



HAL
open science

Dynamique interne des complexes de van der Waals sondée par spectroscopie infrarouge haute résolution en jet supersonique

Yacine Belkhodja

► **To cite this version:**

Yacine Belkhodja. Dynamique interne des complexes de van der Waals sondée par spectroscopie infrarouge haute résolution en jet supersonique. Chimie théorique et/ou physique. Sorbonne Université, 2020. Français. NNT : 2020SORUS269 . tel-03371310

HAL Id: tel-03371310

<https://theses.hal.science/tel-03371310>

Submitted on 8 Oct 2021

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

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

Sorbonne Université

*Ecole doctorale de Chimie Physique et chimie analytique de Paris Centre (ED 388)
de la **MO**lécule aux **NA**no-objets : **R**éactivité, **I**nteractions et **S**pectroscopies (**MONARIS**)
Caractérisations, **I**nteractions et **R**éactivités : **S**pectroscopie moléculaire*

Dynamique interne des complexes de van der Waals sondée par spectroscopie infrarouge haute résolution en jet supersonique

Par Yacine BELKHODJA

Thèse de doctorat de Chimie-Physique

Dirigée par Pierre ASSELIN

Présentée et soutenue publiquement le 02/10/2020

Devant un jury composé de :

M. MONS Michel (Directeur de recherche CEA)	Rapporteur
M. LAUZIN Clément (Professeur, Université Catholique de Louvain)	Rapporteur
M. CARNIATO Stéphane (Professeur, Sorbonne Université)	Examinateur
Mme. ZEHNACKER-RENTIEN Anne (Directrice de recherche CNRS)	Examinatrice
Mme. NGUYEN Lam (Maître de conférences, Université Paris-Est Créteil)	Examinatrice
M. LOREAU Jérôme (Maître de conférences, Katholieke Universiteit Leuven)	Examinateur
M. ASSELIN Pierre (Chargé de recherche CNRS)	Directeur de thèse

Remerciements

Je souhaite remercier mon directeur de thèse Pierre ASSELIN pour l'encadrement et la confiance qu'il m'a accordé tout au long de ma thèse. Je remercie Christophe PETIT pour son accueil au sein du laboratoire MONARIS. Je remercie tous les membres du laboratoire MONARIS pour leur bonne humeur, leurs conseils et leur soutien pendant ces trois années de thèse. Je remercie tout particulièrement Yann BERGER pour son implication quotidienne dans mes travaux, sa disponibilité et son enthousiasme à toute épreuve.

Je remercie le professeur Ad Van der Avoird de l'université RadBoud de Nimègue et Jérôme Loreau de la Katholieke Universiteit Leuven pour leur collaboration décisive et leur implication dans mes travaux de thèse. Je remercie également Laurent Coudert pour sa pédagogie et pour les échanges que nous avons eus.

Je remercie également les membres du jury Mme. ZEHNACKER-RENTIEN Anne, Mme. NGUYEN Lam, M. CARNIATO Stéphane, M. LOREAU Jérôme, M. LAUZIN Clément et M. MONS Michel qui ont accepté de juger mes travaux de thèse. Je remercie particulièrement les rapporteurs M. LAUZIN Clément et M. MONS Michel pour leurs conseils avisés et pour le temps consacré à mon manuscrit de thèse.

Je remercie l'ensemble de personnes qui m'ont soutenu durant ces trois années de thèse en particulier ma famille pour lesquelles j'exprime ma profonde affection.

Résumé

Dans cette thèse, des expériences de spectroscopie laser infrarouge haute résolution en jet supersonique ont été réalisées pour caractériser la dynamique interne de plusieurs complexes faiblement liés entre une molécule partenaire comme l'ammoniac ou l'eau, et un atome de gaz rare.

Le spectromètre SPIRALES utilisé pour la réalisation des études expérimentales est décrit pour la première fois en détail. Il couple une source laser à cascade quantique accordable dans le moyen infrarouge et un jet supersonique pulsé. La sensibilité du montage est améliorée grâce au couplage de la source laser avec une cavité optique multipassage astigmatique qui permet d'augmenter le parcours d'absorption de la source laser dans l'expansion supersonique du jet. L'implémentation d'un injecteur à géométrie planaire de type fente doté d'un distributeur multicanaux pour homogénéiser le flux gazeux a également été réalisée durant cette thèse. Grâce à cette nouvelle version de fente un gain important en densité de complexes faiblement liés est obtenu, avec comme conséquence, une amélioration notable du rapport signal sur bruit et de la résolution spectrale du montage.

Les complexes étudiés dans cette thèse sont liés par des interactions de van Waals et sont décrits comme des systèmes pseudo-diatomiques. La série des complexes de van der Waals de la molécule d'ammoniac avec les gaz rares (Ne, Ar, Kr et Xe) a été étudiée dans la région spectrale du mode parapluie (ν_2) de la molécule d'ammoniac. Les transitions rovibrationnelles observées sont attribuées à l'aide de calculs *ab initio* des états rovibrationnels basés sur une surface d'énergie potentielle à quatre dimensions qui inclut explicitement la coordonnée réactionnelle de l'inversion parapluie. Le dédoublement tunnel provoqué par le potentiel d'inversion parapluie à double puits est également caractérisé et discuté. Les couplages de Coriolis particulièrement forts et nombreux, sont analysés pour toute la série des complexes $\text{NH}_3\text{-GR}$.

Le complexe de van der Waals binaire formé par la molécule d'eau et l'atome de krypton a été étudié dans la région du mode de pliage ν_2 . Les spectres sont analysés à l'aide des Hamiltoniens pseudo-diatomiques. Le couplage de Coriolis est également discuté. Les résultats obtenus sont comparés aux études expérimentales et théoriques réalisées pour le complexe $\text{H}_2\text{O-Ar}$.

Table des matières

Liste des tables	8
Liste des figures	10
Introduction.....	15
Chapitre I Théorie des complexes de van der Waals	25
I.1. Hamiltonien moléculaire diatomique	31
I.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer	31
I.1.2. Hamiltonien électronique.....	32
I.1.3. Hamiltonien de rovibration	33
I.1.4. Hamiltonien diatomique effectif	36
I.2. Hamiltonien du complexe de van der Waals.....	37
I.2.1. Couplage rotationnel : faible anisotropie.....	39
I.2.2. Couplage rotationnel : couplage de Coriolis	40
I.3. Transitions rovibrationnelles.....	43
I.3.1. Intensité de transition	43
I.3.2. Règles de sélection	45
Chapitre II Le Montage SPIRALES	47
II.1. Le jet supersonique	52
II.1.1. Thermodynamique du jet.....	53
II.1.1.A. Nombre de Mach	53
II.1.1.B. Grandeurs thermodynamiques et élargissements de raies	55
II.1.1.C. Effet du gaz porteur	58
II.1.1.D. Effet de dilution	59
II.1.1.E. Relaxation des degrés de liberté internes et différentes températures dans le jet	60
II.1.1.F. Formation de complexes faiblement liés	60
II.1.1.G. Illustrations des applications du jet supersonique pulsé.....	62
II.1.2. Mise en œuvre expérimentale de l'enceinte du jet pulsé	65
II.2. Sources laser dans le moyen infrarouge et cavité multipassages.....	70
II.2.1. Laser à cascade quantique (QCL).....	71
II.2.2. Cavité astigmatique multipassages	72
II.3. Principe de l'expérience	76
II.3.1. Modulation de fréquence et balayage en fréquence.....	77

II.3.2. Contrôle instrumental	77
II.3.1. Procédure de calibration relative	79
Chapitre III Complexes de van der Waals entre NH ₃ et différents gaz rares (GR)	81
III.1. Transitions Ortho- NH ₃ -GR	85
III.1.1. Transition $\Pi_{e/f}(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0,k=0)$	86
III.1.2. Transition $\Sigma_f(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0,k=0)$	94
III.1.3. Résultats et discussion	97
III.2. Transitions Para- NH ₃ -GR.....	104
III.2.1. Transition vers $\Pi_{e/f,lower}(j=1,k=1)$ dans la région 937-939.5 cm ⁻¹	107
III.2.2. Transition vers $\Pi_{e/f,upper}(j=1,k=1)$ dans la région 969-975.5 cm ⁻¹	111
III.2.3. Discussion	114
Chapitre IV Complexe de van der Waals H ₂ O-Kr	117
IV.1. Transitions para H ₂ O-Kr.....	124
IV.1.1. Transitions $\Pi_{e/f}(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$	125
IV.1.2. Transition 'n=1, $\Sigma_e(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$ '	127
IV.2. Transitions ortho H ₂ O-Kr.....	129
IV.2.1. Transition $\Pi_{e/f}(1_{10}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$	130
IV.2.2. Transitions $\Sigma_{e/f}(2_{12}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$ et $\Pi_{e/f}(2_{12}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$	131
Conclusion	135
Bibliographie.....	141

Liste des tables

Table 3. 1 – Liste des nombres d’onde (cm^{-1}) des transitions de la bande $\Pi_{e/f}(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0,k=0)$ pour les complexes $\text{NH}_3\text{-Ne}$, $\text{NH}_3\text{-Ar}$, $\text{NH}_3\text{-Kr}$ et $\text{NH}_3\text{-Xe}$. Exp : Fréquences Observées. Ab Init : Fréquences calculées <i>Ab initio</i> (J. Loreau et A. van der Avoird). Err : Différence de fréquences Obs – <i>Ab initio</i> . Les fréquences en gras (colonne Exp) correspondent à des fréquences non observées et issues de l’ajustement du spectre. Ces fréquences sont utilisées pour le calcul de l’erreur. Les décalages systématiques appliqués aux branches P, Q et R sont reportés dans la légende des Figures 3.3, 3.5, 3.7 et 3.9.....	88
Table 3.2 - Table des fréquences de transitions de la bande $\Sigma_f(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0,k=0)$ pour les complexes $\text{NH}_3\text{-Ne}$, $\text{NH}_3\text{-Ar}$, $\text{NH}_3\text{-Kr}$ et $\text{NH}_3\text{-Xe}$. Exp : Fréquences Observées. Ab Init : Fréquences calculées <i>Ab initio</i> (J. Loreau et A. van der Avoird). Err : Différence de fréquences Obs – <i>Ab initio</i> . Les fréquences en gras (colonne Exp) correspondent à des fréquences non observées et issues de l’ajustement du spectre. Ces fréquences sont utilisées pour le calcul de l’erreur. Les décalages systématiques appliqués aux branches P, Q et R sont reportés dans la légende des Figure 3.12, 3.13 et 3.14.....	95
Table 3.3 - Table des constantes spectroscopiques des transitions $\nu_2=1 \leftarrow 0$ $\Pi_{e/f}(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0,k=0)$ des bandes ortho des complexes $\text{NH}_3\text{-Kr}$ pour les isotopes minoritaires du Kr.....	98
Table 3.4 – Table des constantes spectroscopiques pour les transitions $\nu_2=1 \leftarrow 0$ $\Pi_{e/f}(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0,k=0)$ et $\Sigma_f(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0,k=0)$ des bandes ortho des complexes $\text{NH}_3\text{-GR}$ où GR = Ne, Ar, Kr et Xe. Les constantes spectroscopiques des états fondamentaux ont été déterminées par des études micro-ondes [53,119-121]. Pour la transition $\Pi_{e/f}(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0,k=0)$, les paramètres <i>Ab initio</i> (Calcul) en gras sont issus du calcul <i>Ab initio</i> . Pour la transition $\Sigma_f(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0,k=0)$, les paramètres <i>Ab initio</i> (Ajustement) en gras sont issus de l’ajustement des spectres <i>Ab initio</i>	99
Table 3. 5 – Table des erreurs (en pourcentage) entre constantes rotationnelles expérimentales et <i>Ab initio</i>	100
Table 3. 6 – Paramètres structuraux des complexes $\text{NH}_3\text{-Rg}$ de l’état excité $\Pi_{e/f}(j=1,k=0)$ extraits à partir des constantes expérimentales et <i>Ab initio</i> (Calcul) de l’état fondamental $\Sigma_f(j=0,k=0)$ [53,119-121].....	100
Table 3.7 - Ecart énergétique entre les symétries <i>e</i> et <i>f</i> de l’état $\Pi_{e/f}(j=1,k=0)$ issus du calcul <i>Ab initio</i> des états VRT.....	101
Table 3.8 –Table des constantes spectroscopiques et paramètres structuraux de l’état $\Pi_e(j=1,k=0)$ pour la transition $\nu_2=1 \leftarrow 0$ $\Pi_e(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0,k=0)$ des complexes $\text{NH}_3\text{-GR}$ où GR = Ne, Ar, Kr et Xe. L’ajustement est réalisé avec les transitions de la branche Q de l’état de symétrie <i>e</i>	102
Table 3.9 – Fréquences observées et <i>Ab initio</i> (en cm^{-1}) des transitions para $\Pi_{e/f,\text{lower}}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_f(j=1,k=1)$ et des deux transitions $\Pi_{e/f,\text{upper}}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_f(j=1,k=1)$ pour le complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$. Les valeurs en gras (<i>Ab initio</i>) pour la transition $\Pi_{e/f,\text{upper}}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_e(j=1,k=1)$ correspondent aux fréquences pour la transition $\Delta_{e/f}(j=2,k=2) \leftarrow \Sigma_e(j=1,k=1)$ qui reproduit le mieux la progression observée expérimentalement.	107
Table 3.10 – Centres de bandes expérimentaux et théoriques des transitions para observées pour les complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$ et $\text{NH}_3\text{-Kr}$. Les fréquences expérimentales reportées correspondent à la transition Q(0) extrapolée pour déduire les centres de bandes.....	113

Table4. 1 - Liste des fréquences de transitions des bandes para $\Pi_{e/f}(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$ et $n=1, \Sigma_e(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$, et ortho $\Pi_{e/f}(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$, $\Sigma_e(1_{10}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$ et $\Pi_{e/f}(1_{10}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$ pour le complexe H_2O-Kr	123
Table 4.2 - Table des constantes spectroscopiques pour les transitions $v_2=1 \leftarrow 0$ para $\Pi_{e/f}(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$ et $n=1, \Sigma_e(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$ du complexe H_2O-Kr . Les constantes spectroscopiques des états fondamentaux ont été déterminées par des études micro-ondes [54].	124
Table4. 3 - Table des constantes spectroscopiques des branches R et P de la transition para $v_2=1 \leftarrow 0$ ' $n=1, \Sigma_e(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$ ' pour le complexe H_2O-Kr	128
Table 4.4 - Table des constantes spectroscopiques pour les transitions ortho $v_2=1 \leftarrow 0$ $\Pi_{e/f}(1_{10}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$, $\Sigma_{e/f}(2_{12}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$, $\Pi_{e/f}(2_{12}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$ du complexe H_2O-Kr . Les constantes spectroscopiques de l'état fondamental ont été déterminées par des études micro-ondes[54].	129
Table4. 5 - Table des constantes spectroscopiques pour les transitions ortho $v_2=1 \leftarrow 0$ $\Pi_{e/f}(2_{12}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$ et $\Sigma_{e/f}(2_{12}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$ du complexe H_2O-Kr prenant en compte le couplage de Coriolis. Les constantes spectroscopiques de l'état fondamental ont été déterminées par des études micro-ondes.	133

