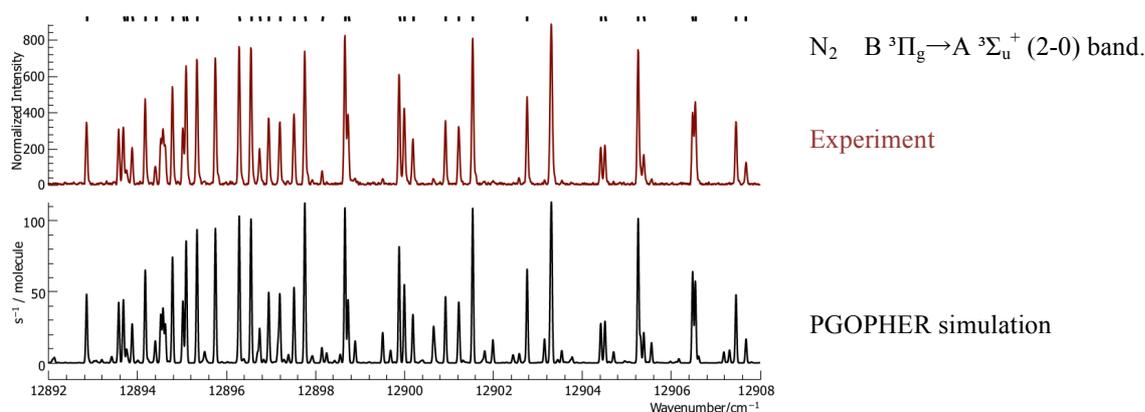


Fig. 1: Part of an N₂ emission spectrum, comparted with PGOPHER simulation. The tick marks at the top of the plot indicate transitions retained (by automatic selection) in the fit. Note that the excluded transitions – including some strong features – are also well modeled.

Acknowledgments We are pleased to acknowledge funding from the CNRS PNPS programme.

Références

- [1] A. Boesch, A. Reiners, "Spectral line lists of a nitrogen gas discharge for wavelength calibration in the range 4500–11 000 cm⁻¹". *Astronomy & Astrophysics*, 532, **A43** (2015).
- [2] C. Effantin, C. Amiot, J. Vergès, "Analysis of the (0-0), (1-0), and (2-0) bands of the B³Π_g→A³Σ_u⁺ system of ¹⁴N₂ and ¹⁵N₂". *J. Mol. Spectrosc.*, **76**, 221 (1979).
- [3] F. Roux, F. Michaud, J. Vergès, "High-resolution Fourier spectrometry of ¹⁴N₂ infrared emission spectrum: Extensive analysis of the B³Π_g-A³Σ_u⁺ system". *J. Mol. Spectrosc.* **97**, 253 (1983).
- [4] L. Rutkowski, J. Morville, "Continuous Vernier filtering of an optical frequency comb for broadband cavity-enhanced molecular spectroscopy". *JQSRT* **187**, 204 (2017).
- [5] C.M. Western "PGOPHER: A program for simulating rotational, vibrational and electronic spectra". *JQSRT* **186**, 221-242 (2016).

L7: HALESIS : une expérience pour mesurer l'impact des phénomènes lumineux transitoires sur la chimie vibrationnelle locale par imagerie hyperspectrale infrarouge embarquée sur un ballon stratosphérique

Frédéric Romand¹, Laurence Croizé¹ et Sébastien Payan²

1. ONERA/DOA, BP 80100, chemin de la Humière, FR-91123 Palaiseau

2. LATMOS - Sorbonne Université / CNRS, Tour 45, couloir 45-46, 3^e et 4^e étages, Boite 102, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05

Laurence.croize@onera.fr

Abstract

Enregistrés pour la première fois en 1989, l'étude des phénomènes lumineux transitoires (TLE : Transient Luminous Event) a ouvert un nouveau champ de recherche. Ces phénomènes lumineux visibles d'une durée inférieure à la seconde se produisent le plus souvent au-dessus des orages. En fonction de leur altitude, de leur durée et de leur forme, les TLEs prennent différentes appellations. En particulier, les Sprites sont des TLEs qui s'étendent verticalement entre 40 et 90 kms d'altitude. Ces structures génèrent des électrons qui présentent des énergies suffisantes pour ioniser, dissocier et exciter vibrationnellement les molécules atmosphériques. Elles initient ainsi une chaîne de réactions moléculaires qui aboutit à une perturbation de la composition atmosphérique (CO_2 , CO , NO et NO_2 , NO^+ , O_3 , ...). HALESIS (High-Altitude Luminous Events Studied by Infrared Spectro-imagery) est une future expérience ayant pour objectif de mesurer la perturbation atmosphérique (et en particulier de la suivre la chimie vibrationnelle) induite par les TLE dans les minutes qui suivent l'occurrence d'un phénomène lumineux transitoire, à partir d'un ballon stratosphérique situé à une altitude de 25 à 40 km.

L'objectif des travaux est de décrire les populations d'électrons et les niveaux vibrationnels de N_2 et de CO_2 consécutifs à un sprite pour différentes valeurs de champ réduit. Les signatures spectrales résultantes sont ensuite évaluées entre 500 et 2500 cm^{-1} pour différentes lignes de visée. La description de la composition atmosphérique initiale est issue de WACCAM (Whole Atmosphere Community Climate Model, Marsh et al., 2013). Le modèle cinétique initial est issu de Gordillo-Vazquez[1]. Il a été mis à jour en prenant en compte les processus vibrationnels décrits par Parra-Rojas[2]. La cinétique des populations vibrationnelles est ensuite décrite en utilisant le solveur ZDPlaskin (Pancheshnyi et al., 2008). Les signatures sont ensuite propagées jusqu'à un observateur en utilisant le code de transfert radiatif Line-By-Line Radiative Transfer Model (LBLRTM[3]) code.

Les travaux permettent de conclure à une augmentation significative de la luminance entre 900 et 1100 cm^{-1} et entre 2200 et 2400 cm^{-1} pour un observateur situé à bord d'un avion ou d'une plateforme stratosphérique. Cette signature perdure quelques dizaines de secondes.

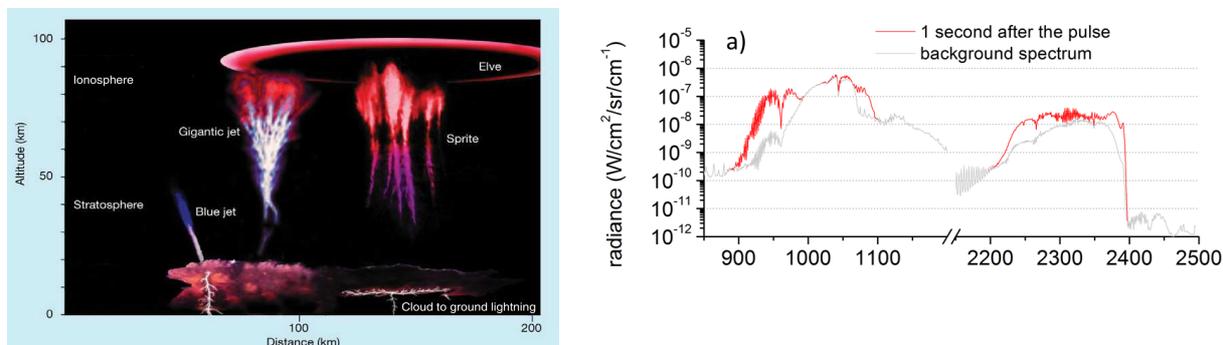


Fig. 1: Les différents phénomènes lumineux transitoires (gauche) et signature induite sur les luminances atmosphériques par observateur situé dans un ballon stratosphérique ouvert à 40 km d'altitude et à une distance de 50 km du phénomène (droite).