Liste des figures

Figure 2. 1 - Montage SPIRALES. 1. Vue extérieure de la chambre de détente. A l'intérieur, sont installés la vanne pulsée et le dispositif multipassages. 2. Table optique sur laquelle sont définies les trois voies de mesure du spectromètre laser grâce à la source EC-QCL, les éléments optiques et les trois détecteurs 3. Contrôle instrumental avec la carte d'acquisition.	51
Figure 2.2 - Evolution du nombre de Mach en fonction de la distance réduite à l'orifice x/d en jets axisymétrique et planaire pour des gaz monoatomique, diatomique et polyatomique.	55
Figure 2.3 - Evolution des grandeurs thermodynamiques relatives (densité, température et pression) en fonction de la distance réduite à l'orifice pour un jet axisymétrique (gauche) ou planaire (droite).	56
Figure 2. 4 – Evolution de la température relative en fonction de la distance réduite pour un jet axisymétrique et planaire pour différentes dilutions.	60
Figure 2. 5 – Spectre du sulfure de diméthyle (DMS) du mode ν_{14} de pliage CH_3 entre 963 et 987 cm^{-1} avec SPIRALES (bleu) et en IRTF/cellule (rouge).....	62
Figure 2. 6 – Spectre du dimère d'acide formique (FAD) sur SPIRALES avec un mélange 4% $\text{HCOOH}/800\text{mbar}$ d'Ar (bleu) et Jet-AILES avec un mélange 30% $\text{HCOOH}/400\text{mbar}$ d'Ar (rouge) entre 970 et 975 cm^{-1} . Au centre et en haut : Zoom sur la branche Q.	63
Figure 2. 7 – Spectre des bandes parallèles du dimère $(\text{SF}_6)_2$ sur SPIRALES obtenu avec une expansion axisymétrique (2 spectres en haut) et avec une expansion planaire (2 spectres en bas) avec une pression amont de 6 bar à haute dilution (0.25% et 0.5%) à différentes distances de l'orifice ($z = 12$ mm pour le trou circulaire et $z = 18,9$ mm pour l'expansion planaire).....	64
Figure 2. 8 – A gauche : photographie des différents composants de la vanne pulsée. A droite : photographie de la fente réglable adaptée sur la face avant de la vanne pulsée.	66
Figure 2.9 – Schéma du bloc fente multi-canaux et des lames réglables de la fente. (a) face avant du bloc fente multicanaux. (b) Lames ajustables adaptées sur la face avant du bloc multi-canaux. (c) coupe transversale du bloc multicanaux. Figure adaptée de [105]	67
Figure 2.10 – Spectre de la transition ortho $\Pi(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma(j=0,k=0)$ du complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$ entre 948.6 et 953 cm^{-1} obtenu avec la première version de la fente (Lames) et avec le bloc multicanaux (Multicanaux).	68
Figure 2. 11 - Spectre de la branche Q de la transition ortho $\Pi(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma(j=0,k=0)$ du complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$ entre 950.345 et 950.4 cm^{-1} obtenu avec la première version de la fente (Lames) et avec le bloc multicanaux (Multicanaux).	69
Figure 2. 12 - Spectre de la raie R(3) de la transition ortho $\nu_2=1 \leftarrow 0, \Pi(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma(j=0,k=0)$ du complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$ entre 951.088 et 950.096 cm^{-1} obtenu avec la première version de la fente (Lames) et avec le bloc multicanaux (Multicanaux).....	70
Figure 2. 13 – Gauche [110]: Cliché de microscopie à transmission électronique de la région active d'un laser à cascade quantique. Les bandes blanches et noires représentent respectivement les puits et les barrières de potentiel. Droite [110] : Diagramme d'énergie d'un laser à cascade quantique représentant les régions d'injection et les régions actives.	72
Figure 2.14 – Schéma de 3 configurations de dispositifs multipassages couplés à un jet supersonique. (a) Deux miroirs plans parallèles. (b) Configuration dite de White. (c) Deux miroirs concaves. Figure adaptée de [59]	73

Figure 2. 15 – Schéma de la cavité multipassages astigmatique AMAC-36. Le réglage constructeur est figuré en bas à droite. La position théorique d'un passage donné est indiquée.	74
Figure 2.16 – (a) Photographie de la cavité optique multipassages. (b) Photographie du miroir frontal montrant la distribution des spots selon un réglage optimisé pour le couplage avec l'expansion planaire.....	75
Figure 2.17 – La ligne rouge représente le parcours du faisceau laser. Gauche : Photographie de l'intérieur de la chambre de détente montrant la configuration du couplage de l'expansion avec les multipassages. Le bloc fente est monté sur un plateau dont la position dans l'espace est contrôlée par un moteur 3 axes. Droite : Photographie de la table optique montrant le trajet optique et les composants utilisés pour les 3 voies de mesure.....	76
Figure 2. 18 – Séquence temporelle de la synchronisation de l'expansion, du balayage en fréquence et de l'acquisition.	78
Figure3. 1 – Géométries du complexe NH ₃ -Ar [53] pour les états K = 0 et K = 1.....	84
Figure 3.2 – Transitions ortho-NH ₃ -GR observées pour le mode parapluie $v_2=1 \leftarrow 0$ du complexe NH ₃ -GR. En rouge, transitions $\Pi_{e/f}(j=1, k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0, k=0)$ observées pour GR = Ne, Ar, Kr et Xe. En bleu, transitions $\Sigma_f(j=1, k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0, k=0)$ observées pour GR = Ne (branche P uniquement), Ar et Kr.....	85
Figure3. 3 – Spectres de la transition $\Pi_{e/f}(j=1, k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0, k=0)$ pour la série GR = Ne, Ar, Kr et Xe dans la gamme 947-957 cm ⁻¹ . Le symbole * désigne les raies de transitions du monomère de NH ₃ . Les intensités du spectre pour GR = Ne, Xe sont multipliées par un facteur 4 et 18, respectivement.....	87
Figure 3.4 – Spectre de la transition $\Pi_{e/f}(j=1, k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0, k=0)$ du complexe NH ₃ -Ne. En haut : spectre ajusté (PGopher) et branches P, Q et R observées. Au milieu : spectre expérimental. En bas : spectre <i>Ab initio</i> . Les branches P, Q et R du spectre <i>Ab initio</i> ont été décalées de -0.279, -0.279 et -0.280 cm ⁻¹ respectivement.....	89
Figure 3.5 - Zoom de la branche Q du spectre de la transition $\Pi_{e/f}(j=1, k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0, k=0)$ du complexe NH ₃ -Ne. En haut : spectre ajusté (PGopher) et branches P, Q et R observées. Au milieu : spectre expérimental. En bas : spectre <i>Ab initio</i>	89
Figure 3. 6 - Spectre de la transition $\Pi_{e/f}(j=1, k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0, k=0)$ du complexe NH ₃ -Ar. En haut : spectre ajusté (PGopher) et branches P, Q et R observées. Au milieu : spectre expérimental. En bas : spectre <i>Ab initio</i> . Les branches P, Q et R du spectre <i>ab initio</i> ont été décalées de 0.0489, 0.0488 et 0.0520 cm ⁻¹ respectivement.....	90
Figure 3.7 - Zoom de la branche Q du spectre de la transition $\Pi_{e/f}(j=1, k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0, k=0)$ du complexe NH ₃ -Ar. En haut : spectre ajusté (PGopher) et branches P, Q et R observées. Au milieu : spectre expérimental. En bas : spectre <i>Ab initio</i> . Les raies Q(1) et Q(8) sont montrées sur le spectre <i>Ab initio</i>	91
Figure 3. 8 - Spectre de la transition $\Pi_{e/f}(j=1, k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0, k=0)$ du complexe NH ₃ -Kr. En haut : spectre ajusté (PGopher) et branches P, Q et R observées. Au milieu : spectre expérimental. En bas : spectre <i>Ab initio</i> . Les branches P, Q et R du spectre <i>Ab initio</i> ont été décalées de 0.243, 0.247 et 0.248 cm ⁻¹ , respectivement.....	91
Figure 3.9 – En haut : zoom de la branche Q du spectre de la transition $\Pi_{e/f}(j=1, k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0, k=0)$ du complexe NH ₃ -Kr. En haut : spectre ajusté (PGopher) et branches P, Q et R observées. Au milieu : spectre expérimental. En bas : spectre <i>Ab initio</i> . Les raies Q(1) et Q(8) sont montrées sur le spectre <i>Ab initio</i> . En bas : Zoom de la raie P(7). 4 isotopes du Kr, (82, 83, 84 et 86) sont observés.	92
Figure 3.10 - Spectre de la transition $\Pi_{e/f}(j=1, k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0, k=0)$ du complexe NH ₃ -Xe. En haut : spectre ajusté (PGopher) et branches P, Q et R observées. Au milieu : spectre expérimental. En bas :	

spectre <i>Ab initio</i> . Les branches P, Q et R du spectre <i>Ab initio</i> ont été décalées de 1.374, 1.383 et 1.382 cm^{-1} , respectivement.....	93
Figure 3.11 - Zoom de la branche Q du spectre de la transition $\Pi_{e/f}(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0,k=0)$ du complexe $\text{NH}_3\text{-Xe}$. En haut : spectre ajusté (PGopher) et branches P, Q et R observées. Au milieu : spectre expérimental. En bas : spectre <i>Ab initio</i> . Les raies Q(1) et Q(8) sont montrées sur le spectre <i>Ab initio</i> .	94
Figure 3.12 - Spectre de la transition $\Sigma_f(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0,k=0)$ du complexe $\text{NH}_3\text{-Ne}$. En haut : spectre ajusté (PGopher) et branches P et R observées. Au milieu : spectre expérimental. En bas : spectre <i>Ab initio</i> . Les branches P et R du spectre <i>Ab initio</i> ont été décalées de -0.343 cm^{-1}	95
Figure 3.13 - Spectre de la transition $\Sigma_f(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0,k=0)$ du complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$. En haut : spectre ajusté (PGopher) et branches P et R observées. Au milieu : spectre expérimental. En bas : spectre <i>Ab initio</i> . Les branches P et R du spectre <i>Ab initio</i> ont été décalées de -0.737 cm^{-1}	96
Figure 3.14 - Spectre de la transition $\Sigma_f(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0,k=0)$ du complexe $\text{NH}_3\text{-Kr}$. En haut : spectre ajusté (PGopher) et branches P et R observées. Au milieu : spectre expérimental. En bas : spectre <i>Ab initio</i> . Les branches P et R du spectre <i>Ab initio</i> ont été décalées de -0.343 et -0.341 cm^{-1} respectivement.....	97
Figure 3. 15 - Evolution de la grandeur q en fonction du niveau rotationnel J, calculée avec l'équation III-1 pour les complexes $\text{NH}_3\text{-GR}$ où GR = Ne, Ar, Kr et Xe et <i>Ab initio</i> (dédoublé de la Table 3.7). La constante rotationnelle utilisée pour le spectre expérimental est la constante rotationnelle B' ajustée. Pour le complexe $\text{NH}_3\text{-Xe}$ la constante rotationnelle B' est égale à 1934.45 MHz.	103
Figure 3. 16 – Diagramme des états (<i>Ab initio</i>) rotationnels para pour les niveaux vibrationnels $v_2 = 0$ et $v_2 = 1$ du mode parapluie v_2 des complexes $\text{NH}_3\text{-Ne}$, $\text{NH}_3\text{-Ar}$, $\text{NH}_3\text{-Kr}$ et $\text{NH}_3\text{-Xe}$. Les transitions observées à l'aide du montage SPIRALES sont représentées par les flèches bleues. Les énergies (cm^{-1}) sont données relativement au niveau de référence à l'état fondamental et à l'état excité. L'état fondamental de référence est l'état le plus bas en énergie, soit l'état vibrationnel fondamental ($\Sigma_e(j=1,k=1)$ pour $\text{NH}_3\text{-Ne}$, $\text{NH}_3\text{-Ar}$ et $\text{NH}_3\text{-Kr}$ et $\Pi_{e/f}(j=1,k=1)$ pour $\text{NH}_3\text{-Xe}$). L'état de référence pour l'état vibrationnel excité est la composante « Lower » du dédoublement $\Pi_{e/f,lower}(j=1,k=1)$ pour tous les complexes. Les énergies reportées correspondent à la fréquence de l'état rotationnel J = 1 par rapport à l'état de référence. Les états indiqués sont en interaction par couplage de Coriolis. Les 2 états $\Pi_{e/f,upper}(j=1,k=1)$ sont les deux composantes supérieures du dédoublement avec des fonctions d'onde d'inversion différentes.	106
Figure 3.17 – Spectre infrarouge en jet supersonique de la transition para $\Pi_{e/f,lower}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_f(j=1,k=1)$ du complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$ (En bas) comparé au spectre théorique pour la même transition générée à une température rotationnelle de 3 K (en haut). La branche Q du spectre théorique a été déplacée de -0.12 cm^{-1} et les branches P et R de $+0.02 \text{ cm}^{-1}$ pour superposer les premières transitions observées et <i>Ab initio</i> de chaque branche. L'état final de la branche Q est Π_e (parité opposée à Σ_f) et les branches P et R ont pour état final Π_f (même parité que Σ_f).....	108
Figure 3.18 – Spectre infrarouge en jet supersonique de la transition para $\Pi_{e/f,lower}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_f(j=1,k=1)$ du complexe $\text{NH}_3\text{-Kr}$ à 12.5 K obtenu avec la fente multicanaux.....	109
Figure 3.19 – En Haut : Spectre expérimental avec tentative d'attribution des branches rotationnelles mises en évidence. En bas : Spectre <i>Ab initio</i> des transitions $\Pi_{e/f,lower}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_f(j=1,k=1)$, $\Pi_{e/f,lower}(j=1,k=1) \leftarrow \Pi_f(j=1,k=1)$, $\Pi_{e,lower}(j=1,k=1) \leftarrow \Pi_e(j=1,k=1)$ et $\Sigma_e(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_e(j=1,k=1)$ pour le complexe $\text{NH}_3\text{-Kr}$. Les intensités sont normalisées par rapport à la transition R(8) de la transition	

$\Pi_{e/f,lower}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_f(j=1,k=1)$. Un décalage de $+0.3 \text{ cm}^{-1}$ des bandes les plus intenses a été appliqué pour reproduire le contour rovibrationnel.	110
Figure 3.20 – Spectre infrarouge en jet supersonique de la transition para $\Pi_{e/f,upper}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_e(j=1,k=1)$ du complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$ (En bas) comparé au spectre théorique pour la même transition calculée à une température rotationnelle de 3 K (en haut). Le spectre théorique a été déplacé de $+0.38 \text{ cm}^{-1}$ pour superposer la première transition observée et <i>Ab initio</i> de chaque branche. L'état final de la branche Q est Π_f (parité opposée à Σ_e) et les branches P et R ont pour état final Π_e (même parité que Σ_e). La branche Q du spectre <i>ab initio</i> correspond à la branche Q de la transition $\Delta_{e/f}(j=2,k=2) \leftarrow \Sigma_e(j=1,k=1)$	112
Figure 3.21 – En Haut : Spectre <i>Ab initio</i> de la branche Q des transitions $\Pi_{e/f,upper}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_e(j=1,k=1)$ (en bleu) et $\Delta_{e/f}(j=2,k=2) \leftarrow \Sigma_e(j=1,k=1)$ calculé à une température rotationnelle de 3 K (en noir). En bas : Spectre infrarouge en jet supersonique de la transition para $\Pi_{e/f,upper}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_e(j=1,k=1)$ du complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$. La raie très intense à $971.88203 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la raie R(1,1) du NH_3 monomère.	112
Figure 3.22 – Poids relatifs des états $\Sigma_e(j=1,k=1)$, $\Delta_e(j=2,k=1)$, $\Sigma_f(j=1,k=1)$ et $\Delta_{f,upper}(j=2,k=1)$ dans l'état $\Pi_{e/f,upper}(j=1,k=1)$ des complexes $\text{NH}_3\text{-Ar}$ et $\text{NH}_3\text{-Kr}$. Les fractions reportées sont issues du calcul <i>ab initio</i>	115
Figure 3.23 - Poids relatifs des états $\Pi_e(j=1,k=1)$ dans $\Sigma_e(j=1,k=1)$ et $\Pi_f(j=1,k=1)$ dans $\Sigma_f(j=1,k=1)$ à l'état fondamental pour les complexes $\text{NH}_3\text{-Ne}$, $\text{NH}_3\text{-Ar}$, $\text{NH}_3\text{-Kr}$ et $\text{NH}_3\text{-Xe}$	116
Figure 4. 1 - Diagramme des états rotationnels para et ortho pour les niveaux vibrationnels $v_2 = 0$ et $v_2 = 1$ des complexes $\text{H}_2\text{O-Ar}$ et $\text{H}_2\text{O-Kr}$. Les transitions observées à l'aide du montage SPIRALES sont représentées par les flèches rouges. Les flèches en pointillés représentent les transitions non observées dont l'état excité est couplé aux états observés expérimentalement. Les énergies (cm^{-1}) sont données relativement au niveau de référence à l'état fondamental. L'état fondamental de référence est l'état le plus bas en énergie, soit l'état vibrationnel fondamental $\Sigma_e(0_{00})$ pour les états para et $\Sigma_e(1_{01})$ pour les états ortho. Les énergies reportées (en noir pour $\text{H}_2\text{O-Ar}$ et rouge pour $\text{H}_2\text{O-Kr}$) correspondent aux centres de bandes des transitions observées expérimentalement. Les accolades entre états montrent les couplages qui existent entre les états rovibrationnels (Coriolis ou Fermi).	122
Figure 4. 2 – Spectre infrarouge en jet supersonique de la transition para $\Pi_{e/f}(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$ du complexe $\text{H}_2\text{O-Kr}$ (En bas) comparé au spectre simulé de la même transition, calculé à une température rotationnelle de 5.5 K (en haut). L'état final de la branche Q est Π_f (parité opposée à Σ_e) tandis que les branches P et R ont pour état final Π_e (même parité que Σ_e).	125
Figure 4.3 - Zoom de la branche Q du spectre de la transition $\Pi_{e/f}(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$ du complexe $\text{H}_2\text{O-Kr}$. En haut : spectre simulé (PGopher). L'état final de la branche Q est Π_f (parité opposée à Σ_e).	126
Figure 4. 4 - Spectre infrarouge en jet supersonique de la transition para ' $n=1, \Sigma_e(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$ ' Du complexe $\text{H}_2\text{O-Kr}$ dans le région $1660.5\text{-}1664.5 \text{ cm}^{-1}$	127
Figure 4. 5 – Erreur rms de l'ajustement de la transition ' $n=1, \Sigma_e(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$ ' en fonction du nombre quantique rotationnel J de l'état excité de la transition.	128
Figure 4.6 - Spectre infrarouge en jet supersonique de la transition ortho $\Pi_{e/f}(1_{10}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$ du complexe $\text{H}_2\text{O-Kr}$ (En bas) comparé au spectre simulé pour la même transition calculée à une température rotationnelle de 5.5 K (en haut). L'état final de la branche Q est Π_f (parité opposée à Σ_e) et les branches P et R ont pour état final Π_e (même parité que Σ_e).	131

Figure 4.7 - Spectre infrarouge en jet supersonique de la transition ortho $\Sigma_{e/f}(2_{12}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$ du complexe H₂O-Kr. En bas Branche R . En haut : Branche P. 132

Figure 4.8 - Spectre infrarouge en jet supersonique de la transition ortho $\Pi_{e/f}(2_{12}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$ du complexe H₂O-Kr (En bas) comparé au spectre simulé pour la même transition calculée à une température rotationnelle de 5.5 K (en haut). L'état final de la branche Q est Π_f (parité opposée à Σ_e) et les branches P et R ont pour état final Π_e (même parité que Σ_e). 133

Introduction

La complexité des systèmes chimiques ou biologiques, les propriétés physico-chimiques de la matière ou encore les phénomènes environnementaux peuvent être rationalisés par la compétition entre différentes interactions à l'échelle microscopique. Ainsi pour comprendre les phénomènes physiques comme la viscosité, chimiques comme la solvatation ou biologiques comme le repliement des protéines, il est essentiel d'étudier ces interactions. A l'échelle microscopique, deux classes d'interactions existent : en premier lieu, les liaisons covalentes dues au recouvrement des orbitales atomiques et caractérisées par des énergies de liaison typiquement comprises entre 200 et 1000 kJ/mol, en second lieu, les liaisons non-covalentes qui sont plutôt des interactions dipolaires avec des énergies de liaison beaucoup plus faibles, généralement comprises entre 0.5 et 50 kJ/mol. Les travaux présentés dans cette thèse concernent cette dernière classe d'interactions.

Les interactions non-covalentes peuvent être de nature répulsive ou attractive. La compétition entre ces différentes composantes se traduit par l'établissement d'un minimum du puits d'énergie potentielle caractérisé par une faible profondeur à sa coordonnée d'équilibre. Cette évolution de l'énergie qui se produit lorsque deux espèces (moléculaire et/ou atomique) sont soumises à des interactions électriques dipolaires de faible intensité appelées forces de van der Waals, peut être modélisée par un potentiel de Lennard-Jones ou de Morse. Lorsque le nombre d'espèces mises en jeu est plus élevé, le système formé est appelé agrégat. Dans le cadre de cette thèse, nous avons observé et caractérisé ce type d'interactions de van der Waals (entre 0.5 et 10 kJ/mol) responsables de la formation de complexes faiblement liés.

L'autre type d'interaction faible majeure est la liaison hydrogène dont l'énergie de liaison plus forte, entre 10 et 80 kJ/mol typiquement, facilite l'observation. La liaison hydrogène la plus connue et la plus étudiée est celle formée par une molécule d'eau, lorsque l'atome d'hydrogène qui joue le rôle de donneur de proton, interagit soit avec l'atome d'oxygène d'une seconde molécule d'eau, qui joue le rôle d'accepteur de proton, pour former le dimère d'eau, soit avec un atome accepteur d'un autre partenaire moléculaire pour former un complexe binaire hydraté. L'augmentation du nombre de molécules d'eau autour d'une molécule polaire permet par exemple de constituer un pont entre la molécule isolée et la phase liquide. L'étude des complexes de taille croissante permet de comprendre le chemin réactionnel de la solvatation et le phénomène de micro-hydratation.

Pour accéder à une meilleure compréhension fondamentale des premières étapes de condensation et de la compétition entre les différentes contributions attractives et répulsives de ces interactions, de nombreux modèles théoriques ont été proposés pour construire des surfaces d'énergie potentielle capables de prédire l'ensemble des états spectroscopiques d'un complexe donné et d'en caractériser la dynamique interne. Deux approches ont été envisagées pour construire les surfaces d'énergie potentielle : l'approche semi-empirique et l'approche *ab initio*. La première est basée sur l'utilisation de données expérimentales à partir desquelles la surface d'énergie potentielle est extraite. La seconde repose entièrement sur des calculs de chimie quantique. Dans les deux cas, les données expérimentales obtenues par les spectroscopies rotationnelles et rovibrationnelles constituent une ressource très importante pour évaluer et optimiser les modèles proposés. Elles contribuent à l'amélioration de notre compréhension des interactions fondamentales et de la dynamique interne des complexes qui est particulièrement sensible aux couplages entre états.

Depuis plus de trois décennies, des efforts expérimentaux importants ont été menés pour caractériser à l'échelle moléculaire, l'interaction intermoléculaire faible au sein de ces complexes. La première problématique expérimentale est liée à la formation de ces complexes. A température ambiante, l'énergie thermique, nettement plus élevée que les énergies d'interaction mises en jeu, ne permet pas de stabiliser les complexes et par conséquent empêche leur observation. La seule option possible pour observer des complexes faiblement liés est d'abaisser considérablement les conditions de température pour permettre leur formation. A cet effet, plusieurs techniques ont été développées en parallèle pour créer des milieux dilués basse température mais seules celles en phase gazeuse permettent de mesurer précisément les états rovibrationnels des complexes, et donc d'accéder à leur structure et à leur dynamique interne.

Parmi elles, la spectroscopie d'absorption en cellule cryogénique [1], consiste à refroidir une cellule sous faible pression contenant un gaz moléculaire ou un mélange gazeux formé de deux espèces pour stabiliser un homo- ou un hétéro-dimère. Généralement équipée d'un dispositif optique pour augmenter le trajet d'absorption du faisceau lumineux (surtout dans le domaine infrarouge), les basses températures atteintes (jusqu'à 77 K typiquement) permettent alors la stabilisation du complexe non-covalent. Plusieurs petits complexes de van der Waals modèles ont été ainsi observés comme par exemple H₂-Ar (77K), D₂-Ar (77K) H₂-Kr (97K), H₂-Ne(27K), D₂-Ne(27K) [1,2]. Cependant cette méthode se révèle être efficace dans un nombre limité de cas, comme celui des complexes entre un atome de gaz rare et une molécule diatomique légère[1,2]. La fréquence d'absorption du monomère en excès dans la cellule, proche de celle du complexe fortement minoritaire est une première limitation. La limite de température imposée par la condensation de la plupart des molécules à des températures bien supérieures à 77 K lorsque le milieu thermodynamique est à l'équilibre est une seconde limitation beaucoup plus forte. Enfin, dans le cas d'un spectre infrarouge qui donne accès aux niveaux rotationnels au sein d'une vibration moléculaire, le spectre d'un complexe moléculaire stabilisé à des températures dans la gamme 77-300 K, sera difficile à exploiter car les valeurs élevées de température produisent des élargissements importants de raies moléculaires (Doppler, collisionnels) et des bandes chaudes issues de niveaux vibrationnels excités du complexe ou du monomère. En conclusion, cette méthode est seulement applicable à des complexes avec des partenaires légers, (tels que H₂-Gaz Rare) caractérisés par des écarts importants entre transitions rotationnelles.

La technique de jet supersonique, largement utilisée dans tous les domaines d'énergie de la spectroscopie optique, est beaucoup plus efficace et versatile pour générer des complexes faiblement liés [3]. Son principe est basé sur la détente adiabatique d'un mélange de gaz sous pression, composé de moléculesensemencées dans un gaz rare porteur à travers un orifice de faible dimension dans une chambre de détente sous vide poussé. La conversion de l'énergie interne des molécules en énergie cinétique est responsable des propriétés remarquables du jet supersonique : un refroidissement des molécules largement en-dessous de leur point de condensation (1-20 K en rotation, typiquement) favorable à la stabilisation de liaisons intermoléculaires faibles, des densités relativement élevées de molécules froides dans le volume réduit de la zone de détente et quasiment sans collisions.

Les premiers succès de la spectroscopie des complexes faiblement liés ont été réalisés grâce au couplage de jet supersonique à des sources micro-onde. Cette approche a entre autres permis

l'observation du premier complexe à liaison hydrogène, le dimère de fluorure d'hydrogène (HF)₂[4], ainsi que la détermination de sa structure.

L'essor de la spectroscopie haute résolution en jet supersonique a été encore plus remarquable depuis le couplage de cette technique avec les spectromètres à transformée de Fourier [5-9]. Dans le domaine micro-onde (2-40 GHz), cette association a permis dès le début des années 80, l'étude systématique de petits complexes de van der Waals et à liaison hydrogène [10]. Cette méthode présente une très forte sensibilité couplée à une résolution très élevée (10 KHz), Elle a permis notamment d'établir des règles empiriques basées sur des considérations uniquement électrostatiques pour prédire les géométries angulaires des complexes de type B...HX (B désigne une base et X un halogène)[11] et de sonder leur dynamique interne aussi bien dans l'état fondamental que dans les modes intermoléculaires de très basse fréquence. La collection des données expérimentales a permis l'extraction de grandeurs spectroscopiques et de construire des modèles théoriques pour décrire les interactions à l'état fondamental. Le principal inconvénient de cette technique est qu'elle ne permet que la détection de systèmes moléculaires possédant un moment dipolaire permanent. Sur le plan théorique, elle n'explore qu'une région limitée de la surface de potentiel autour de son minimum. Pour aller plus loin, des données spectroscopiques précises à plus haute énergie sont nécessaires, dans les domaines sub-millimétrique et millimétrique des modes intermoléculaires mais aussi dans le domaine infrarouge des modes intramoléculaires perturbés par l'interaction.

Dans le domaine infrarouge, quelques spectromètres à transformée de Fourier couplés au jet supersonique (jet-IRTF) ont également été mises en œuvre dans les années 90. Cette association a permis l'étude de quelques complexes moléculaires liés par des liaisons hydrogènes fortes (>30 kJ/mol) mais à des résolutions intermédiaires (>0.01 cm⁻¹). Les limitations instrumentales de cette méthode restent importantes et ne permettent pas de détecter des complexes plus faiblement liés. Une des limitations majeures est due à la faible sensibilité de cette association et elle a deux origines (cf §II.1.1.G).

La première limitation est d'ordre optique. En effet, les sources spectrales utilisées dans le cas des spectromètres ont un rayonnement isotrope et doivent être refocalisées tout au long de leur trajet optique jusqu'à l'expansion supersonique avec des diamètres de point focal très supérieures à ceux d'un laser. Par conséquent, l'interaction entre l'expansion gazeuse et le faisceau optique se produit sur une région plus étendue de l'expansion, ce qui se traduit par des élargissements spectraux importants. Les caractéristiques optiques de ces sources spectrales limitent aussi les longueurs d'interaction accessibles dans l'expansion supersonique lors de la mise en œuvre de dispositifs optiques multipassages. La seconde limitation est due à l'impossibilité de synchroniser instrumentalement un jet pulsé à l'acquisition d'un interférogramme. Les contraintes de débit gazeux imposées par la mise en œuvre d'un jet continu limitent le refroidissement des molécules et par conséquent la formation des complexes moléculaires.

Parallèlement au développement des montages jet-IRTF, des jets supersoniques couplés à des sources laser haute résolution à détection bolométrique ont été développés [12]. Ces montages ont montré un potentiel important grâce à la puissance et à la finesse spectrale des lasers utilisés. Dans un premier temps des lasers à CO₂ ont été utilisés et leur faible accordabilité, étendue à quelques centaines de MHz autour d'une raie de CO₂, grâce à des techniques de modulation électro-

optique, reste insuffisante [13,14]. Par la suite des sources lasers à sel de plomb [15] dotées d'une accordabilité plus étendue et d'une finesse spectrale (10 MHz) compatible avec la spectroscopie rovibrationnelle, ont été utilisées avec succès pour l'observation de complexes faiblement liés. Plus récemment, le développement des sources lasers à cascade quantique [16], avec une stabilité et une puissance supérieure aux diodes PbSe, un fonctionnement à température ambiante et la possibilité de les coupler à des réseaux pour former des cavités étendues accordables sans sauts de modes sur plusieurs dizaines de cm^{-1} , ont définitivement placé les spectromètres lasers couplés au jet supersonique parmi les montages les plus performants pour l'étude des complexes faiblement liés dans des états vibrationnellement excités.

La puissance élevée de ces sources lasers est largement préservée lorsqu'elles sont focalisées dans des dispositifs optiques multipassages [15], ce qui permet de maximiser l'interaction entre les molécules froides du jet et les photons IR. L'augmentation importante de la longueur de parcours du faisceau laser dans l'expansion gazeuse (jusqu'à plusieurs mètres) est directement corrélée à celle de la densité de complexes faiblement liés. Plusieurs configurations [17-20] ont été proposées pour coupler de tels dispositifs aux expansions supersoniques. La meilleure configuration à ce jour est la cavité quasi-concentrique astigmatique [21] qui permet, grâce à une légère différence de rayon de courbure entre les 2 miroirs de cavité, d'obtenir près de 200 passages. Finalement, le balayage en fréquence des spectromètres laser est le plus souvent piloté par une modulation plus ou moins rapide d'un paramètre de fonctionnement de la source laser (courant, distance laser-réseau ...) qui rend possible la synchronisation instrumentale du balayage en fréquence et de l'acquisition avec le pulse de gaz du jet. Dans ce cas, chaque molécule injectée est susceptible d'absorber de la lumière IR et ce phénomène sera détecté dans la fenêtre temporelle définie par la durée du pulse gazeux. L'augmentation du signal d'absorption par rapport à celui d'un jet continu à pression amont identique est d'au moins 2 ordres de grandeur [15,22,23]. Le choix de la technique de modulation pour le balayage en fréquence a également un effet important sur le rapport signal sur bruit et plusieurs méthodes peuvent être utilisées, dont le « rapid-scan » [15] ou la double modulation en fréquence et en amplitude [24].

Le montage SPIRALES [25] a été développé à MONARIS, principalement pour caractériser des complexes moléculaires faiblement liés dans le domaine infrarouge. Ce montage couple une source laser à cascade quantique à cavité étendue avec un jet supersonique pulsé. Une cavité optique astigmatique multipassage croise l'expansion supersonique pour augmenter la longueur d'absorption dans le jet. Le gain en sensibilité par rapport à des montages IRTF-jet a déjà permis l'observation de bandes rovibrationnelles complètement résolues de molécules polyatomiques lourdes telles que le soufre de diméthyle [26] et de complexes faiblement liés tels que le dimère de SF_6 et les hétérotrimères $(\text{SF}_6)_2$ -gaz rare [27]. Les travaux présentés dans cette thèse concerne une classe particulière de complexes de van der Waals dont l'étude détaillée nécessite à la fois la collection de spectres rovibrationnels haute résolution et un support théorique basé sur des surfaces de potentiel intermoléculaires sophistiquées.