Acknowledgments Nous remercions Michael Mills (Atmospheric Chemistry Observations & Modeling Laboratory National Center for Atmospheric Research) pour nous avoir fourni les sorties de WACCM and la DGA pour le financement de ces travaux de thèse.

Références

- [1] F. J. Gordillo-Vázquez, « Air plasma kinetics under the influence of sprites », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 41, n° 23, p. 234016, 2008.
- [2] « Chemical and thermal impacts of sprite streamers in the Earth's mesosphere - Parra-Rojas - 2015 - Journal of Geophysical Research: Space Physics - Wiley Online Library ». [En ligne]. Disponible sur: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/2014JA020933>. [Consulté le: 02-mai-2018].
- [3] S. Clough *et al.*, « Atmospheric radiative transfer modeling: A summary of the AER codes », *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 91, n° 2, p. 233-244, 2005.

L8: Simultaneous measurement of NO₂ and particulate matter (PM) by incoherent broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy (IBBCEAS)

Gaoxuan Wang¹, Lingshuo Meng¹, Benjamin Hanoune², Suzanne Crumeyrolle³, Eric Fertein¹, Thomas Fagniez¹, Cécile Coeur¹, Weidong Chen^{1*}

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

2.Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère, Université de Lille1, Villeneuve d'Ascq, France

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

* chen@univ-littoral.fr

Abstract

Atmospheric particulate matter (PM) plays an important role in climate change by modifying the earth's energy balance, as well as in human health due to its adverse effects [1]. PM is considered as the most significant environmental issue on public health, which causes respiratory diseases, cardiovascular diseases and epidemic [2]. In urban pollution, there is a high correlation ($r \sim 0.7-0.96$) of traffic emitted NO₂ and PM [3]. NO₂ is often used as a tracer for PM from traffic emission. Simultaneous measurements of NO₂ and PM is therefore of great interest for environmental monitoring of the air quality.

In this paper, we report on the newly development of a spectroscopic instrument based on incoherent broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy (IBBCEAS) which offers the capability of simultaneous measurement of NO₂ and PM using a single instrument. The measurement limit (1σ) for NO₂ concentration and for PM extinction coefficient are experimentally determined to be 170 pptv and 0.20 Mm⁻¹ in 30 s integration time. The instrument performance has been tested and validated through side-by-side inter-comparison : time series measurements of indoor NO₂ and PM (produced from incense burning) by the IBBCEAS instrument are compared with the data obtained from a NO_x analyzer (AC-31 M) and from an optical particle counter (alphasense, OPC-N2). Good agreement has been observed.

Experimental details and preliminary results will be presented.

Acknowledgments This work is supported by the French national research agency (ANR) under the LABEX-CaPPA (ANR-10-LABX-005) and MABCaM (ANR-16-CE04-0009) contracts.

Références

[1] IPCC report (2013): <http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/>.

[2] F. J. Kelly, J. C. Fussell. Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter, *Atmos. Environ.* **60**, 504-526 (2012).

[3] B. Beckermana, M. Jerrettb, J. R. Brookd, D. K. Vermae, M. A. Araine, M. M. Finkelsteine. Correlation of nitrogen dioxide with other traffic pollutants near a major expressway, *Atmos. Environ.* **42**, 275-290 (2008).

SESSION POSTER M

Salle APPN, rez-du-jardin, Maison d'Hôtes

Mardi 29 mai, 16h30 – 18h00

M1 First absolute measurement of the photoionisation cross section of the hydroxyl free radical

Séverine Boyé-Péronne, Oliver Harper, Maud Hassenfratz, Jean-Christophe Loison, Gustavo A. Garcia, Nelson de Oliveira, Helgi R. Hrodmarsson, Steve Pratt, and Bérenger Gans

M2 Proton-induced collision dynamics on prebiotic species - role of sulfur

Marie-Christine Bacchus-Montabonel

M3 Positions et intensités pour la bande ν_3 de cinq isotopologues du germane pour les applications planétaires

Vincent Boudon, Tigran Grigorian, Florian Philopot, Cyril Richard, Fridolin Kwabia Tchana, Laurent Manceron, Athéna Rizopoulos, Jean Vander Auwera et Thérèse Encrenaz

M4 A new MS-based hyphenated method for analysis of hexuronic acid epimers and sulfate patterns in glycosaminoglycan oligosaccharides by MSⁿ coupled to infrared ion spectroscopy

Gina Renois-Predelus, Baptiste Schindler, Nassiba Bagdadi, Sihem Melizi, Loïc Barnes, Stéphane Chambert, Abdul-Rahman Allouche, Isabelle Compagnon

M5 Real-time monitoring of N₂O concentration in an oxyfuel-combustion by quantum cascade laser absorption spectroscopy

Fengjiao Shen, Joudia Akil, Christophe Poupin, Renaud Cousin, Stéphane Siffert, Eric Fertein, Weidong Chen

M6 FAIMS-MS-IR spectroscopy workflow: a multidimensional platform for the analysis of molecular isoforms

Baptiste Schindler, Agathe Depraz Depland, Gina Renois-Predelus, Gabriel Karras, Bruno Concina, Gulabi Celep, Jacques Maurelli, Vincent Loriot, Eric Constant, Richard Brédy, Christian Bordas, Franck Lépine, Isabelle Compagnon

M7 Integrating Ion Spectroscopy with Mass Spectrometry for the Structural Analysis of Carbohydrates

Baptiste Schindler, Loïc Barnes, Gina Renois Predelus, Stéphane Chambert, Abdul-Rahman Allouche, Isabelle Compagnon

M8 Calculs globaux variationnels et effets isotopiques : REIMS-TOMSK approche pour les systèmes semi-rigides et possibles extensions

Dominika Viglaska, Michael Rey, Andrei V. Nikitin et Vladimir G. Tyuterev

M9 Etude du paysage conformationnel des méthoxyphénols, précurseurs d'AOS dans l'atmosphère, par spectroscopie rotationnelle millimétrique

A. Jabri, D. Fontanari, C. Bray, A. Roucou, G. Dhont, F. Hindle, R. Bocquet, G. Mouret, A. Cuisset

M10 Un modèle basse et moyenne résolution spectrale pour la génération rapide de k-distributions corrélées pour le code de transfert radiatif MATISSE V 3.0

Laurence Croizé, Jean Pierro, Luc Labarre, Thierry Huet

M1: First absolute measurement of the photoionisation cross section of the hydroxyl free radical

Séverine Boyé-Péronne^{1*}, **Oliver Harper**¹, **Maud Hassenfratz**¹, **Jean-Christophe Loison**², **Gustavo A. Garcia**³, **Nelson de Oliveira**³, **Helgi R. Hrodmarsson**³, **Steve Pratt**⁴, and **Bérenger Gans**¹

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

2. Institut des Sciences Moléculaires, Université de Bordeaux, Talence

3. Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint Aubin

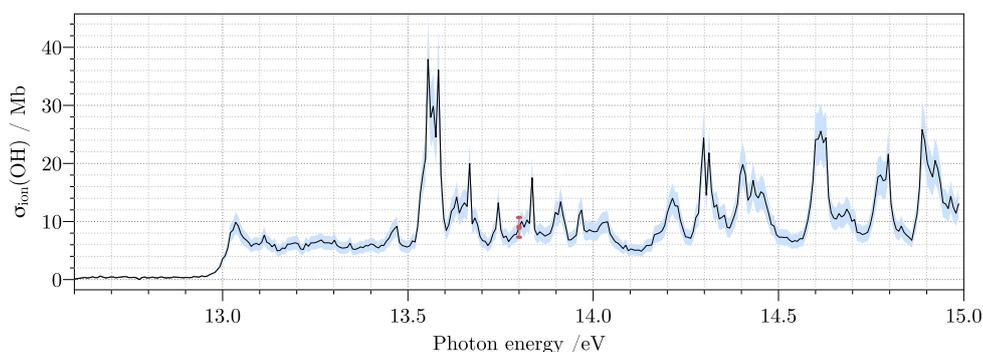
4. Argonne National Laboratory, Illinois, USA