Les premières études de spectroscopie infrarouge haute résolution dans des jets supersoniques de complexes de van der Waals ont été réalisées sur des diatomiques (HF, HCl)[28-31] et des molécules triatomiques linéaires (CO_2 , N_2O , OCS)[32-36] en interaction avec des gaz rares (GR). Une liste exhaustive des complexes faiblement liés en interaction avec des gaz rares ou d'autres partenaires est disponible [37].

L'analyse rovibrationnelle de ces complexes rigides formés de 3 à 4 atomes a fourni des paramètres structuraux très précis utilisés pour modéliser les surfaces de potentiel intermoléculaires complètes. Par contre, peu d'études infrarouges (comparées à celles dans le domaine microonde) de petits clusters de van der Waals associant des molécules polyatomiques à des gaz rares ont été reportées jusqu'à présent. La disponibilité des puissants lasers à CO₂, accordables sur les raies moléculaires entre 9 et 11 μm, explique les nombreuses études de spectroscopie de photofragmentation basse résolution réalisées sur les petits clusters SF₆-Ar_n dans la région de l'intense vibration d'élongation S-F triplement dégénérée de SF₆ [38]. Mais il a fallu attendre une étude infrarouge haute résolution récente réalisée avec le montage SPIRALES pour accéder aux paramètres moléculaires dans l'état fondamental des hétérodimères 1:1 SF₆-GR et ainsi aux longueurs de liaison S-GR à l'équilibre et dans l'état fondamental avec une précision de 0.5 pm. Finalement, les déplacements vibrationnels des hétéroclusters 1:n pour n=1-3 ont été exploités pour valider le modèle d'interaction intermoléculaire de ce système basé sur une balance entre les contributions attractives à longue distance et répulsives à courte distance[27].

Lors de cette étude, Les hétérodimères de van der Waals entre la molécule de SF₆ et l'atome de gaz rare ont pu être analysés en considérant qu'il n'y a pas de rotation libre du monomère durant la complexation. Par analogie avec le dimère de SF₆, on s'attend à une levée de dégénérescence du mode d'élongation S-F qui conduit à observer des bandes parallèles et perpendiculaires comme attendu pour des complexes de symétrie C_{3v} d'un rotateur rigide.

Dans le cas des complexes de van der Waals flexibles, avec des partenaires moléculaires comme NH₃ ou H₂O comportant des mouvements de large amplitude tels que l'inversion (parapluie) ou le pliage HOH, le modèle du rotateur rigide ne s'applique plus du tout. Généralement, la molécule de NH₃ en présence d'un partenaire se comporte comme un accepteur de proton et interagit quasiment suivant l'axe de la liaison NH avec comme conséquence une asymétrie du potentiel d'interaction [39]. Dans ce cas, l'interaction observée conduit à la neutralisation du dédoublement issu de l'inversion. Dans le cas des dimères NH₃-GR, bien que la complexation par l'atome de gaz rare perturbe le potentiel d'inversion, le dédoublement par effet tunnel dû à l'inversion déjà observé dans l'état fondamental pour le NH₃ libre existe toujours après complexation : Il a été démontré que le monomère se comporte comme un rotateur quasiment libre [40,41] ce qui permet de corrélérer les états du complexe, et de le traiter comme un pseudo-diatomique, en caractérisant les états rotationnels du monomère par les nombres quantiques *j* et *k*.

Les effets dynamiques à prendre en compte au sein d'un tel complexe représentent un défi théorique énorme, avec la nécessité de considérer explicitement le mouvement de large amplitude impliqué lors de la construction d'une surface de potentiel. Les spectres infrarouge haute résolution sondent directement les états rovibrationnels d'une surface de potentiel presque plate avec des barrières énergétiques très faibles le long des coordonnées angulaires du système, ce qui constitue aussi un challenge expérimental en termes de sensibilité et de résolution spectrale.

L'interaction de la molécule d'ammoniac avec les gaz rares a été le sujet de très nombreuses investigations en spectroscopie haute résolution, en particulier pour étudier l'effet de l'interaction de

van der Waals sur l'inversion du monomère NH_3 . Le complexe de van der Waals $\text{NH}_3\text{-Ar}$ est le plus étudié de la série $\text{NH}_3\text{-GR}$. Les études réalisées dans le domaine micro-onde [42,43] ont permis d'identifier et de caractériser les états rotationnels fondamentaux dans les différents états de spin du monomère, $j=0$ pour ortho- $\text{NH}_3\text{-Ar}$ et $j=1$ pour para- $\text{NH}_3\text{-Ar}$. Les études réalisées dans l'infrarouge lointain [40,41,44,45] ont permis d'identifier plusieurs autres états de vibration-rotation impliqués dans des transitions dédoublées par l'inversion du monomère, qui révèlent la flexibilité du complexe et la présence de nombreuses interactions de type Coriolis entre états Σ et Π . La caractérisation précise de la dynamique interne de $\text{NH}_3\text{-Ar}$ à basse énergie s'avère indispensable avant d'envisager l'analyse de spectres rovibrationnels à plus haute énergie. Très peu d'études infrarouges sur ce complexe ont été réalisées à ce jour : citons celle réalisée par spectroscopie de double résonance combinant un laser à CO_2 et une source micro-onde qui a permis l'observation [14] d'une bande de type $\Pi \leftarrow \Sigma$ attribuée à une transition ortho et centrée à 950.48 cm^{-1} , et la détection de 3 raies rotationnelles dans la région des transitions para du mode d'inversion ν_2 .

Les complexes $\text{H}_2\text{O-GR}$ nécessitent le même traitement théorique que les complexes $\text{NH}_3\text{-GR}$. Du fait que le monomère d'eau se comporte comme un rotateur libre dans le complexe [46,47], le système peut être traité également comme un pseudo-diatomique. A partir des études de spectroscopie haute résolution à l'état fondamental [46,48-55] et à l'état excité [56-68] réalisés sur ces systèmes modèles des interactions hydrophobes, de nombreuses surfaces d'énergie potentielle complètes ont été construites [67,69-74].

Le complexe est le plus étudié notamment dans l'infrarouge lointain [46,50], permettant de caractériser la rovibration du complexe dans les états de vibration-rotation-effet tunnel (VRT) de plus basse énergie. $\text{H}_2\text{O-Ar}$ a été également très étudié dans la région du mode ν_2 (pliage HOH) où des transitions issues des multiplicités ortho et para de H_2O ont été détectées et analysés en tenant compte des différents couplages (Coriolis, angulaire-radial) présents lorsque la densité des états par nombre d'onde devient élevée. Par contre, très peu d'études ont été reportées sur des complexes hydratés avec d'autres gaz rares, en particulier avec Kr dans la région du mode de pliage de l'eau.

La thèse présentée comporte quatre chapitres. Le premier chapitre présente les notions théoriques de la spectroscopie rovibrationnelle des complexes de van der Waals. De façon plus spécifique, l'Hamiltonien de la molécule diatomique est construit. Celui-ci constitue la base conceptuelle de l'Hamiltonien des complexes de van der Waals étudié au cours de cette thèse et qui sont traités comme des systèmes pseudo-diatomiques. Un intérêt particulier sera porté au couplage de Coriolis qui a des conséquences particulièrement importantes sur la dynamique interne des complexes et sur l'interprétation des spectres.

Le second chapitre se concentre sur l'aspect expérimental du montage SPIRALES. Dans un premier temps, les notions théoriques nécessaires à la compréhension du jet supersonique seront présentées. Cette section rappelle les différents effets thermodynamiques de l'expansion adiabatique et les mécanismes impliqués dans la relaxation des degrés de liberté, qui conditionnent la formation de complexes. Trois exemples de mise en œuvre du jet permettront d'illustrer les avantages du jet pulsé (par rapport à la cellule d'absorption et au jet continu) et de la géométrie plane pour l'expansion (par rapport à la géométrie axisymétrique). Ensuite le dispositif optique couplant la source laser à cascade quantique à la cavité optique multipassage sera présenté en détail. Finalement la séquence temporelle de l'expérience sera présentée ainsi que la procédure de

détermination de l'échelle en fréquence, qui garantit la calibration absolue en fréquence de l'expérience.

Les troisième et quatrième chapitres sont dédiés à la présentation et à la discussion des résultats expérimentaux. Ils concernent respectivement l'étude de la série de complexes de van der Waals $\text{NH}_3\text{-GR}$ et $\text{H}_2\text{O-Kr}$. Pour chacun de ces complexes, il existe des multiplicités de spin ortho et para du fait de la présence de plusieurs protons interchangeableables. La multiplicité de spin de la molécule d'ammoniac est soit ortho soit para, ce qui correspond à des spin nucléaire de demi-entier ($3/2$ ou $1/2$ respectivement). Dans le cas de la molécule d'eau, le spin nucléaire est égal à 1 (ortho) ou 0 (para). Les complexes $\text{NH}_3\text{-GR}$ ont été étudiés dans la région du mode d'inversion parapluie. Pour ce système, les transitions ortho et para seront présentées successivement. Les transitions ortho ont été observées pour toute la série $\text{NH}_3\text{-GR}$. L'effet du couplage de Coriolis est discuté et comparé à des calculs *ab initio* de spectres théoriques basés sur une surface d'énergie potentielle incluant explicitement le mode d'inversion. Dans les cas des transitions para, seuls les complexes $\text{NH}_3\text{-Ar}$ et $\text{NH}_3\text{-Kr}$ ont été observés expérimentalement. Ces travaux ont montré expérimentalement et surtout théoriquement que l'ampleur importante des couplages de Coriolis rend l'attribution très difficile. Pour cette raison les spectres ont été attribués à l'aide prédiction basé sur des calculs *ab initio* des états rovibrationnels des complexes.

Le dernier chapitre est dédié au complexe $\text{H}_2\text{O-Kr}$ qui a été observé dans la région du mode de pliage de l'eau. Les transitions observées sont analysées à l'aide d'un modèle effectif pour les systèmes pseudo-diatomiques. Cette approche qui sépare les niveaux dédoublés par les couplages, permet d'en déduire la différence d'énergie entre les états Π et l'amplitude du couplage de Coriolis. Les résultats obtenus sont finalement comparés au système $\text{H}_2\text{O-Ar}$ qui a été étudié de façon exhaustive dans la même région et pour lequel le couplage de Coriolis a pu être quantifié.

Chapitre I

Théorie des complexes de van der Waals

I.1. Hamiltonien moléculaire diatomique	31
I.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer	31
I.1.2. Hamiltonien électronique.....	32
I.1.3. Hamiltonien de rovibration	33
I.1.4. Hamiltonien diatomique effectif	36
I.2. Hamiltonien du complexe de van der Waals.....	37
I.2.1. Couplage rotationnel : faible anisotropie.....	39
I.2.2. Couplage rotationnel : couplage de Coriolis	40
I.3. Transitions rovibrationnelles.....	43
I.3.1. Intensité de transition	43
I.3.2. Règles de sélection	45

Les complexes non covalents en phase gazeuse sont formés par des interactions de faible intensité entre atomes ou molécules neutres. Ces complexes peuvent posséder un ou plusieurs minimums d'énergie correspondant à des structures d'équilibre différentes. La surface de potentiel intermoléculaire de ces complexes est directement influencée par l'équilibre entre différentes interactions qui sont soit attractives soit répulsives. Ces interactions ont quatre composantes [23,75] : le terme électrostatique, V_{el} , le terme d'induction, V_{ind} , le terme de dispersion, V_{disp} , et le terme de recouvrement-échange, V_{ex} . Cette dernière interaction, contrairement aux autres, est répulsive et se manifeste à courte distance.

La composante électrostatique est issue de l'interaction entre les moments électriques permanents des charges (noyaux et électron), des dipôles, des quadrupôles, etc. Les termes de la composante électrostatique sont attractifs ou répulsifs selon le type de charges et l'orientation des multipôles des monomères en interaction. La composante électrostatique pour deux monomères A et B en interaction s'écrit:

$$V_{el} = \frac{q_A q_B}{|\mathbf{R}|} + \frac{q_A |\boldsymbol{\mu}_B|}{\mathbf{R}^2} + \frac{q_B |\boldsymbol{\mu}_A|}{\mathbf{R}^2} + \frac{\boldsymbol{\mu}_A \cdot \boldsymbol{\mu}_B}{|\mathbf{R}|^3} + \frac{q_A Q_B}{|\mathbf{R}|^3} + \frac{q_B Q_A}{|\mathbf{R}|^3} + \frac{\boldsymbol{\mu}_A \cdot Q_B}{\mathbf{R}^4} + \frac{Q_A \cdot \boldsymbol{\mu}_B}{\mathbf{R}^4} + \frac{Q_A \cdot Q_B}{|\mathbf{R}|^5} + \dots \quad \text{I-1}$$

Où \mathbf{R} , q , $\boldsymbol{\mu}$ et Q désignent respectivement le vecteur entre A et B , la charge électrique, le moment dipolaire, et le moment quadrupolaire. La compétition entre les différents termes de la composante électrostatique va influencer sur la distance et l'orientation relative des monomères afin de minimiser l'énergie d'interaction et rendre cette interaction attractive. Généralement, pour les complexes en faible interaction, les termes impliquant les charges et les moments dipolaires dominent cette interaction à cause de la décroissance plus rapide des termes liés aux multipôles d'ordre plus élevé.

La composante d'induction est issue de l'interaction entre le moment dipolaire permanent d'une molécule avec le moment dipolaire induit de l'autre molécule. Le monomère B avec une position relative \mathbf{R} (par rapport au monomère A) et de polarisabilité α_B subit le champ électrique de du monomère A (caractérisé par q_A , $\boldsymbol{\mu}_A$ et Q_A). Le terme de la composante d'induction s'écrit :

$$V_{ind} = -\frac{1}{2} \alpha_B \left(\frac{q_A^2}{\mathbf{R}^4} + C_6^{ind} \frac{\boldsymbol{\mu}_A^2}{\mathbf{R}^6} + C_8^{ind} \frac{Q_A^2}{\mathbf{R}^8} \right) - \frac{1}{2} \alpha_A \left(\frac{q_B^2}{\mathbf{R}^4} + C_6^{ind} \frac{\boldsymbol{\mu}_B^2}{\mathbf{R}^6} + C_8^{ind} \frac{Q_B^2}{\mathbf{R}^8} \right) \quad \text{I-2}$$

Où C_6^{ind} et C_8^{ind} dépendent de l'orientation relative des molécules A et B . Cette interaction dépend de l'amplitude de la polarisation, des charges ainsi que des multipôles et elle est toujours attractive.

La composante de dispersion (interaction de London) est une interaction d'origine purement quantique qui résulte de la polarisation mutuelle de la densité électronique des monomères du complexe et les moments multipolaires impliqués ne sont pas permanents. Cette interaction est toujours attractive. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$V_{disp} = -\frac{C_6^{disp}}{R^6} - \frac{C_8^{disp}}{R^8} - \frac{C_{12}^{disp}}{R^{12}} - \dots \quad \text{I-3}$$

Les termes C_6 , C_8 et C_{12} désignent respectivement des interactions de multipôles instantanés de type dipôle-dipôle, dipôle-quadrupôle et quadrupôle-quadrupôle. En termes d'amplitude, les interactions de dispersion sont les plus faibles des interactions attractives, mais elles sont d'une importance majeure lorsque l'un des monomères impliqués ne possède pas de moment multipolaire comme dans les complexes $M - GR$. De plus, l'interaction de dispersion est importante lorsque le nombre d'électrons croît. Par conséquent, les complexes formés avec les gaz rares ont une stabilité croissante en fonction de la taille du gaz rare.