* *severine.boyé-peronne@u-psud.fr*

Abstract

The hydroxyl radical, OH, is one of the most important free radicals in atmospheric and astrophysical chemistry. It plays a major role in atmospheric cycles, e.g. as an oxidising “detergent” on Earth [1], as well as in complex photophysical processes in a wide variety of astrophysical media (comets [2], interstellar clouds [3], etc.). It is a key actor in the water cycle since it is directly produced from H₂O photolysis [4] and participates to water production processes. The OH + H₂ → H₂O + H reaction is endothermic, thus most of the reactions involving OH at low temperature occur with O, N and C atoms and lead to O₂, NO and CO compounds rather than H₂O. On the other hand, the cationic form OH⁺ react quickly with H₂ [5], to produce efficiently H₃O⁺ and consequently H₂O through electronic dissociative recombination. The knowledge of the absolute photoionization cross section of OH radical, $\sigma_{\text{ion}}(\text{OH})$, is thus crucial to reliably describe the OH and H₂O abundances in astrophysical media. Up to now, no experimental values of this cross section were available in the literature, and only theoretical cross sections were used in the astrochemical models [6]. Carefully measured cross sections are needed to confirm the theoretical value and benchmark the OH photoionization description in the models.

We have recently performed such an absolute measurement at SOLEIL synchrotron facility on the DESIRS beamline, using a flow-tube reactor based on hydrogen-abstraction from gas-phase H₂O by atomic fluorine. The OH ion yield has been recorded from 12.6 up to 15 eV and scaled to absolute cross section values [7] thanks to an absolute study performed at 13.8 eV (red circle shown in the figure below).



Absolute photoionisation cross section of the OH radical measured in the 12.6-15 eV spectral region

References

- [1] F.J. Comes, *Angewandte Chemie International Edition* **33**, 1816 (1994).
- [2] C. Ihalawela *et al.*, *Astrophys. J.*, **741**, 89 (2011).
- [3] J.F. Corby *et al.*, *Astron. Astrophys.*, **610**, A10 (2018); A. Suutarinen *et al.*, *Astron. Astrophys.*, **531**, A121 (2011).
- [4] J.H. Fillion *et al.*, *J. Phys. Chem A*, **105**, 11414-11424 (2001).
- [5] V.G. Anicich, *JPL Publication* **2003**, 03-19 (2003).
- [6] J.A. Stephens and V. McKoy, *J. Chem. Phys.*, **88**, 1737 (1988).
- [7] O. Harper *et al.*, submitted to *J. Phys. Chem. Lett.* (2018).

M2: Proton-induced collision dynamics on prebiotic species – role of sulfur

Marie-Christine Bacchus-Montabonel^{*}

Institut Lumière Matière, UMR5306 CNRS/Université Lyon 1 – Villeurbanne

* bacchus@univ-lyon1.fr

Abstract

Among the complex organic molecules detected in space, in the interstellar medium, on meteorites or comets, special interest is devoted to the potentially exobiologic-relevant species. In the hypothesis, widely discussed, of a possible exogen origin of life, the transport of such compounds and their survival, particularly their resistance to the solar UV radiation or cosmic rays is indeed a fundamental question. Hydrogen cyanide has been detected for a long time in the interstellar medium, planetary atmospheres and even comets and appears as a feedstock molecule at the origin of life. Its easy oligomerization drives strong interest on its first polymers, cyanomethanimine and aminomalononitrile, furthermore that the E-cyanomethanimine has been detected recently in the star-forming region Sgr B2(N). We have thus undertaken recently a detailed theoretical study of the charge transfer collision dynamics induced by impact of HCN dimers and trimers with protons, which could be an important process in particular in proton-rich environments [1]. The possible role of sulfur is now investigated through the study of mercaptonitrile conformers, which present a similar skeleton than HCN dimers and could thus exhibit the specific effect of sulfur in charge transfer processes [2]. The present results are compared to previous studies on proton-induced damage on different prebiotic compounds, 2-aminooxazole and hydantoin, as well as DNA and RNA building blocks, nucleobases and sugar 2-deoxy-D-ribose moiety [3,4], in order to analyse the behaviour of these different possible precursors and extract some qualitative trends on damage of prebiotic species under spatial radiation.

The theoretical treatment has been developed through *ab-initio* quantum chemistry molecular calculations followed by a semiclassical collision dynamics. With regard to the various temperatures of astrophysical environments, the calculations have been carried out in a wide collision energy range. The conformational effect is also evidenced. The charge transfer appears more efficient for these non-cyclic species than previously observed for species with a planar ring. This might induce a highest resistance in proton-induced collisions for non-cyclic compounds, or even for the 2-deoxy-D-ribose in its furanose form (non-planar 5-membered ring) compared to nucleobases or prebiotic compounds as 2-aminooxazole or hydantoin constructed on a planar heterocycle. This may point out a possible sensitivity related to the geometry of the heterocycle. The presence of sulfur appears however to induce a weak effect. Such conclusions have anyhow to be handled with care as they consider only reactions in the gas phase as shown by calculations considering solute-solvent interactions with a controlled analysis of water clusters [5]. Further developments are in progress.

References

- [1] M.C. Bacchus-Montabonel ‘Theoretical investigation of proton collisions on prebiotic candidates: hydrogen cyanide polymers’, PCCP **19**, 19566 (2017).
- [2] M.C. Bacchus-Montabonel ‘Proton-induced collision dynamics on potential prebiotic sulfur species’, PCCP **20**, 9084 (2018).
- [3] M.C. Bacchus-Montabonel ‘Ab-initio treatment of ion-induced charge transfer dynamics of isolated 2-deoxy-D-ribose’, J. Phys. Chem. A **118**, 6326 (2014); ‘Proton-induced damage on 2-aminooxazole, a potential prebiotic compound’, J. Phys. Chem. A **119**, 728 (2015).
- [4] M.C. Bacchus-Montabonel ‘Proton-impact charge transfer on hydantoin – Prebiotic implications’, Chem. Phys. Lett **664**, 173 (2016).
- [5] M.C. Bacchus-Montabonel, F. Calvo ‘Nanohydration of uracil: emergence of three-dimensional structures and their influence on proton-induced charge transfer’, PCCP **17**, 9629 (2015).

M3: Positions et intensités pour la bande ν_3 de 5 isotopologues du germane pour les applications planétaires

Vincent BOUDON^{1*}, Tigran GRIGORIAN¹, Florian PHILOPOT¹, Cyril RICHARD¹, Fridolin KWABIA TCHANA², Laurent MANCERON^{3,4}, Athéna RIZOPOULOS⁵, Jean VANDER AUWERA⁵, et Thérèse ENCRENAZ⁶

1. Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB), UMR 6303 CNRS/Université de Bourgogne Franche-Comté, 9 Av. A. Savary, BP 47870, 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. Synchrotron SOLEIL, AILES Beamline, L'Orme des Merisiers, St-Aubin BP48, 91192 Cedex, France
4. MONARIS, UMR 8233, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, case 49, F-75252 Paris Cedex 05, France
5. Service de Chimie Quantique et Photophysique, C. P. 160/09, Université Libre de Bruxelles, 50, Avenue F. D. Roosevelt, B-1050, Bruxelles, Belgique
6. Laboratoire d'Études Spatiales et d'Instrumentation en Astrophysique (LESIA), Observatoire de Paris, CNRS, UPMC, Univ. Paris Diderot, F-92195 Meudon, France

* Vincent.Boudon@u-bourgogne.fr

Résumé

Le germane (GeH_4) est présent dans les atmosphères des planètes géantes Jupiter et Saturne. La mission en cours de la NASA, Juno, a ravivé l'intérêt pour sa spectroscopie. Sa modélisation précise est essentielle pour permettre l'identification des autres espèces troposphériques. Nous présentons ici la première analyse complète et le premier modèle des positions et intensités des raies dans la région ν_1/ν_3 de forte absorption (élongation Ge-H), autour de 2100 cm^{-1} et ce, pour les 5 isotopologues du germane présents en abondance naturelle [1]. De nouveaux spectres infrarouges ont été enregistrés. Les intensités absolues ont été extraites grâce à une procédure rigoureuse et modélisées à l'aide du formalisme tensoriel et des programmes développés à Dijon. Une base de données des raies calculées du germane, GeCaSDa, est disponible en ligne à travers le portail du *Virtual Atomic and Molecular Data Centre* (VAMDC) (<http://portal.vamdc.org>) et aussi directement via <http://vamdc.icb.cnrs.fr/PHP/gecasda.php>. GeH_4 va intégrer la base de données HITRAN en tant que molécule numéro 50.

Référence

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

M4: A new MS-based hyphenated method for analysis of hexuronic acid epimers and sulfate patterns in glycosaminoglycan oligosaccharides by MSⁿ coupled to infrared ion spectroscopy

Gina Renois-Predelus¹, Baptiste Schindler¹, Nassiba Bagdadi¹, Sihem Melizi¹, Loïc Barnes¹, Stéphane Chambert², Abdul-Rahman Allouche¹, Isabelle Compagnon^{1,3*}

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

2. Univ Lyon, INSA-Lyon, CNRS, Université Lyon 1, CPE Lyon, ICBMS, UMR 5246, Bâtiment Jules Verne, 20 avenue Albert Einstein, F-69621 Villeurbanne, France

3. 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 tested for the analysis of the hexuronic fragments composing the hyaluronic acid tetrasaccharide[1] and the sulfated GalNAc fragments present in the chondroitin sulfate disaccharides (see Fig.1) and dermatan sulfate tetrasaccharide[2]. 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.

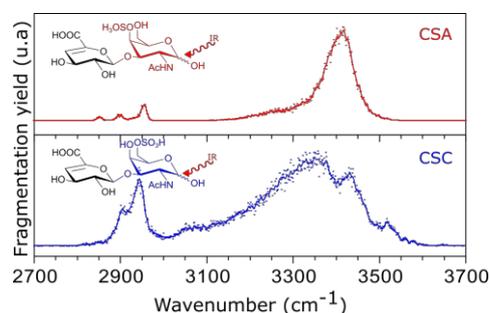


Fig.1: Sulfated GalNAc fragments composing the chondroitin sulfate disaccharides

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).

Références

1. Schindler, B., Renois-Predelus, G., Bagdadi, N., Melizi, S., Barnes, L., Chambert, S., Allouche, A.-R., Compagnon, I.: MS/IR, a new MS-based hyphenated method for analysis of hexuronic acid epimers in glycosaminoglycans. *Glycoconj. J.* 34, 421–425 (2017). doi :10.1007/s10719-016-9741-8
2. Renois-Predelus, G., Schindler, B., Compagnon, I. : Analysis of sulfate patterns in glycosaminoglycan oligosaccharides by MSⁿ coupled to Infrared ion spectroscopy: the case of GalNAc4S and GalNAc6S. doi: 10.1007/s13361-018-1955-5 ASMS-D-17-00365.1 (publication in progress)

M5: Real-time monitoring of N₂O concentration in an oxyfuel-combustion by quantum cascade laser absorption spectroscopy

Fengjiao SHEN¹, Joudia AKIL², Christophe POUPIN², Renaud COUSIN², Stéphane SIFFERT², Eric FERTEIN¹, Weidong CHEN¹

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

2. Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant, Université du Littoral Côte d'Opale Dunkerque, France,

* chen@univ-littoral.fr

Abstract

In the context of climate change mitigation, reuse of carbon dioxide (CO₂) represents an alternative with important applications in chemical industry and power generation [1]. Oxyfuel-combustion is a promising method enabling to obtain a rich CO₂ stream (80%). Depending upon the reaction conditions, nitrous oxide (N₂O) may be a by-product from the reaction of nitric oxide (NO) with carbon monoxide (CO) in the Oxyfuel-combustion. Whereas N₂O, with a global warming potential of 300 times greater than CO₂, is the third most important of the greenhouse gases after CO₂ and methane (CH₄) and it is therefore necessary to real-time monitor the N₂O production in the oxyfuel-combustion process in order to optimize the chemical reaction conditions which allows us to minimize the N₂O production.

An optical sensor based on a room-temperature continuous-wave (CW) external cavity quantum cascade laser (EC-QCL) [2] was developed for real-time monitoring of the N₂O production during the whole oxyfuel-combustion process. A well-isolated absorption line of the ν_1 fundamental vibrational band of N₂O located at 1261.0598 cm⁻¹ was selected for sensitive and selective measurement of N₂O concentration by direct absorption in a modified-Herriot multi-pass cell with an effective path-length of 50 m. A detection limit of 10.8 ppbv in 12 s averaging time was achieved with a relative uncertainty of 1.1 %. Productions of N₂O through catalytic reduction of NO by CO over Pt/SiO₂ catalyst under different temperatures were experimentally investigated. Production of high N₂O concentration of up to ~ 6.1 ppmv at 190 °C has been observed and analyzed. The optimal catalytic reaction conditions were found for zero N₂O production at a temperature higher than 350 °C.

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.

Références

- [1] D.Y.C. Leung, G. Caramanna, and M. M. Maroto-Valer, "An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **39**, 426–443 (2014).
- [2] F. Shen, J. Akil, C. Poupin, R. Cousin, S. Siffert, E. Fertein, and W. Chen, "Real-time monitoring of N₂O production in a chemical oxyfuel-combustion by quantum cascade laser absorption spectroscopy", in preparation (2018)

M6: FAIMS-MS-IR spectroscopy workflow: a multidimensional platform for the analysis of molecular isoforms

Baptiste Schindler^{1*}, Agathe Depraz Depland¹, Gina Renois-Predelus¹, Gabriel Karras¹, Bruno Concina¹, Gulabi Celep¹, Jacques Maurelli¹, Vincent Loriot¹, Eric Constant¹, Richard Bredy¹, Christian Bordas¹, Franck Lépine¹, Isabelle Compagnon^{1,2}

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

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

*baptiste.schindler@univ-lyon1.fr

Abstract

An original workflow allowing inline FAIMS separation, electrospray ionization, mass analysis and ion spectroscopy (IRMPD: InfraRed Multiple Photon Dissociation) is presented for multidimensional molecular analysis. This new instrument consists of an ultraFAIMS (Owlstone) device interfaced to a linear ion trap (LTQ XL Thermo Scientific) which was modified for IRMPD spectroscopy. Two modes of operation are demonstrated on an isomeric mixture of paracetamol and 2-phenylglycine. In the first mode a FAIMS (high-Field Asymmetric waveform Ion Mobility Spectrometry) separation of the isomers is performed with a static compensation field for mass- and isomer- selective ion spectroscopy. In the second mode, the compensation field is scanned while the ions are irradiated at a fixed wavenumber. The advantages of this workflow as compared to traditional FAIMS-MS and IRMPD spectroscopy are described. The potential of the two modes for molecular spectroscopy and analytical applications, in particular the new “omics” are discussed.