La composante répulsive, d'origine purement quantique, prédomine à courte distance. En effet, lorsque la distance intermoléculaire décroît, le terme répulsif augmente fortement. La répulsion des nuages électroniques s'explique à l'aide du principe d'exclusion de Pauli qui empêche les orbitales occupées de s'interpénétrer. Les électrons de même spin s'évitent du fait de l'interaction de recouvrement-échange V_{ex} qui s'exprime par:

$$V_{ex} = A. e^{-\frac{2R}{a_0}} \quad \text{I-4}$$

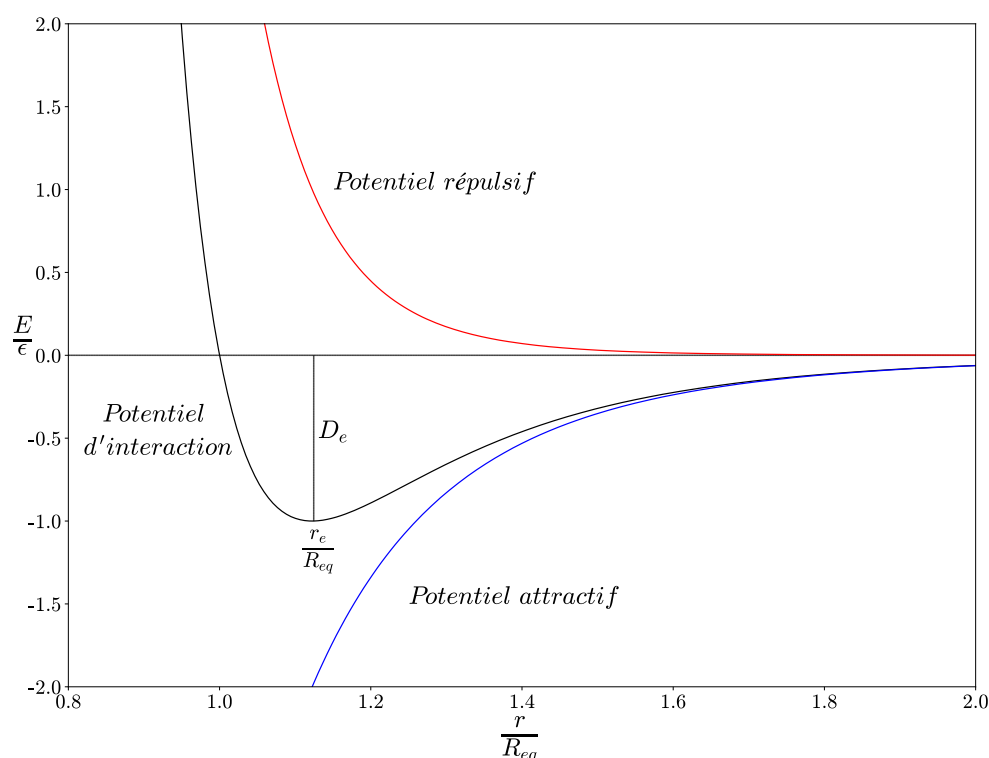


Figure 1.1 – Potentiel de Lennard-Jones exprimé en énergie d'interaction réduite pour un complexe de van der Waals formé de monomères neutres en fonction de la distance réduite qui sépare les centres de masse des monomères. La distance d'équilibre R_{eq} correspond au minimum du potentiel. Le potentiel de dissociation D_e est défini comme la différence entre l'énergie du complexe (minimum) et l'énergie des monomères séparés.

Où a_0 est le rayon de Bohr et A est un paramètre empirique qui dépend de l'orientation des molécules.

L'énergie totale d'interaction, dont le profil est montré sur la Figure 1.1 correspond à la somme de toutes les contributions attractives et répulsives et détermine la structure d'équilibre pour un état vibrationnel donné. Pour un complexe formé à partir de monomères neutres (charge nulle) elle s'exprime sous la forme semi-empirique suivante [76] :

$$V_{int}(R) = A \cdot e^{-bR} - \sum_{n=3}^{\infty} f_n(R) \frac{C_{el,n}}{R^n} - \sum_{n=6}^{\infty} f_n(R) \frac{C_{ind,n}}{R^n} - \sum_{n=6}^{\infty} f_n(R) \frac{C_{disp,n}}{R^n} \quad \text{I-5}$$

Où les $C \dots, n$ désignent des paramètres dépendant de l'orientation relative des monomères et qui sont associés aux grandeurs physiques caractérisant les monomères (multipôles instantanés et dynamiques, polarisabilité,...). Les fonctions $f_n(R)$ garantissent le respect du comportement physique pour des distances R faibles, c'est-à-dire $V_{int} \rightarrow \infty$ lorsque $R \rightarrow 0$. Généralement les fonctions $f_n(R)$ sont de la forme :

$$f_n(R) = 1 - e^{-bR} \sum_{k=0}^n \frac{(bR)^k}{k!} \quad \text{I-6}$$

La rovibration du complexe de van der Waals formé grâce au potentiel d'interaction décrit par l'équation I-5 est étudiée à l'aide de la spectroscopie haute résolution infrarouge en jet supersonique. La Figure 1.2 schématise les transitions observées dans le cadre de ces travaux de thèse.

Le but de ce chapitre est de détailler le cadre théorique nécessaire aux études de spectroscopie infrarouge haute résolution des complexes de van der Waals. En premier lieu, la formulation générale de l'Hamiltonien exact de la molécule diatomique sera détaillée. Cet Hamiltonien servira de base conceptuelle pour l'Hamiltonien du complexe de van der Waals. En effet d'un point de vue formel il existe une analogie entre la classification de Hund des molécules diatomiques et la classification de Bratoz et Martin des complexes de van der Waals. Dans le cas des molécules diatomiques la classification (des états vibroniques) de Hund comprend six cas en fonction de l'importance relative des éléments de matrice des Hamiltoniens électronique, rotationnel et de couplage spin-orbite. Pour chaque cas la fonction d'onde est décrite par des nombre quantiques pertinents. Dans le cas des complexes de van der Waals la classification (des états rovibrationnels) de Bratoz et Martin comprend 3 cas en fonction de l'importance relative de des constantes rotationnelles du monomère, du complexe et du terme anisotrope du potentiel d'interaction. Le cas (b) de Hund est formellement analogue aux cas 1 et 2 de Bratoz et Martin. Ces derniers cas correspondent aux cas où le monomère se comporte comme un rotateur libre et le complexe comme un système pseudo-diatomique. Le développement de l'Hamiltonien rovibrationnel de la molécule diatomique permettra de poser le cadre théorique pour la description des complexes de van der Waals traités comme des systèmes pseudo-diatomiques et du couplage de Coriolis. Le couplage de Coriolis qui mélange des états propres provoque un dédoublement dans les molécules diatomiques, le doublement Λ , et de façon analogue dans les systèmes pseudo-diatomiques, le dédoublement I . Ce dédoublement est particulièrement important dans le cadre de ces travaux de thèse.

L'approximation de Born-Oppenheimer sera utilisée pour découpler les fonctions d'onde électronique et nucléaire afin d'exprimer l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour les états rovibrationnels. Les différents termes de l'Hamiltonien seront également détaillés et la fonction d'onde du système sera construite. Ensuite l'Hamiltonien du complexe de van der Waals, ou Hamiltonien pseudo-diatomique sera explicitée. Le couplage rotationnel de Coriolis et ses conséquences sur les états de vibration-rotation seront discutés. L'Hamiltonien effectif pseudo-diatomique, qui permet de modéliser la dépendance des transitions du complexe observées en fonction des nombres quantiques appropriés et d'extraire les grandeurs physiques du complexe, sera traité. Une section sera dédiée aux transitions rovibrationnelles, à leurs intensités de transition et aux règles de sélection.

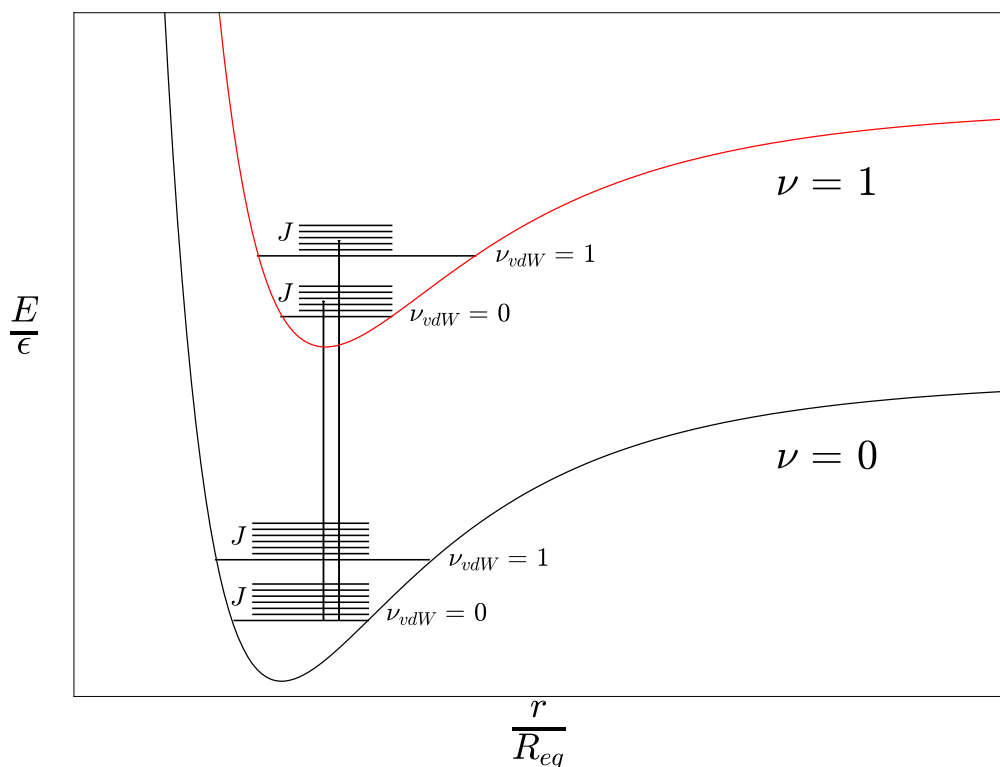


Figure 1.2 Représentation des transitions rovibrationnelles observées. L'état initial correspond au plus bas niveau vibrationnel $\nu = 0$, $\nu_{vdW} = 0$ et à des niveaux rotationnels J peuplés selon la distribution de Boltzmann. L'état final correspond à la somme d'un niveau vibrationnel excité $\nu = 1$ d'un monomère du complexe et d'un niveau vibrationnel fondamental ou excité du complexe $\nu_{vdW} = 0, 1, 2, \dots$.

I.1. Hamiltonien moléculaire diatomique

Un complexe de van der Waals composé de deux monomères *A et B* peut être modélisé comme une molécule diatomique [47] composé de deux atomes *A et B*. Il est alors possible de construire l'Hamiltonien rovibrationnel d'un dimère de van der Waals comme l'Hamiltonien d'une molécule diatomique. L'Hamiltonien est défini comme la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle :

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V} \quad \text{I-7}$$

L'opérateur $\mathbf{T} = \mathbf{T}_A + \mathbf{T}_B$ est relié à l'énergie cinétique du système (électrons \mathbf{T}_{el} et noyaux \mathbf{T}_N des atomes *A et B*) et l'opérateur \mathbf{V} décrit l'énergie potentielle du système qui comprend les interactions électrostatiques entre électrons et noyaux (V^{eN}), entre électrons (V^{ee}) et entre noyaux (V^{NN}). Le système est représenté par la fonction d'onde Ψ qui décrit l'état du système et qui est une fonction propre de l'Hamiltonien. Elle vérifie donc l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\mathbf{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) = \mathbf{E}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) \quad \text{I-8}$$

Où \mathbf{E} est l'énergie totale du système, \mathbf{r} est le vecteur position des électrons et $\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B$ sont les vecteurs position des noyaux. L'équation I-8 est difficile à résoudre pour un système à plusieurs électrons. Il est alors nécessaire d'introduire l'approximation de Born-Oppenheimer pour la détermination de la fonction d'onde Ψ .

I.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [77] consiste à découpler les mouvements des noyaux et des électrons en considérant que la masse des électrons, m_e , est très faible comparée à celle des noyaux ($\frac{m_p}{m_e} \sim 1836$). Cela se traduit par l'adaptation instantanée des électrons à la dynamique des noyaux (hypothèse adiabatique). Le mouvement des électrons se produit dans un potentiel créé par des noyaux considérés comme fixes. Les positions des noyaux sont traitées comme des paramètres dans la fonction d'onde du système. De cette façon, la fonction d'onde du système peut s'exprimer sous la forme d'un produit de fonctions d'onde électronique, $\psi_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B)$, et nucléaire $\psi_N(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B)$.

$$\Psi = \psi_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B)\psi_N(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) \quad \text{I-9}$$

L'Hamiltonien du système peut être réexprimé comme la somme d'un Hamiltonien électronique \mathbf{H}_{el} et d'un Hamiltonien nucléaire \mathbf{H}_N :

$$H = H_{el} + H_N \quad \text{I-10}$$

La fonction d'onde électronique est déterminée pour une configuration nucléaire donnée en résolvant l'équation de Schrödinger électronique :

$$\mathbf{H}_{el}\psi_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) = U_{el}\psi_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) \quad \text{I-11}$$

L'Hamiltonien électronique comprend l'opérateur d'énergie cinétique $\mathbf{T}_{el}(\mathbf{r})$ ainsi que l'opérateur d'énergie potentielle $\mathbf{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B)$. Il est décrit dans la section I.1.2.

La fonction d'onde nucléaire peut également être décomposée comme le produit d'une fonction translationnelle, d'une fonction d'onde vibrationnelle et d'une fonction d'onde rotationnelle en considérant qu'il n'y pas de couplage entre les différents mouvements. La fonction d'onde nucléaire s'écrit alors :

$$\psi_N(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) = \psi_{trs}(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B)\psi_{vib}(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B)\psi_{rot}(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) \quad \text{I-12}$$

L'Hamiltonien nucléaire (ou rovibrationnel) \mathbf{H}_N sera détaillé dans la section I.1.3.

I.1.2. Hamiltonien électronique

Pour exprimer \mathbf{H}_{el} , on considère un hétérodimère composé de deux atomes A , B de positions R_A , R_B , de masses M_A , M_B et de charge Z_A , Z_B . Le vecteur position des n électrons est noté \mathbf{r} et la distance entre deux électrons i et j est notée r_{ij} . L'Hamiltonien électronique \mathbf{H}_{el} s'exprime alors en unité atomique ($m_e = 1$ u. a, $\hbar = e^2 = 1$ et $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$) :

$$\mathbf{H}_{el} = \mathbf{T}_{el}(\mathbf{r}) + \mathbf{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) \quad \text{I-13}$$

$$\mathbf{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \left(\frac{Z_A}{r_{i,A}} + \frac{Z_B}{r_{i,B}} \right) + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \frac{Z_A Z_B}{R} \quad \text{I-14}$$

Où R désigne la distance entre A B , $r_{i,X}$ désigne la distance entre l'électron i et l'atome X et ∇_i^2 est le Laplacien de l'électron i qui est défini dans un repère cartésien (x, y, z) $\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$

La fonction d'onde électronique ainsi obtenue est caractérisée par des nombres quantiques issus d'opérateur qui commutent avec l'Hamiltonien \mathbf{H}_{el} . Dans le cas d'une molécule diatomique [78] l'opérateur \mathbf{L}_Z , qui est la projection du moment cinétique orbital sur l'axe interatomique (choisi comme l'axe z), commute avec l'Hamiltonien \mathbf{H}_{el} et permet de classer les états électroniques à l'aide du nombre quantique $\Lambda = |m_L|$, où m_L est la valeur propre de \mathbf{L}_Z . Le nombre quantique Λ peut être

égal à 0,1,2,3,... ce qui correspond respectivement aux étiquettes $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$. Toutes les valeurs de Λ non nulles sont doublement dégénérées (de valeurs propres Λ et $-\Lambda$ par symétrie planaire [78]).