Références

[1] Schindler, B., Depraz Depland, A., et al. (2017). FAIMS-MS-IR spectroscopy workflow: a multidimensional platform for the analysis of molecular isoforms. *International Journal for Ion Mobility Spectrometry* 20, 119–124.

M7: Integrating Ion Spectroscopy with Mass Spectrometry for the Structural Analysis of Carbohydrates

Baptiste Schindler^{1*}, Loïc Barnes¹, Gina Renois Predelus¹, Stéphane Chambert², Abdul-Rahman Allouche¹, Isabelle Compagnon^{1,3}

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

² Univ Lyon, INSA-Lyon, CNRS, Université Lyon 1, CPE Lyon, ICBMS, UMR 5246, Batiment Jules Verne, 20 avenue Albert Einstein, F-69621 Villeurbanne, France

³ Institut Universitaire de France IUF, 103 Blvd St Michel, 75005 Paris, France

* baptiste.schindler@univ-lyon1.fr

Abstract

Sequencing techniques have been established for proteins and DNA and have revolutionized modern biology but routine techniques do not exist for glycans. In particular, top down analysis of glycans by mass spectrometry is often ambiguous due to the presence of various isomerisms. This lack of structural tools is identified as a crucial bottleneck, limiting the full development of glycosciences.

Our instrument combines Mass Spectrometry and Vibrational Spectroscopy (InfraRed Multiple Photon Dissociation) in the 3 μm spectral range. It offers the structural resolution of spectroscopic techniques for mass-selected ions and operates at typical MS conditions, i.e. it requires significantly less sample than traditional spectroscopy.

First, we have shown that the IR signature in the 3 μm range obtained with our instrument is a powerful metric to resolve simultaneously all isomerisms: the nature of the monosaccharide content, the regiochemistry of the glycosidic bond, the anomer stereochemistry (α or β), the structure of the monomeric ring (pyranose or furanose), and the position of modifications such as sulfation or acetylation. Then the conservation of the molecular structure of a precursor ion within MS fragments has been revealed on disaccharides, opening the way to top-down, de novo MS analysis.[1] Following this demonstration, we have established a set of carbohydrate sequencing rules using a combination of Mass Spectrometry and IRMPD Spectroscopy. Finally, we have applied our approach to the determination of the sequence of various classes of saccharides.[2]

Without chemical derivatization of the glycan and with a minimal database of monosaccharide standards, the monosaccharide content and the stereochemistry of any oligosaccharide can be retrieved using our hybrid analytical approach based on MS-sequencing strategies and the structural resolution of carbohydrate isomerisms by IRMPD spectroscopy.

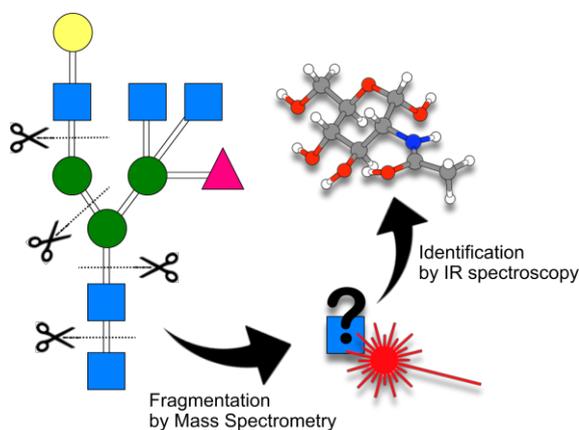


Figure. Concept of top-down analysis of glycans using IR spectroscopy integrated into mass spectrometry

Références

[1] B. Schindler, L. Barnes, G. Renois, C. Gray, S. Chambert, S. Fort, S. Flitsch, C. Loison, A.-R. Allouche, I. Compagnon, Anomeric memory of the glycosidic bond upon fragmentation and its consequences for carbohydrate sequencing. *Nature Communications* **2017**, 8 (1), 973.

[2] B. Schindler, G. Renois-Predelus, N. Bagdadi, S. Melizi, L. Barnes, S. Chambert, A.-R. Allouche, I. Compagnon, MS/IR, a new MS-based hyphenated method for analysis of hexuronic acid epimers in glycosaminoglycans. *Glycoconj J* **2017**, 34 (3), 421.

M8: Calculs globaux variationnels et effets isotopiques : REIMS-TOMSK approche pour les systèmes semi-rigides et possibles extensions

Dominika Viglaska^{1*}, Michael Rey,¹ Andrei V. Nikitin^{1,2} et Vladimir G. Tyuterev¹

¹ Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique, UMR CNRS 6089, Université de Reims Champagne Ardenne, Moulin de la Housse, BP 1039-51687 REIMS Cedex 2, France :* dominika.viglaska@univ-reims.fr

² Laboratory of Theoretical Spectroscopy, Institute of Atmospheric Optics, SB RAS, 634055 Tomsk, Russia

Les substitutions isotopiques telles que H→D, où bien $^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$ sont souvent accompagnées d'une brisure de symétrie moléculaire. Cet effet est directement visible dans un spectre et nécessite le développement d'un modèle théorique adapté [1] pour pouvoir le modéliser correctement. Nous allons présenter les résultats concernant les transformations isotopiques nécessaires au passage $C_{3v} \rightarrow C_s$ ($\text{PH}_3 \rightarrow \text{PH}_2\text{D}/\text{PHD}_2$) et $D_{2h} \rightarrow C_{2v}/C_{2h}/C_s$ ($^{12}\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow ^x\text{C}_n\text{H}_m\text{D}_p$) [2] dans le cadre du formalisme des coordonnées normales. Les prédictions théoriques de spectres IR seront obtenues par des calculs globaux variationnels *via* l'Hamiltonien de Watson-Eckart construit après diverses transformations. Comme point de départ, nous utiliserons des surfaces *ab initio* d'énergie potentielle et de moment dipolaire initialement construites pour l'isotopologue principal à partir de coordonnées symétrisées (internes et normales) [3,4]. Cette approche, dite globale, permet de propager l'information de l'isotopologue principal (molécule « mère ») vers une espèce isotopique moins connue expérimentalement.

Une extension de notre approche théorique, basée sur l'utilisation de la symétrie et les transformations algébriques, vers des systèmes plus complexes (molécules non rigides) sera également discutée. Pour ce type de molécules présentant un ou plusieurs mouvements de large amplitude, les modèles théoriques « semi-rigides » ne sont plus valables. Nous nous baserons ainsi sur le formalisme introduit par Hougen, Bunker et Johns [5] qui consiste à séparer le (ou les) mouvements de large amplitude (traité comme une rotation) du reste des vibrations de faible amplitude (traités par les coordonnées normales). Afin de réutiliser au maximum tous nos outils développés pour les molécules semi-rigides, nous avons choisi une formulation totalement analytique/algébrique du problème, contrairement à ce qu'il se fait habituellement dans la littérature (traitement de la coordonnée non-rigide sur une grille numérique).

Références

- [1] M. Rey et al, *J. Phys. Chem. A* **119**, 2015; *J. Chem. Phys.* **141**, 044316(2014)
- [2] D.Viglaska, M.Rey, A.V. Nikitin, V. Tyuterev, to be submitted; D.Viglaska et al., in preparation.
- [3] A.Nikitin et al, *J. Chem. Phys.* **131**, 244312 (2009); *Chem. Phys. Letters* **565**, 5 (2013)
- [4] T.Delahaye, A.Nikitin et al, *J. Chem.Phys.* **141**, 104301 (2014); *Chem. Phys. Letters* 639, (2015)
- [5] Hougen et al, *J. Mol. Spec.* **34**, 1970

M9: Etude du paysage conformationnel des méthoxyphénols, précurseurs d'AOS dans l'atmosphère, par spectroscopie rotationnelle millimétrique

A. JABRI¹, D. Fontanari¹, C. Bray¹, A. Roucou¹, G. Dhont¹, F. Hindle¹, R. Bocquet¹, G. Mouret¹, A. Cuisset¹

¹ *Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère, LPCA, CNRS EA-4493, Université du Littoral Côte d'Opale, 59140 Dunkerque, France*

* *Atef.Jabri@univ-littoral.fr*

Abstract

Les méthoxyphénols (MP) sont des composés organiques semi-volatiles émis en abondance pendant les épisodes des feux de biomasse. Ils résultent de la pyrolyse de la lignine et leur oxydation en atmosphère contribue à la formation des **Aérosols Organiques Secondaires (AOS)**. La surveillance de ces traceurs des feux de biomasse en phase gazeuse requiert une étude spectroscopique complète à haute résolution en vue d'établir des listes de raies (positions, intensités, sections-efficaces,...) permettant une meilleure exploitation des données satellitaires.