Les opérateurs de spin \mathbf{S}^2 et \mathbf{S}_Z (projection de \mathbf{S} sur l'axe interatomique) commutent également avec \mathbf{H}_{el} et leurs nombres quantiques sont respectivement désignés par S et Σ . L'état électronique est alors étiqueté suivant la notation $^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$ où $\Omega = \Lambda + S$. Lorsque les systèmes considérés ne font pas intervenir le couplage spin-orbite, le nombre quantique Ω n'est pas pertinent et l'étiquette utilisée sera simplement $^{2S+1}\Lambda$. De même, la fonction d'onde électronique est généralement définie par $|m, \Lambda, S, \Sigma\rangle$ où m est le nombre quantique du niveau électronique. Elle sera notée par la suite $|m, \Lambda\rangle$.

La résolution de l'équation de Schrödinger électronique pour différentes configurations nucléaires R permet de construire la courbe (surface, pour un système à plusieurs dimensions) d'énergie potentielle $U_{el}(R)$, associée à une fonction d'onde $|m, \Lambda\rangle$, qui peut être considérée comme le potentiel effectif pour les noyaux. Ce potentiel est alors injecté dans l'Hamiltonien de rovibration (nucléaire) pour la résolution de l'équation de Schrödinger nucléaire (§ 1.1.3).

1.1.3. Hamiltonien de rovibration

L'Hamiltonien de rovibration correspond à l'opérateur d'énergie cinétique nucléaire du système et s'exprime comme la somme des opérateurs d'énergie cinétique nucléaires des deux atomes et s'écrit en coordonnées cartésiennes comme:

$$\mathbf{T}_N(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) = -\frac{1}{2\mu} \nabla_A^2 - \frac{1}{2\mu} \nabla_B^2 \quad \text{I-15}$$

La résolution de l'équation de Schrödinger nucléaire nécessite de découpler le mouvement translationnel (mouvement du centre de masse) des degrés de liberté rovibrationnels en introduisant la coordonnée du centre de masse \mathbf{C} :

$$\mathbf{C} = \frac{1}{M} \left[M_A \mathbf{R}_A + M_B \mathbf{R}_B + \sum_i^n \mathbf{r}_i \right] \quad \text{I-16}$$

Où M est la masse totale du système. On définit le vecteur $\mathbf{R} = \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B$ qui relie les noyaux A et B . A l'aide de ce jeu de coordonnées, il est alors possible de définir l'opérateur d'énergie cinétique nucléaire uniquement en fonction du vecteur \mathbf{R} :

$$\mathbf{T}_N(\mathbf{R}) = -\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 \quad \text{I-17}$$

Où $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$ est la masse réduite du diatomique. Le passage de coordonnées cartésiennes à des coordonnées sphériques (R, θ, φ) permet de séparer les composantes radiales liées à la vibration et angulaires liées à la rotation. Les relations entre les coordonnées cartésiennes et sphériques sont données par:

$$x = R \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = R \sin \theta \sin \varphi \quad \text{I-18}$$

$$z = R \cos \theta$$

Dans ce référentiel, l'opérateur Laplacien s'exprime alors :

$$\nabla_R^2 = \frac{1}{R^2} \left[\frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad \text{I-19}$$

Les deuxième et troisième termes de l'équation I-19 constituent le moment angulaire rotationnel \mathbf{N} des noyaux tel que $\mathbf{N} = \mathbf{R} \times \mathbf{P}$ où \mathbf{P} est la quantité de mouvement des noyaux. Finalement l'Hamiltonien nucléaire s'écrit :

$$\mathbf{T}_N(\mathbf{R}) = -\frac{1}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{1}{2\mu R^2} \mathbf{N}^2 \quad \text{I-20}$$

Le premier terme est la partie radiale de l'Hamiltonien nucléaire et décrit le mouvement vibrationnel. Le second terme est la partie angulaire du l'Hamiltonien nucléaire. Il décrit le mouvement rotationnel et correspond à l'Hamiltonien rotationnel \mathbf{H}_{rot} .

Dans le cas où les couplages entre états électroniques $^{2S+1}\Lambda$ sont négligeables le nombre quantique N associé à l'opérateur \mathbf{N} est un bon nombre quantique et est utilisé pour décrire la fonction d'onde rotationnelle. L'opérateur \mathbf{N} permet ainsi de déterminer la fonction d'onde rotationnelle par résolution de l'équation :

$$\mathbf{H}_{\text{rot}} |m, \Lambda\rangle |N\rangle = E_{\text{rot}}^{m, \Lambda, N} |m, \Lambda\rangle |N\rangle \quad \text{I-21}$$

Où $E_{\text{rot}}^{m, \Lambda, N}$ est l'énergie de l'état rotationnel N et $|N\rangle$ la fonction d'onde rotationnelle.

Dans le cas où les couplages entre états électroniques $^{2S+1}\Lambda$ ne sont pas négligeables, le nombre quantique N n'est plus un bon nombre quantique et l'opérateur \mathbf{N} doit être dans ce cas exprimé en fonction d'autres moments angulaires pour résoudre l'équation de Schrödinger nucléaire. Pour une molécule diatomique, le choix de ces moments angulaires dépend de

l'importance relative des éléments de matrice des Hamiltoniens électronique \mathbf{H}_{el} , rotationnel \mathbf{H}_{rot} et du couplage spin-orbite \mathbf{H}_{SO} . Les combinaisons possibles de ces Hamiltoniens sont au nombre de 6 et correspondent aux cas de Hund [79]. Dans le cadre de ces travaux de thèse, seul le cas (b), qui correspond à la relation d'ordre $\mathbf{H}_{el} > \mathbf{H}_{rot} > \mathbf{H}_{SO}$ (\mathbf{H}_{SO} est négligeable dans les résultats qui seront présentés). Dans cette représentation, l'opérateur \mathbf{N} est alors exprimé par :

$$\mathbf{N} = \mathbf{K} - \mathbf{L} \quad \text{I-22}$$

Où \mathbf{K} est l'opérateur du moment angulaire total privé du spin $\mathbf{K} = \mathbf{J} - \mathbf{S}$. L'Hamiltonien rotationnel peut s'écrire en fonction des opérateurs \mathbf{K} et \mathbf{L} :

$$\mathbf{H}_{rot} = \frac{1}{2\mu R^2} (\mathbf{K} - \mathbf{L})^2 \quad \text{I-23}$$

$$\mathbf{H}_{rot} = \frac{1}{2\mu R^2} [\mathbf{K}^2 + \mathbf{L}^2 - \mathbf{K} \cdot \mathbf{L} - \mathbf{L} \cdot \mathbf{K}] \quad \text{I-24}$$

Les opérateurs \mathbf{K} et \mathbf{L} commutent et leur produit vérifie la relation suivante :

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{L} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{K} = K_z L_z + \frac{1}{2} (K_+ L_- + K_- L_+) \quad \text{I-25}$$

$$K_{\pm} = K_x \pm iK_y \quad \text{I-26}$$

$$L_{\pm} = L_x \pm iL_y \quad \text{I-27}$$

Où A_x, A_y, A_z sont les composantes du moment angulaire \mathbf{A} . K_z est la projection de \mathbf{K} sur l'axe interatomique et K_{\pm} et L_{\pm} sont les opérateurs d'échelle. Finalement, l'Hamiltonien rotationnel s'écrit de la manière suivante :

$$\mathbf{H}_{rot} = \frac{1}{2\mu R^2} [\mathbf{K}^2 + \mathbf{L}^2 - 2K_z L_z - K_+ L_- - K_- L_+] \quad \text{I-28}$$

Les termes de \mathbf{H}_{rot} seront discutés dans la section I.2 pour un complexe de van der Waals. Il est à noter que les termes L_{\pm} mélangent des états avec $\Delta\Lambda = \pm 1$. Cette interaction représente le couplage de Coriolis et a des conséquences importantes sur les systèmes étudiés dans ces travaux de thèse, notamment en provoquant la levée de dégénérescence des états de Λ non nuls. Cette levée de dégénérescence entraîne un dédoublement Λ (« Λ -doubling »). Les fonctions propres $|K, \Lambda\rangle$ de l'Hamiltonien rotationnel sont obtenues par la résolution de l'équation I-8 :

$$\mathbf{H}_{rot}|m, \Lambda\rangle|K, \Lambda\rangle = E_{rot}^{m\Lambda K}|m, \Lambda\rangle|K, \Lambda\rangle \quad \text{I-29}$$

Finalement, pour obtenir la fonction d'onde radiale notée $\psi_{mv\Lambda K}(R)$ (ou $\psi_{mv\Lambda N}(R)$) où v est un état vibrationnel, il est nécessaire de résoudre l'équation 1-8 en insérant le potentiel électronique $U_{el}^{m\Lambda}$ d'un état $|m, \Lambda\rangle$ et les éléments matrice de l'Hamiltonien rotationnel de $E_{rot}^{m\Lambda K} = \langle K, \Lambda | \langle m, \Lambda | \mathbf{H}_{rot} | m, \Lambda \rangle | K, \Lambda \rangle$ (ou $E_{rot}^{m\Lambda N} = \langle N | \langle m, \Lambda | \mathbf{H}_{rot} | m, \Lambda \rangle | N \rangle$) :

$$\left[-\frac{1}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + U_{el}^{m\Lambda} + E_{rot}^{m\Lambda K} - E_{vib}^{mv\Lambda K} \right] \psi_{mv\Lambda K}(R) = 0 \quad \text{I-30}$$

Où $E_{vib}^{mv\Lambda K}$ (ou $E_{vib}^{mv\Lambda N}$) est l'énergie de l'état vibrationnel v . La fonction d'onde totale correspond au produit des fonctions d'onde électronique, vibrationnelle et rotationnelle et elle est notée $|m, v, \Lambda, K\rangle$ (ou $|m, v, \Lambda, N\rangle$). La parité de la fonction d'onde totale $|m, v, \Lambda, K\rangle$ (ou $|m, v, \Lambda, N\rangle$) obtenue par inversion spatiale ($\mathbf{R} \rightarrow -\mathbf{R}$), est indiquée par l'opérateur de parité :

$$\pi = (-1)^K \quad \text{I-31}$$

Pour les états Σ non dégénérés, tous les niveaux K (ou N) ont la même parité. Pour les niveaux $\Lambda \neq 0$, la parité est positive (+) pour des valeurs de K (ou N) paires, et négatives (−) pour des valeurs de K (ou N) impaires. Ainsi la parité des niveaux rotationnels alterne entre (+) et (−). Pour simplifier la représentation des états vibrationnels, il est possible d'utiliser une notation de la parité e/f [80,81] en factorisant le terme $(-1)^K (-1)^N$ qui génère l'alternance de parité et permet de réexprimer la fonction d'onde comme la somme des contributions des fonctions d'ondes liées aux valeurs propres Λ et $-\Lambda$:

$$|m, v, K, \Lambda, p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|m, v, K, \Lambda, p\rangle + (-1)^K p |m, v, K, \Lambda, p\rangle] \quad \text{I-32}$$

Où p est un nombre quantique qui correspond à un état e lorsqu'il est égal à 1 et à un état f lorsqu'il est égal à -1 . Cette représentation permet de simplifier la notation des transitions, de leurs règles de sélection et des couplages rotationnels (§ 1.2).

Pour l'analyse des spectres des spectres rovibrationnels, il est nécessaire de disposer d'un Hamiltonien effectif qui exprime l'énergie en fonction des niveaux rotationnels et des grandeurs spectroscopiques. La section suivante est dédiée à l'expression de cet Hamiltonien.

1.1.4. Hamiltonien diatomique effectif

L'énergie rovibrationnelle d'une molécule diatomique est la somme de l'énergie vibrationnelle et de l'énergie rotationnelle:

$$H = \langle v, N, \Lambda | \mathbf{H}_{vib} + \mathbf{H}_{rot} | v, N, \Lambda \rangle \quad \text{I-33}$$

Pour exprimer cette énergie rovibrationnelle, on se limitera au cas où les couplages entre les états $^{2S+1}\Lambda$ sont négligeables pour lequel le nombre quantique N est un bon nombre quantique. Les couplages seront traités spécifiquement pour les complexes de van der Waals dans la section 1.2. L'énergie d'un état vibrationnel v , $E_{vib}(v)$, correspond au niveau d'énergie d'un oscillateur harmonique unidimensionnel [82] :

$$E_{\text{vib}}(v) = G(v) = v_0\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad \text{I-34}$$

Où v_0 est la fréquence de vibration de la molécule diatomique. L'énergie d'un état rotationnel N , $E_{\text{rot}}(N)$, correspond à l'élément de matrice de l'équation I-21 :

$$E_{\text{rot}}(N) = \frac{1}{2\mu R^2} \langle v, N, \Lambda | \mathbf{N}^2 | v, N, \Lambda \rangle = BN(N+1) \quad \text{I-35}$$

$$B = \frac{1}{2\mu R^2} \text{ (u. a)} \quad \text{I-36}$$

$$\mathbf{N}^2 |v, N, \Lambda\rangle = N(N+1) |v, N, \Lambda\rangle \quad \text{I-37}$$

Où B est la constante rotationnelle de la molécule, et R est la distance d'équilibre de la molécule diatomique. L'équation I-35 est valide pour un rotateur rigide. Cependant, lors de leur rotation, les atomes subissent une force centrifuge qui écarte la molécule de sa position d'équilibre. Cela se traduit par une perturbation des niveaux rotationnels. L'énergie rotationnelle devient [83] :

$$E_{\text{rot}}(N) = BN(N+1) - D[N(N+1)]^2 \quad \text{I-38}$$

Où D est la constante de distorsion centrifuge qui a pour expression [84] :

$$D = \frac{4B^3}{v_0^2} \quad \text{I-39}$$

L'énergie rovibrationnelle est la somme des termes rotationnel I-38 et vibrationnel I-34:

$$E = E_{\text{vib}}(v) + BN(N+1) - D[N(N+1)]^2 \quad \text{I-40}$$

Dans la section suivante, la fonction d'onde construite, les expressions des Hamiltoniens et les nombres quantiques pertinents pour la description du système diatomique seront utilisés comme base conceptuelle pour définir la rovibration dans les complexes de van der Waals considérés comme des pseudo-diatomiques [47,85]. Le couplage de Coriolis, ses conséquences sur les états rovibrationnels et les Hamiltoniens effectifs seront discutés dans le cadre des complexes pseudo-diatomiques.

I.2. Hamiltonien du complexe de van der Waals

L'Hamiltonien d'un complexe de van der Waals composé d'un monomère A et d'un gaz rare GR s'écrit comme la somme de l'Hamiltonien du monomère A et de l'Hamiltonien du gaz rare et de l'Hamiltonien de rovibration du complexe de van der Waals :

$$\mathbf{H}_{TOT} = \mathbf{H}_A + \mathbf{H}_{GR} + \mathbf{H}_{vdW} \quad \text{I-41}$$

L'Hamiltonien électronique du système se compose de l'Hamiltonien électronique du monomère et de l'Hamiltonien du gaz rare et il est associé à un état électronique noté m . Dans le cadre de ces travaux de thèse, le monomère A est une molécule polyatomique (NH_3 , H_2O), l'Hamiltonien rovibrationnel du monomère \mathbf{H}_A^N est donc celui d'une molécule polyatomique. Il est associé à des fonctions propres notées $|v\rangle$ où v est l'état vibrationnel du monomère, \mathbf{j} est le moment angulaire du monomère et k sa projection sur l'axe de symétrie du monomère. Par la suite, le monomère sera considéré comme une molécule diatomique (Hamiltonien I-20) de constante rotationnelle b (et le nombre quantique k sera omis dans les sections I.2.1 et I.2.2).

L'Hamiltonien rovibrationnel du complexe est la somme des Hamiltoniens rovibrationnel du monomère et du complexe de van der Waals. Par analogie avec l'équation I-20, il s'exprime :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_A^N + -\frac{1}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{1}{2\mu R^2} \mathbf{l}^2 + V_{int}(R) \quad \text{I-42}$$

Où R est la distance entre le centre de masse du monomère A et le gaz rare GR, μ la masse réduite du complexe, \mathbf{l} l'opérateur moment angulaire rotationnel du complexe autour de l'axe de van der Waals reliant le GR et A (« end-over-end rotation ») et $V_{int}(R)$ le potentiel d'interaction décrit par l'équation I-5. Il est associé à des fonctions propres notées $|v, v_{vdW}, \mathbf{j}, \mathbf{l}, \mathbf{J}\rangle$ où v_{vdW} est l'état vibrationnel du complexe, \mathbf{J} est le nombre quantique associé au moment angulaire total \mathbf{J} du complexe. Pour un état rotationnel $|\mathbf{j}, k\rangle$ du monomère, les états rotationnels $|\mathbf{j}, \mathbf{l}, \mathbf{J}\rangle$ du complexe sont dits en corrélation.

A l'instar des molécules diatomiques, lorsque le couplage entre le moment angulaire du monomère et celui du complexe sont importants, le nombre quantique l n'est plus un bon nombre quantique. Il doit être exprimé en fonction des opérateurs de moment angulaire du monomère \mathbf{j} (équivalent formel du nombre quantique L pour la molécule diatomique) et de moment angulaire total du complexe \mathbf{J} (équivalent formel du nombre quantique K pour la molécule diatomique dans la représentation dite « body-fixed »):

$$l = \mathbf{J} - \mathbf{j} \quad \text{I-43}$$

La composante angulaire se réexprime de façon similaire à l'équation I-24. L'Hamiltonien I-42 devient :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_A^N + -\frac{1}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{1}{2\mu R^2} (\mathbf{J}^2 + \mathbf{j}^2 - 2\mathbf{j} \cdot \mathbf{J})^2 + V_{int}(R) \quad \text{I-44}$$

Le terme $\mathbf{j} \cdot \mathbf{J}$ est alors responsable du couplage de Coriolis. L'Hamiltonien I-44 est associé à des fonctions propres $|v, v_{vdw}, \mathbf{j}, K, \mathbf{J}\rangle$, où K est la projection du moment angulaire total \mathbf{J} (ou de façon équivalente du moment angulaire du monomère \mathbf{j}) sur l'axe intermoléculaire (valeur propre de J_z). Le nombre quantique K (équivalent au nombre quantique Λ des molécules diatomiques) est un bon nombre quantique pour la description de la rotation. Les états rotationnels du complexe $|\mathbf{j}, K, \mathbf{J}\rangle$ sont en corrélation avec les états $|\mathbf{j}\rangle$ du monomère. Les états du complexe sont étiquetés avec le nombre

quantique K et l'état du monomère avec lequel ils corrélerent est désigné par la notation $\Omega(j, k)$ où $\Omega = |K|$. Comme pour les molécules diatomiques, le nombre quantique Ω peut être égal à 0,1,2,3,... qui correspond respectivement aux étiquettes $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$. Toutes les valeurs de Ω non nulles sont doublement dégénérées.

Généralement le potentiel intermoléculaire est exprimé sous la forme d'un polynôme de Legendre[47]. Par la suite, le potentiel sera exprimé de façon simplifiée comme suit :

$$V(R, \theta) = \sum_i V_i(R) P_i(\cos \theta) \quad \text{I-45}$$

Où $P_i(\cos \theta)$ est un polynôme de Legendre, $V_i(R)$ est la fonction de force radiale (« radial strength function ») et θ est l'angle entre l'axe intermoléculaire et l'axe de symétrie du monomère A . Dans le cadre de l'approche qualitative de la description du couplage de Coriolis, on limite le potentiel aux termes pairs du développement jusqu'à l'ordre 2. Le polynôme devient :

$$V(R, \theta) = V_0 + V_2(R) P_2(\cos \theta) \quad \text{I-46}$$

Où V_0 est un terme isotrope qui induit un décalage systématique uniforme des niveaux rotationnels pour le complexe (indépendant de l'état rotationnel). Il sera omis dans les sections I.2.1 et I.2.2 par souci de simplification. Le terme V_2 est le terme anisotrope dominant. Il entraîne un décalage différent des niveaux rotationnels du complexe en fonction du nombre quantique rotationnel et de la parité ce qui aboutit à la levée de dégénérescence des niveaux rotationnels. Dans le cas des complexes faiblement liés, ce phénomène correspond au dédoublement l (« l -doubling »).

L'influence du terme de couplage de Coriolis sur l'énergie rotationnelle dépend de l'importance relative de la constante rotationnelle du monomère, de la constante rotationnelle du complexe et du terme anisotrope du potentiel. Le classement relatif de ces grandeurs correspond aux 3 cas décrits par Bratoz et Martin[47,86,87]. Les cas 1 et 2 seront traités dans les sous-sections suivantes et correspondent aux cas où le monomère se comporte comme un rotateur libre. Le cas 3 correspond au cas où le complexe se comporte comme une molécule quasi-rigide et est traité comme une toupie asymétrique [47].

I.2.1. Couplage rotationnel : faible anisotropie

Le cas 1 correspond aux complexes pour lesquels l'anisotropie du potentiel intermoléculaire est faible et la perturbation des niveaux rotationnels du complexe est négligeable. Lorsque l'anisotropie est faible, le nombre quantique l est un bon nombre quantique et l'Hamiltonien I-42 est utilisé avec la base d'états $|v, v_{vdW}, j, l, J\rangle$. L'Hamiltonien est dans ce cas diagonal pour tous les nombres quantiques. L'élément de matrice pour un état rovibrationnel du complexe s'écrit (la distorsion est négligée):

$$H_{v,v_{vdW},j,l,J} = \langle v, v_{vdW}, j, l, J | \mathbf{H} | v, v_{vdW}, j, l, J \rangle = E_v^A + E_{vdW} + bj(j+1) + Bl(l+1) + V_2 f_2 \quad \text{I-47}$$

Où E_v^A et E_{vdW} sont respectivement les énergies vibrationnelles du monomère et du complexe. Les termes $bj(j+1)$ et $Bl(l+1)$ sont respectivement les énergies rotationnelles du monomère et du dimère. $V_2 f_2$ est l'élément de matrice du terme d'anisotropie du potentiel intermoléculaire et f_2 a pour expression :

$$f_2 = \langle j, l, J | P_2(\cos \theta) | j, l, J \rangle_{v,v_{vdW}} \quad \text{I-48}$$

Où $\langle . \rangle_{v,v_{vdW}}$ désigne un élément de matrice pour un état vibrationnel $|v, v_{vdW}\rangle$ donné. Le cas 1 s'applique donc lorsque l'élément de matrice du potentiel anisotrope est beaucoup plus faible que la progression énergétique rotationnelle du complexe :

$$4Bl \gg V_2 f_2 \quad \text{I-49}$$

La condition **I-49** de validité du cas 1 garantit que l'écart entre états rotationnels l pour des états j et J donnés du complexe n'est (pratiquement) pas perturbé par le potentiel, le nombre quantique l est donc bon pour la description du système. L'énergie rovibrationnelle du système s'écrit de façon analogue à celle d'une molécule diatomique (I-38) :

$$E(v, v_{vdW}, l) = E_{v,j}^A + E_{vdW} + bj(j+1) + Bl(l+1) - D[l(l+1)]^2 \quad \text{I-50}$$

Où $E_{v,j}^A$ est l'énergie rovibrationnelle du monomère. Si la condition **I-49** n'est pas vérifiée il est nécessaire de prendre en compte la perturbation des niveaux rotationnels du complexe et de changer de nombre quantique. Ce cas est traité dans la sous-section suivante.

I.2.2. Couplage rotationnel : couplage de Coriolis

Le cas 2 concerne les systèmes pour lesquels la composante anisotrope du potentiel est du même ordre de grandeur que l'écart entre niveaux l et faible comparé à l'écart entre niveaux rotationnels du monomère j . La progression des niveaux j n'est pas perturbée et j demeure un bon nombre quantique. Dans ce cas le moment angulaire l n'est plus conservé. Le moment angulaire du monomère \mathbf{j} est fortement couplé à l'axe intermoléculaire avec une projection K . Le nombre quantique K forme avec la rotation du complexe le moment angulaire total \mathbf{J} . L'Hamiltonien **I-44** doit alors être utilisé avec la base $|v, v_{vdW}, j, K, J\rangle$ où p est la parité. L'Hamiltonien est diagonal pour les nombres quantiques j et J et possèdent des éléments non-diagonaux en K . L'élément de matrice rovibrationnel s'écrit alors :

$$H_{v,v_{vdW},j,l,J} = E_v^A + E_{vdW} + bj(j+1) + \langle j, K, J, p | \mathbf{J}^2 + \mathbf{j}^2 - 2\mathbf{j} \cdot \mathbf{J} | j', K', J', p' \rangle_{v,v_{vdW}} + V_2 g_2 \quad \text{I-51}$$

$V_2 g_2$ est l'élément de matrice du terme d'anisotropie du potentiel intermoléculaire et g_2 a pour expression :

$$g_2 = \langle j, K, J, p | P_2(\cos \theta) | j', K', J', p' \rangle_{v, v_{vdW}} \quad \text{I-52}$$

Pour un état $|v, v_{vdW}\rangle$ donné, le terme rotationnel du complexe s'écrit $\langle j, K, J, p | \mathbf{J}^2 + \mathbf{j}^2 - 2\mathbf{j} \cdot \mathbf{J} | j', K', J', p' \rangle$. De façon similaire à l'équation I-28, il peut se développer ainsi :

$$\langle j, K, J, p | \mathbf{J}^2 + \mathbf{j}^2 - 2j_z J_z - j_+ J_- - j_- J_+ | j', K', J', p' \rangle \quad \text{I-53}$$

Où j_{\pm} et J_{\pm} sont les opérateurs d'échelle. Ils sont responsables du couplage de Coriolis en faisant interagir des états de même j et J mais de K différents. Les termes de couplage des états sont non diagonaux et les états rovibrationnels sont des mélanges d'états : un majoritaire qui correspond à l'état pur perturbé et un minoritaire qui correspond à l'état en interaction. Il est également possible d'avoir plusieurs états en interaction (plusieurs états minoritaires). Ces opérateurs s'expriment comme une combinaison des composantes x et y de leurs moments angulaires respectifs :

$$J_{\pm} = J_x \mp iJ_y \quad \text{I-54}$$

$$j_{\pm} = j_x \pm ij_y \quad \text{I-55}$$

Les termes diagonaux de l'équation I-53 s'expriment ainsi :

$$\langle j, K, J, p | \mathbf{J}^2 + \mathbf{j}^2 - 2j_z J_z | j', K', J', p' \rangle = [J(J+1) + j(j+1) - 2K^2] \delta_{jj'} \delta_{JJ'} \delta_{KK'} \delta_{pp'} \quad \text{I-56}$$

Où le terme δ_{ij} est le delta de Kronecker qui est égal à 1 si i et j sont égaux et 0 sinon. Le terme diagonal de l'Hamiltonien effectif des états rotationnels s'exprime alors :

$$H_{\text{rot}} = B[J(J+1) - K^2] - D[J(J+1) - K^2]^2 \quad \text{I-57}$$

les termes non-diagonaux de l'équation I-53 sont donnés par :

$$\begin{aligned} & \langle j, K, J, p | -j_+ J_- - j_- J_+ | j', K', J', p' \rangle \\ &= -[J(J+1) - K(K \pm 1)]^{\frac{1}{2}} [j(j+1) - K(K \pm 1)]^{\frac{1}{2}} \delta_{jj'} \delta_{JJ'} \delta_{K \pm 1 K'} \delta_{pp'} \end{aligned} \quad \text{I-58}$$

Le terme non-diagonal de l'Hamiltonien effectif des états rotationnels s'exprime alors :

$$H_{\text{cor}} = -C[J(J+1) - K(K \pm 1)]^{\frac{1}{2}} [j(j+1) - K(K \pm 1)]^{\frac{1}{2}} \quad \text{I-59}$$

Où C est un paramètre proportionnel à la constante B qui prend en compte les coefficients de mélange des états en interaction [51]. L'expression I-58 permet de déduire la sélectivité du couplage de Coriolis [47,85,87]. Le couplage n'existe que pour :

- Des états de même j et J
- Des états de même parité $e \leftrightarrow e$ et $f \leftrightarrow f$

- Pour des nombres quantiques K tels que $\Delta K = \pm 1$

Les conséquences de ces règles de sélection et leur traitement sont discutés dans le cadre de ces travaux de thèse entre des états Σ ($K = 0$) et Π ($K = 1$). Les états Σ ne sont pas dégénérés (une seule parité) contrairement aux états Π . Cela se traduit par la perturbation d'une seule des deux parités de l'état Π . La conséquence de la sélectivité de la perturbation est l'apparition d'un dédoublement (« l -doubling ») des parités e/f de l'état Π qui se répercute sur les états rotationnels du complexe. L'équation I-58 montre également que l'importance du couplage de Coriolis augmente avec les nombres quantiques j et J .

Finalement, les effets du couplage de Coriolis dépendent également de la différence d'énergie entre les états Σ et Π en interaction. Le traitement utilisé pour la détermination des énergies des états est défini par cette différence d'énergie et l'importance des termes de couplage par rapport à cet écart énergétique.

Lorsque l'écart énergétique entre les états en interaction est important comparé au terme de couplage I-59, le mélange des états $\Delta K = \pm 1$ est faible et peut être considéré comme identique pour les différents niveaux rotationnels J du complexe. Dans ce cas, l'écart énergétique entre composantes e/f de l'état Π est considéré comme constant. Il est alors possible de définir une constante q de dédoublement l [17,88] qui représente l'écart en énergie entre les états e/f . L'énergie rotationnelle peut alors être déduite grâce à la relation :

$$H_{\text{rot}} = B[J(J + 1) - K^2] - D[J(J + 1) - K^2]^2 \pm \frac{q}{2}[J(J + 1)] \pm q_D[J(J + 1)]^2 \quad \text{I-60}$$

Où q_D représente le terme de distorsion de la constante de dédoublement. Bien qu'une seule parité de l'état Π est perturbée, cette approche est équivalente à définir une constante rotationnelle B_e (B_f) pour chaque état e/f :

$$B_e = B + q/2 \quad \text{I-61}$$

$$B_f = B - q/2 \quad \text{I-62}$$

Lorsque l'écart énergétique entre les états en interaction est du même ordre de grandeur que l'amplitude du dédoublement, le couplage de Coriolis est plus intense et varie en fonction de J . La détermination de l'énergie rotationnelle des états couplés passe alors par la diagonalisation de l'Hamiltonien en prenant en compte les termes de couplage de Coriolis [17,47] :

$$\begin{pmatrix} H_{\text{rot}}^{\Sigma} & H_{\text{cor}} \\ H_{\text{cor}} & H_{\text{rot}}^{\Pi} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{I-63}$$

Où H_{rot}^{Σ} et H_{rot}^{Π} sont les éléments de matrice diagonaux I-57 pour les états Σ et Π . H_{cor} est le terme non-diagonal. Pour le couplage d'états $j = 1$ H_{cor} s'écrit [51] :

$$H_{\text{cor}} = -\beta[J(J+1)]^{1/2} \quad \text{I-64}$$

$$\text{où } \beta = 2C \quad \text{I-65}$$

Cette approche permet la détermination des constantes rotationnelles pour les systèmes qui manifestent un couplage de Coriolis, à condition d'observer expérimentalement des transitions rovibrationnelles des 2 états impliqués dans le couplage. La section suivante est dédiée à la description des transitions rovibrationnelles. Les règles de sélection et les expressions des intensités de raies seront détaillées.