L'étude conformationnelle des différents isomères des MP (2-MP, 3-MP et 4-MP) est effectuée. Les résultats de l'analyse des spectres de rotation dans le domaine millimétrique 70-330 GHz sont présentés.

Une combinaison entre les calculs théoriques de chimie quantique et la spectroscopie millimétrique expérimentale à haute résolution a été nécessaire afin d'établir un paysage conformationnel complet.

Acknowledgments A. JABRI thanks Labex CaPPA and GdR specmo for financial supports.

M10: Un modèle basse et moyenne résolution spectrale pour la génération rapide de k-distributions corrélées pour le code de transfert radiatif MATISSE V 3.0

Laurence Croizé¹, Jean Pierre², Luc Labarre¹, Thierry Huet³

1. ONERA/DOTA, BP 80100, chemin de la Hunière, FR-91123 Palaiseau

2. ONERA/DOTA, BA 701 FR-13661, Salon cedex Air

3. ONERA/DOTA, BP 74025, 2 avenue Edouard Belin, FR-31055 Toulouse cedex 4

Laurence.croize@onera.fr

Abstract

MATISSE, dont l'acronyme signifie Modélisation Avancée de la Terre pour l'Environnement et la Simulation de Scènes », est développé par l'ONERA depuis le milieu des années 1990. La fonctionnalité principale du code consiste à calculer des images spectrales ou intégrées de rayonnement de fonds naturels. Les milieux naturels comprennent l'atmosphère, les nuages de basse et haute altitude, la mer et la terre. Il permet également le calcul de la transmission ou de la luminance le long d'une ligne de visée. La région spectrale accessible dans MATISSE s'étend de 700 à 25 000 cm^{-1} (c'est-à-dire de 0,4 à 14 μm).

La version MATISSE v2.0 était fondée sur un modèle en k-distributions corrélées. Cette méthode est très précise mais la génération des k-distributions est chronophage et doit être effectuée en amont du calcul pour chaque nouvelle description atmosphérique à chaque résolution spectrale. En réponse au besoin croissant de codes de transfert radiatif rapides, la nouvelle version de MATISSE v3.0 inclut un modèle de transfert radiatif rapide à basse et moyenne résolution spectrale. L'objectif de ces travaux était tout d'abord de développer une méthode pour la génération stochastique de k-distributions. Ensuite, cette méthode a été couplée à un modèle à large bande CK (WBCK) pour l'accélération du calcul du transfert radiatif à une résolution spectrale supérieure à 25 cm^{-1} .

Le modèle permet de calculer à la fois la transmission et la luminance (spectrale et intégrée) dans un domaine spectral compris dans la gamme de 700 à 25000 cm^{-1} pour un mélange atmosphérique gazeux atmosphérique. Il permet d'effectuer des calculs avec une résolution spectrale de 1 cm^{-1} à plusieurs milliers de cm^{-1} . Les résultats sont globalement satisfaisants et il existe un bon accord entre les calculs de transmission utilisant un modèle raie par raie et les calculs basés sur la génération stochastique de k-distributions, le modèle MATISSE V2 CK et MATISSE V3 WBCK.

Acknowledgments

Nous remercions la DGA pour le financement de ces travaux.

Références

- [1] D. R. Marsh, M. J. Mills, D. E. Kinnison, J.-F. Lamarque, N. Calvo, et L. M. Polvani, « Climate Change from 1850 to 2005 Simulated in CESM1(WACCM) », *J. Clim.*, vol. 26, n° 19, p. 7372-7391, mai 2013.
- [2] F. J. Gordillo-Vázquez, « Air plasma kinetics under the influence of sprites », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 41, n° 23, p. 234016, 2008.
- [3] F. C. Parra-Rojas, A. Luque, et F. J. Gordillo-Vázquez, « Chemical and thermal impacts of sprite streamers in the Earth's mesosphere », *J. Geophys. Res. Space Phys.*, vol. 120, n° 10, p. 8899-8933, oct. 2015.
- [4] S. Pancheshnyi, B. Eismann, G. Hagelaar, et L. C. Pitchford, « ZDPLASKIN : a new tool for plasma chemical simulations », présenté à The eleventh International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry (HaKone XI), Oléron Island, France, 2008.
- [5] S. Clough *et al.*, « Atmospheric radiative transfer modeling: A summary of the AER codes », *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 91, n° 2, p. 233-244, 2005.

Liste de Participants, JSM Lyon 2018

Prénom	Nom	adresse électronique	Etablissement d'appartenance
Abdul-Rahman	Allouche	abdul-rahman.allouche '@' univ-lyon1.fr	Université Lyon 1
Badr	Amyay	Badr.Amyay '@' u-bourgogne.fr	Université de Bourgogne Franche comté
Marie-Christine	Bacchus	bacchus '@' univ-lyon1.fr	CNRS - Université Lyon 1
Sophie	Bauduin	sbauduin '@' ulb.ac.be	Université Libre de Bruxelles (BE)
Yacine	Belkhadja	yacine.belkhadja '@' upmc.fr	Sorbonne Universités
Christian	Bordas	christian.bordas '@' univ-lyon1.fr	CNRS - Université Lyon 1
Vincent	Boudon	Vincent.Boudon '@' u-bourgogne.fr	CNRS- Université de Bourgogne Franche Comté
Séverine	Boyé-Péronne	severine.boyé-peronne '@' u-psud.fr	CNRS - Université Paris-Sud & Université Paris-Saclay
Richard	Brédy	richard.bredy '@' univ-lyon1.fr	Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS
Patrice	Cacciani	Patrice.cacciani '@' univ-lille.fr	CNRS Université Lille
Alain	Campargue	alain.campargue '@' univ-grenoble-alpes.fr	Université Grenoble Alpes
Weidong	Chen	chen '@' univ-littoral.fr	université du Littoral Côte d'Opale
Isabelle	Compagnon	isabelle.compagnon '@' univ-lyon1.fr	Université Claude Bernard Lyon 1
Bruno	Concina	bruno.concina '@' univ-lyon1.fr	Université Claude Bernard Lyon 1
Eric	Constant	eric.constant '@' univ-lyon1.fr	Université Lyon 1 - CNRS
Laurence	Croizé	laurence.croize '@' onera.fr	ONERA
Patrick	Crozet	patrick.crozet '@' univ-lyon1.fr	Université Lyon 1 - CNRS
Cyril	Richard	cyril.richard '@' u-bourgogne.fr	Université de Bourgogne Franche Comté
Tran	Dang-Bao-An	dangbaoan.tran '@' univ-paris13.fr	Université Paris 13
Agathe	Depraz	agathe.depraz-depland '@' etu.univ-lyon1.fr	Université Claude Bernard Lyon 1
Rémi	Dupuy	remi.dupuy '@' obspm.fr	Sorbonne Universités
Cécile	Favre	cfavre '@' arcetri.astro.it	Osservatorio Astrofisico di Arcetri (IT)
Géraldine	Féraud	geraldine.feraud '@' upmc.fr	Sorbonne Universités
Sandrine	Galtier	sandrine.galtier '@' univ-lyon1.fr	Université Lyon 1
Bérenger	Gans	berenger.gans '@' u-psud.fr	CNRS - Université Paris-Sud
Gustavo	Garcia	gustavo.garcia '@' synchrotron-soleil.fr	Synchrotron SOLEIL
Mélanie	Ghysels-Dubois	melanie.ghysels-dubois '@' univ-reims.fr	CNRS-Université de Reims Champagne Ardenne
Bradley	Guislain	bradley.guislain '@' unbc.ca	University of New Brunswick (CA)
Ryan	Harvey	rharvey1 '@' unbc.ca	University of New Brunswick (CA)
Brian	Hays	brian.hays '@' univ-rennes1.fr	Université de Rennes 1
Harker	Heather	heather.harker '@' univ-lyon1.fr	Université de Lyon 1
Atef	Jabri	atef.jabri '@' univ-littoral.fr	Université du Littoral Côte d'Opale
David	Jacquemart	david.jacquemart '@' upmc.fr	Sorbonne Universités
Samir	Kassi	samir.kassi '@' univ-grenoble-alpes.fr	Université Grenoble Alpes
Isabelle	Kleiner	isabelle.kleiner '@' lisa.u-pec.fr	CNRS - Université Paris Est Créteil
Clément	Lauzin	clement.lauzin '@' uclouvain.be	Université catholique de Louvain (BE)
Panayotis	Lavvas	panayotis.lavvas '@' univ-reims.fr	CNRS-Université de Reims Champagne Ardenne
Muriel	Lepère	muriel.lepere '@' unamur.be	Université de Namur (BE)
Franck	Lepine	franck.lepine '@' univ-lyon1.fr	Université Lyon 1 - CNRS
Vincent	Loriot	vincent.loriot '@' univ-lyon1.fr	Université de Lyon 1
laurent	Margules	laurent.margules '@' univ-lille1.fr	Université de Lille - CNRS - UMR 8523
Gerin	Max	gerin.maxj '@' gmail.com	Université Lyon 1
Didier	Mondelain	didier.mondelain '@' univ-grenoble-alpes.fr	CNRS-Université Grenoble Alpes
Jérôme	Morville	jerome.morville '@' univ-lyon1.fr	Université Claude Bernard Lyon1
Roman	Motiyenko	roman.motienko '@' univ-lille1.fr	Université de Lille
Halima	Mouhib	halima.mouhib '@' u-pem.fr	Université Paris Est Marne la Vallée
Tong	Nguyen-Ba	tong-nguyen.ba '@' univ-littoral.fr	Université du Littoral Côte d'Opale
Agnes	Perrin	agnes.perrin '@' lmd.polytechnique.fr	Ecole Polytechnique
Olivier	Pirali	olivier.pirali '@' synchrotron-soleil.fr	CNRS & Université Paris-Sud
Gina	Predelus Renois	gina.renois '@' univ-lyon1.fr	Université Lyon1
Patrick	Rairoux	patrick.rairoux '@' univ-lyon1.fr	Université Lyon1
Daniele	Romanini	daniel.romanini '@' univ-grenoble-alpes.fr	CNRS-Université Grenoble Alpes
Amanda	Ross	amanda.ross '@' univ-lyon1.fr	CNRS - Université Lyon 1
Lucile	Rutkowski	lucile.rutkowski '@' umu.se	Politecnico di Milano (IT)

Prénom	Nom	adresse électronique	Etablissement d'appartenance
Baptiste	Schindler	baptiste.schindler '@' univ-lyon1.fr	Université Lyon1
Fengjiao	Shen	349073164 '@' qq.com	Université du Littoral - Côte d'Opale
Yao	Té	yao-veng.te '@' upmc.fr	Sorbonne Universités
Dennis	Tokaryk	dtokaryk '@' unb.ca	University of New Brunswick (CA)
Duc Dung	Tran	duc-dung.tran '@' lmd.jussieu.fr	CNRS - Sorbonne Universités
Ha	Tran	ha.tran '@' lmd.jussieu.fr	CNRS - Sorbonne Universités
Dominika	Viglaska	dominika.viglaska '@' univ-reims.fr	Université de Reims Champagne Ardenne
Gaoxuan	Wang	gaoxuanwang '@' gmail.com	Université du Littoral-Côte-d'Opale
Olena	Zakharenko	zakharenko '@' ph1.uni-koeln.de	Universität zu Köln (DE)

Programme JSM-Lyon2018, Sessions Plénières

28-mai

	Abstract, Page
13:00 Accueil - Remise de badges, pochettes, tickets repas, (Hall de la Bibliothèque)	
13:50 Message de Bienvenue - Isabelle Kleiner, Présidente de JSM	
14:05 SESSION 1, Chair <i>Ha Tran</i> Des études spectroscopiques de laboratoire dans l'infrarouge vers les applications atmosphériques. Molécules d'intérêt troposphérique ou stratosphérique de l'atmosphère terrestre	2
Agnès Perrin Spectroscopie microonde et infrarouge des molécules atmosphériques et astrophysique	3
14:45 Atef Jabri Etude des profils moléculaires à basse température du multiplet R(6) (bande $2\nu_3$) de CH_4 par FS-CRDS, pour la mission MERLIN	4
15:05 Mélanie Ghysels Spectroscopie d'Absorption par Similitude Optique (OSAS) pour la détection à distance de gaz traces : cas du CH_4	5
15:25 Sandrine Galtier Mesures d'intensités d'ozone à 5 et 10 μm - David Jacquemart	6
16:05 Pause café	
16:35 Présentations 'venez voir le poster' (Y. Belkhdja, V. Lorient)	
16:45 Spectroscopie VUV à DESIRS : des petits radicaux aux nanoparticules Gustavo Garcia	7
17:20 Spectromètres à transformée de Fourier Clément Lauzin	8
17:40 Présentations 'venez voir le poster' (R. Dupuy, M. Hervé, G. Wang)	
18:00 - 19:30 Cocktail & POSTERS, salle APPN, Maison d'Hôtes.	

29-mai

09:10 SESSION 2 - Chair <i>Vincent Boudon</i> Spectroscopie de molécules d'intérêt astrophysique	10
09:15 Roman Motiyenko Modélisation globale haute résolution de spectres de méthane, et applications	11
09:50 Badr Amyay Couplage observations / spectroscopie pour la recherche de molécules organiques complexes (iCOMs) et de leurs isotopologues dans les régions de formation d'étoiles	12
10:10 Cécile Favre Chirped pulse Fourier transform microwave spectroscopy on nitriles relevant to Titan's atmosphere	14
10:30 Brian Hays Pause café	
11:20 Présentations 'venez voir le poster' (D. Viglaska, M-C Bacchus, G. Predelus)	
11:45 Comparative Planetology: Photochemical aerosols in planetary atmospheres Panayotis Lavvas	15
12:20 Surveillance de la pollution de l'air par les observations spatiales infrarouges de l'instrument IASI Sophie Bauduin	16
12:40 Spectroscopie des isotopologues de l'ammoniac NH_2D , ND_2H , ND_3 Patrice Cacciani	17
13:00 Déjeuner	

29-mai

14:15	SESSION 3 Chair <i>Séverine Boyé-Peronne</i>	
	Spectroscopie IR lointain d'espèces réactives produites par différentes sources à décharges sur la ligne	
14:20	AILES de SOLEIL	18
	Olivier Pirali	
14:55	Spectroscopie de photoionisation d'espèces radicalaires	19
	Bérenger Gans	
15:15	Détection du radical OH par Spectroscopie de Rotation de Faraday	20
	Tong-Nguyen Ba	
15:35	Pause café	
16:05 - 18:00	POSTERS : salle APPN , Maison d'Hôtes	
19:30 - 22:00	Repas - Le 33 Cité, au cœur de la Cité Internationale de Lyon, le long du Parc de la Tête d Or	

30-mai

09:25	SESSION 4 Chair <i>Samir Kassi</i>	
	Base de données spectroscopiques pour le portail VAMDC	22
09:30	Cyril Richard	
	Platform IRoGlyph: Custom analytical solutions for detection of molecular isoforms and carbohydrate sequencing	23
09:40	Baptiste Schindler	
	Détection depuis le sol de polluants atmosphériques : réseaux FTIR TCCON & NDACC-IRWG	24
09:55	Yao Té	
	Nouveaux concepts d'imagerie hyperspectrale pour l'observation de l'atmosphère terrestre : instruments, modèles et applications	25
10:15	Laurence Croizé	
	Photodésorption de glaces de formaldéhyde	27
10:35	Géraldine Féraud	
10:55	pause café	
	Caractérisation Structurale de carbohydrates	28
11:25	Isabelle Compagnon	
	Avancements de l'analyse des spectres rotationnels des espèces isotopiques du méthyl mercaptan.	29
12:00	Elena Zakharenko	
	Molécules Odorantes - spectroscopie et calculs / mercaptans du cassis	30
12:20	Halima Mouhib	
	Spectroscopie de NCNCS - spectres du Canadian Light Source	31
12:40	Dennis Tokaryk	
13:00	Déjeuner	
14:15	SESSION 5 - Chair <i>Amanda Ross</i>	
	Spectroscopie Cavity Ringdown de précision : profils de raie, 'Lamb dips' et plus encore	32
14:20	Samir Kassi	
	Spectroscopie moléculaire de précision dans le moyen IR avec un QCL sub-Hz stabilisé sur un peigne optique et calibré sur le standard primaire de fréquence	33
14:55	Dang Bao An Tran	
	Détection de H ₂ O et OH dans une flamme à pression atmosphérique par spectroscopie à peigne de fréquence dans le proche infrarouge	34
15:15	Lucile Rutkowski	
15:35	Clôture	

LISTE de communications par affiche

Lundi 28 mai, 18h-19h30, <i>Session L</i>	Abstract, Page
<i>L1 Spectroscopie OSAS appliquée à la détection à distance du méthane</i> Sandrine Galtier, Christophe Anselmo, Jean-Yves Welschinger et Patrick Rairoux	36
<i>L2 Spectroscopie laser rovibrationnelle en jet supersonique du complexe de van der Waals NH₃-Ar dans la région spectrale du mode d'inversion de NH₃.</i> Yacine Belkhodja , Pierre Asselin, Atef Jabri , Alexey Potapov , Jérôme Loreau et Ad van der Avoird	37
<i>L3 Desorption of neutrals, cations and anions induced by core-excitation of water ice</i> R. Dupuy, M. Bertin, G. Féraud, M. Hassenfratz, X. Michaut, T. Putaud, L. Philippe, P. Jeseck, M. Angelucci, R. Cimino, V Baglin, C. Romanzin and J-H. Fillion	38
<i>L4 Counter cation-dependent action spectroscopy of IR-797 and IR-806 cyanine dyes</i> Marius Hervé, Richard Brédy, Gabriel Karras, Abdul-Rahman Allouche , Bruno Concina , Franck Lépine et Isabelle Compagnon	39
<i>L5 Photoionisation des états X et A de N₂ à l'échelle attoseconde</i> Vincent Lorient, Alexandre Marciniak, Gabriel Karras, Marius Hervé, Eric Constant et Franck Lépine	40
<i>L6 Combined analysis of bands in the 1st positive system of N₂ (9500 - 15500 cm⁻¹)</i> A.J. Ross, P. Crozet, J. Morville, C.M. Western and D.W. Tokaryk	41
<i>L7 HALEISIS : une expérience pour mesurer l'impact des phénomènes lumineux transitoires sur la chimie vibrationnelle locale par imagerie hyperspectrale infrarouge embarquée sur un ballon stratosphérique</i> Frédéric Romand, Laurence Croizé et Sébastien Payan	42
<i>L8 Simultaneous measurement of NO₂ and particulate matter (PM) by incoherent broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy (IBBCEAS)</i> Gaoxuan Wang, Lingshuo Meng, Benjamin Hanoune, Suzanne Crumeyrolle, Eric Fertein, Thomas Fagniez, Cécile Coeur, Weidong Chen	44

LISTE de communications par affiche

Mardi 29 mai, 16h-18h, Session M

Abstract,
Page

- M1 First absolute measurement of the photoionisation cross section of the hydroxyl free radical** 46
Séverine Boyé-Péronne, Oliver Harper, Maud Hassenfratz, Jean-Christophe Loison, Gustavo A. Garcia, Nelson de Oliveira, Helgi R. Hrodmarsson, Steve Pratt, and Bérenger Gans
- M2 Proton-induced collision dynamics on prebiotic species - role of sulfur** 47
Marie-Christine Bacchus-Montabonel
- M3 Positions et intensités pour la bande ν_3 de cinq isotopologues du germane pour les applications planétaires** 48
Vincent Boudon, Tigran Grigorian, Florian Philopot, Cyril Richard, Fridolin Kwabia Tchana, Laurent Manceron, Athéna Rizopoulos, Jean Vander Auwera et Thérèse Encrenaz
- M4 A new MS-based hyphenated method for analysis of hexuronic acid epimers and sulfate patterns in glycosaminoglycan oligosaccharides by MSⁿ coupled to infrared ion spectroscopy** 49
Gina Renois-Predelus, Baptiste Schindler, Nassiba Bagdadi, Sihem Melizi, Loïc Barnes, Stéphane Chambert, Abdul-Rahman Allouche, Isabelle Compagnon
- M5 Real-time monitoring of N₂O concentration in an oxyfuel-combustion by quantum cascade laser absorption spectroscopy** 50
Fengjiao Shen, Joudia Akil, Christophe Poupin, Renaud Cousin, Stéphane Siffert, Eric Fertein, Weidong Chen
- M6 FAIMS-MS-IR spectroscopy workflow: a multidimensional platform for the analysis of molecular isoforms** 51
Baptiste Schindler, Agathe Depraz Depland, Gina Renois-Predelus, Gabriel Karras, Bruno Concina, Gulabi Celep, Jacques Maurelli, Vincent Lorient, Eric Constant, Richard Brédy, Christian Bordas, Franck Lépine, Isabelle Compagnon
- M7 Integrating Ion Spectroscopy with Mass Spectrometry for the Structural Analysis of Carbohydrates** 52
Baptiste Schindler, Loïc Barnes, Gina Renois Predelus, Stéphane Chambert, Abdul-Rahman Allouche, Isabelle Compagnon
- M8 Calculs globaux variationnels et effets isotopiques : REIMS-TOMSK approche pour les systèmes semi-rigides et possibles extensions** 53
Dominika Viglaska, Michael Rey, Andrei V. Nikitin et Vladimir G. Tyuterev
- M9 Etude du paysage conformationnel des méthoxyphénols, précurseurs d'AOS dans l'atmosphère, par spectroscopie rotationnelle millimétrique** 54
A. Jabri, D. Fontanari, C. Bray, A. Roucou, G. Dhont, F. Hindle, R. Bocquet, G. Mouret, A. Cuisset
- M10 Un modèle basse et moyenne résolution spectrale pour la génération rapide de k-distributions corrélées pour le code de transfert radiatif MATISSE V 3.0** 55
Laurence Croizé, Jean Pierro, Luc Labarre, Thierry Huet