I.3. Transitions rovibrationnelles

I.3.1. Intensité de transition

En spectroscopie d'absorption directe, le spectre enregistré est celui de l'atténuation de l'intensité du faisceau laser incident. Cette atténuation est due à l'absorption des photons par le système moléculaire (molécule, complexe moléculaire) qui induit une transition rovibrationnelle entre un état initial $|v, j, J, M\rangle$ et un état final $|v', j', J', M'\rangle$ (Où M est le nombre quantique magnétique du moment angulaire J). L'Hamiltonien d'interaction entre la radiation et le dipôle est :

$$H_{\text{int}} = \mu \cdot \mathbf{E} \quad \text{I-66}$$

Où \mathbf{E} est un champ électrique qui oscille à une fréquence ω et μ l'opérateur du moment dipolaire qui s'écrit :

$$\mu = \sum_{k=1}^n e_k r_k \quad \text{I-67}$$

Où e_k et r_k sont respectivement la charge et la position de la particule k . Le moment dipolaire peut être développé en série de Taylor autour de la position d'équilibre r_e :

$$\mu = \mu_e + \sum_k \left(\frac{\partial \mu}{\partial r_k} \right)_{r_e} r_k + \dots \quad \text{I-68}$$

Où le premier terme est le dipôle permanent de la molécule. La transition par absorption de photon se produit à condition que la fréquence d'oscillation du champ électrique corresponde à la différence d'énergie entre les états initial et final. L'élément de matrice du moment dipolaire correspond à l'amplitude de probabilité pour la transition entre deux états initial et final donnés et s'écrit [89] :

$$\mu_{i \rightarrow f} = |\langle v, J, M | \mu | v', J', M' \rangle|^2 \quad \text{I-69}$$

Dans le cas des transitions rovibrationnelles le dipôle permanent n'intervient pas du fait de l'orthogonalité des états vibrationnels. Le moment de transition entre deux états rovibrationnels s'exprime alors :

$$\mu_{i \rightarrow f} = \left| \left\langle J, M \left| \sum_k \left(\frac{\partial \mu}{\partial r_k} \right)_{r_e} \langle v | r_k | v' \rangle \right| J', M' \right\rangle \right|^2 \quad \text{I-70}$$

On définit la force de transition à partir de l'équation **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** comme suit [89] :

$$S_{i \rightarrow f} = \sum_{M, M'} |\mu_{i \rightarrow f}|^2 \quad \text{I-71}$$

La force de transition peut être factorisée en un produit d'une force de transition vibronique $S(v, J, v', J')$ et d'une force de transition rotationnelle $S(J, J')$. Ce dernier terme correspond au facteur Hönl-London pour les systèmes diatomiques et pseudo-diatomiques. L'expression de ce terme dépend des nombres quantiques rotationnels. L'intensité des transitions rovibrationnelles est exprimée par [85] :

$$S(v_{if}, T) = \frac{\pi N_A g_i}{3 \hbar^2 \varepsilon_0 c} (E_{fJ} - E_{iJ'}) \frac{e^{-\frac{E_{iJ'}}{kT}} - e^{-\frac{E_{fJ}}{kT}}}{Q(T)} S_{i \rightarrow f} \quad \text{I-72}$$

Où N_A , \hbar , ε_0 et c sont respectivement la constante d'Avogadro, la constante de Planck réduite, la constante diélectrique du vide et la vitesse de la lumière. Les énergies E_{fJ} et $E_{iJ'}$ correspondent aux états rovibrationnels initial et final et g_i est le poids statistique de spin nucléaire. La fonction de partition rotationnelle $Q(T)$ pour une température donnée T est :

$$Q(T) = \sum_J g_i (2J + 1) e^{-\frac{E_{fJ}}{kT}} \quad \text{I-73}$$

Où le facteur $(2J + 1)$ est la dégénérescence du nombre quantique magnétique. Les règles de sélection des transitions rovibrationnelles sont déduites à partir du moment de transition grâce aux symétries des fonctions d'onde [89]. Le formalisme détaillé du calcul des intensités pour les complexes de van der Waals est rigoureusement décrit par Ad van der Avoird et Paul Wormer [85]. Les règles de sélection sont données dans la section suivante.

I.3.2. Règles de sélection

Les transitions vibrationnelles obéissent à la règle de sélection :

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad \text{I-74}$$

Les transitions impliquant plus d'un quanta d'énergie sont permises grâce à l'anharmonicité du potentiel et sont nommées « overtones ». Les transitions actives en infrarouge sont identifiées à l'aide de la théorie des groupes.

Les transitions rotationnelles obéissent aux règles de sélection suivantes :

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \text{I-75}$$

Dans la notation de symétrie e/f , les transitions $\Delta J = 0$ impliquent un changement de symétrie et les transitions $\Delta J = \pm 1$ impliquent une conservation de symétrie. On définit alors trois types de branches P , Q et R :

$$P : \Delta J = -1, e \leftrightarrow e \text{ ou } f \leftrightarrow f$$

$$Q : \Delta J = 0, e \leftrightarrow f$$

$$R : \Delta J = +1, e \leftrightarrow e \text{ ou } f \leftrightarrow f$$

Dans le cas des molécules diatomiques, les facteurs de Hönl-London sont plus importants pour les branches Q qui sont donc plus intenses que les branches P et R dont les intensités sont généralement comparables. Dans les cas des complexes de van der Waals [85] les couplages de Coriolis peuvent entraîner des déséquilibres importants d'intensités entre les branches P et R .

Chapitre II

Le Montage SPIRALES

II.1. Le jet supersonique	52
II.1.1. Thermodynamique du jet.....	53
II.1.1.A. Nombre de Mach	53
II.1.1.B. Grandeurs thermodynamiques et élargissements de raies	55
II.1.1.C. Effet du gaz porteur	58
II.1.1.D. Effet de dilution	59
II.1.1.E. Relaxation des degrés de liberté internes et différentes températures dans le jet	60
II.1.1.F. Formation de complexes faiblement liés	60
II.1.1.G. Illustrations des applications du jet supersonique pulsé.....	62
II.1.2. Mise en œuvre expérimentale de l'enceinte du jet pulsé	65
II.2. Sources laser dans le moyen infrarouge et cavité multipassages.....	70
II.2.1. Laser à cascade quantique (QCL).....	71
II.2.2. Cavité astigmatique multipassages	72
II.3. Principe de l'expérience	76
II.3.1. Modulation de fréquence et balayage en fréquence.....	77
II.3.2. Contrôle instrumental	77
II.3.1. Procédure de calibration relative	79

L'étude de la dynamique interne des complexes moléculaires peut être envisagée en couplant un jet supersonique avec des sources de lumière dotées d'une finesse spectrale suffisante (de l'ordre de quelques dizaines de MHz) dans le but de résoudre la structure rovibrationnelle des transitions observées. Dans les années 90, de tels montages expérimentaux ont été développés pour l'étude des complexes non-covalents [22,90-92] et plus récemment le dispositif expérimental Jet-AILES [93]. Fruit de la collaboration entre l'Institut de Physique de Rennes, les laboratoires PhLAM à Lille, MONARIS à Paris et la ligne AILES du synchrotron SOLEIL, ce dispositif associe un jet moléculaire continu d'expansion supersonique planaire (injecteur fente) à un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier haute résolution (IRTF) de type Bruker IFS 125. L'interféromètre de Michelson doté d'une différence de marche de 8 mètres permet d'atteindre une résolution maximale de 0.00102 cm^{-1} (30 MHz). Outre Les sources internes IR du spectromètre, le rayonnement synchrotron optimisé dans la gamme $7\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ est disponible pour enregistrer des spectres IRTF à haute résolution. Dans le cadre de l'étude des complexes moléculaires faiblement liés, le montage Jet-AILES a permis de caractériser des complexes à liaison hydrogène [93,94]. Les points forts du montage Jet-AILES sont :

- L'accès à une très large gamme infrarouge (de 15 à 9000 cm^{-1}) : il est possible d'enregistrer des spectres IR dans des conditions expérimentales optimisées en utilisant la meilleure combinaison de source IR/séparatrice/détecteur dans la gamme de fréquence choisie.
- Le fort débit molaire du jet continu (jusqu'à 40 slm (standard.litre.mn⁻¹) ou 100 mol.h^{-1}) contribue à augmenter la sensibilité du montage et à favoriser la formation de complexes faiblement liés par rapport à un montage jet continu-spectrométrie IRTF de débit molaire 100 fois plus faible développé précédemment au sein du laboratoire LADIR [95,96].
- La possibilité d'utiliser le rayonnement synchrotron de forte brillance, particulièrement dans le lointain infrarouge (3 fois plus de photons dans la région $200\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$, et 10 fois plus dans la région $80\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ par rapport à une source interne de type global), permet de sonder les modes basse fréquence des liaisons intermoléculaires de complexes pour lesquels peu de données existent.

Cependant la sensibilité du montage Jet-AILES reste limitée pour plusieurs raisons:

- La technique d'acquisition utilisée pour un spectromètre à transformée de Fourier à balayage continu (modèle le plus courant) ne permet pas la synchronisation avec un jet pulsé. Seuls des spectromètres IRTF de type step-scan sont compatibles avec une telle association : dans ce cas, l'acquisition d'un scan point par point lorsque le miroir mobile est à l'arrêt ne permettrait d'envisager que l'enregistrement de spectres à basse résolution.
- L'interaction entre le faisceau IR et le jet moléculaire se limite à un seul passage. La mise en œuvre d'un dispositif optique à multiples passages est très difficile pour deux principales raisons : (i) les sources spectrales utilisées pour la spectroscopie à transformée de Fourier ne sont pas cohérentes, ce qui oblige à refocaliser le faisceau avec de nombreuses optiques après chaque passage au centre du jet. (ii) la pression résiduelle élevée ($\approx 0.1 \text{ mbar}$) dans la chambre de détente supersonique ne peut

empêcher que le faisceau IR sonde aussi les molécules du gaz résiduel. Ce problème aura tendance à s'amplifier avec la mise en œuvre d'un dispositif optique multipassages.

- La capacité de pompage pourtant élevée d'un tel jet ne permet d'accéder dans l'expansion qu'à de trop faibles densités moléculaires (quelques 10^{15} molécules.cm⁻³) de l'espèce étudiée. La pression en amont ne dépasse pas quelques centaines de mbar ce qui limite la formation de complexes par collision à trois corps dans le jet continu. Pour pallier aux faibles densités sondées, la concentration relative de la molécule M étudiée par rapport au gaz porteur GP est augmentée. Dans le cas des complexes moléculaires avec des énergies de liaison élevées (5-10 kcal/mol), cette stratégie peut fonctionner mais lorsqu'il s'agit de complexes plus faiblement liés (< 5 kcal/mol), le refroidissement moins efficace dû à des mélanges M/GP peu dilués aboutit à un taux de formation de complexes insuffisant.

A l'inverse du jet continu, le jet pulsé nécessite de faibles capacités de pompage : il est donc possible d'atteindre des pressions très élevées (de l'ordre de plusieurs bars) en amont de la détente. Dans ce cas, le taux élevé de collisions à 2 corps M/GP (M = Molécule, GP = Gaz porteur) assure une meilleure relaxation de l'énergie interne de la molécule et permet ainsi d'accéder à des températures rovibrationnelles plus basses (1-20 K). L'augmentation de la pression amont permet également une meilleure production de complexes de type homodimères M² et hétérodimères M₁-M₂ ou M₁-GP grâce aux collisions à 3 corps M/M/GP et M₁/M₂/GP ou M₁/GP/GP. C'est donc pour dépasser les limitations de sensibilité imposées par le jet continu qu'un montage couplant un laser à cascade quantique à cavité externe (EC-QCL) de faible largeur spectrale (20 MHz), centré sur les longueurs d'onde 6.2 μm et 10.3 μm (avec pour chacun une plage d'accordabilité d'environ 60-70 cm⁻¹) à un jet supersonique pulsé a été développé au sein de MONARIS. Ce montage (désigné par l'acronyme SPIRALES, pour Spectroscopie Infrarouge Accordable par Laser dans une Expansion Supersonique pulsée) présente deux avantages majeurs :

- Le balayage en fréquence de la source EC-QCL peut être synchronisé temporellement à un jet pulsé, par différentes techniques de balayage de la longueur d'onde basées soit sur une modulation en fréquence soit sur une modulation en courant (§ II.2.1).
- La mise en œuvre beaucoup plus aisée d'un dispositif optique multipassages permet d'atteindre des longueurs d'absorption cumulées de l'ordre du mètre, ce qui augmente sensiblement le rapport signal sur bruit.
- Grâce aux pressions amont accessibles plus élevées, le refroidissement et le taux de formation de complexes sont fortement améliorés. Cet effet est amplifié si des pressions résiduelles sont maintenues basses dans la chambre expérimentale de détente. Ce point sera discuté dans la section II.1.1.F.

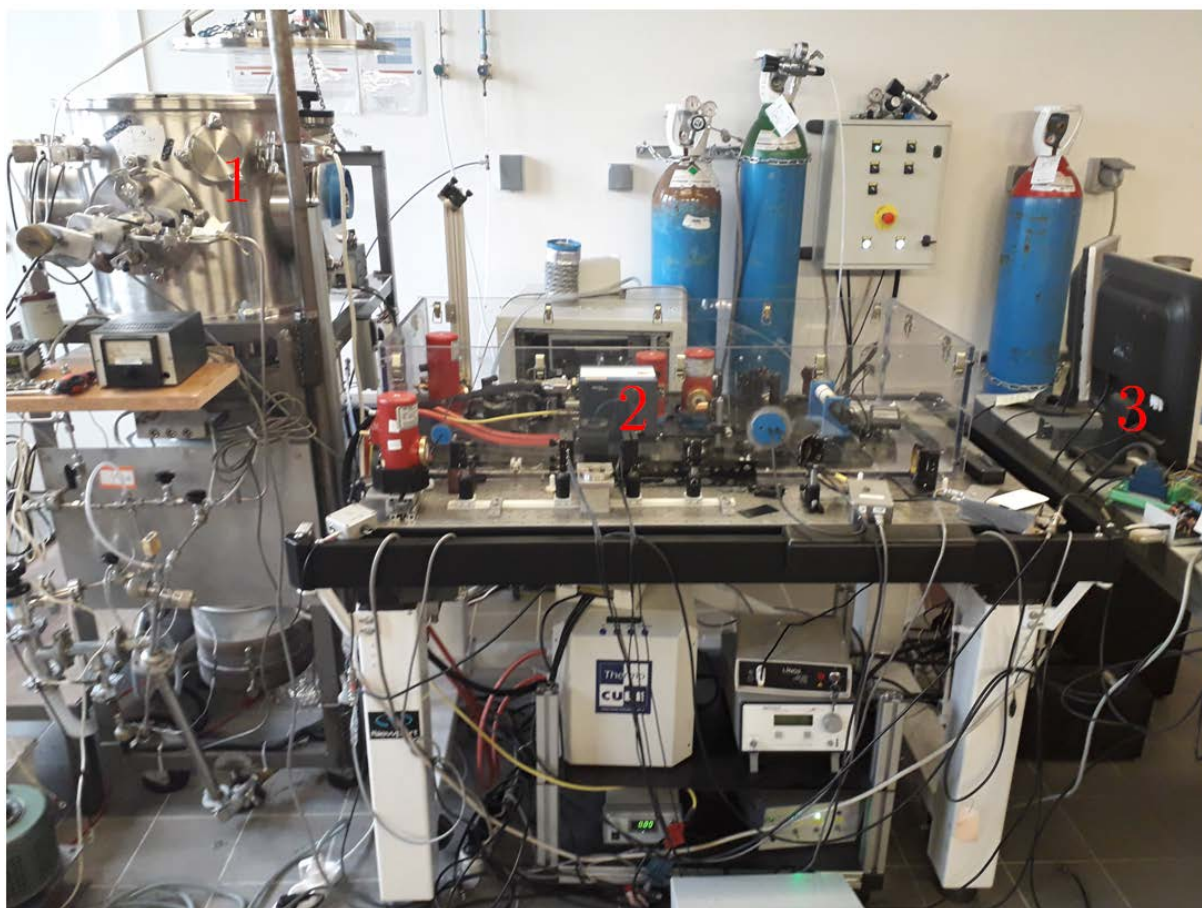


Figure 2. 1 - Montage SPIRALES. 1. Vue extérieure de la chambre de détente. A l'intérieur, sont installés la vanne pulsée et le dispositif multipassages. 2. Table optique sur laquelle sont définies les trois voies de mesure du spectromètre laser grâce à la source EC-QCL, les éléments optiques et les trois détecteurs 3. Contrôle instrumental avec la carte d'acquisition.

Le dispositif expérimental se compose de trois parties :

- La chambre de détente évacuée par un système de pompage capable d'atteindre un vide secondaire et équipée d'une vanne pulsée pour former l'expansion supersonique,
- Le dispositif optique comprenant la source laser, le système optique multipassages et les détecteurs,
- Le système de contrôle/acquisition.

Le but de ce chapitre est de présenter en détail les différentes composantes du montage expérimental SPIRALES. La première section est dédiée au jet supersonique. Les notions théoriques nécessaires à la compréhension des mécanismes mis en jeu seront d'abord présentées. Trois exemples d'application du jet supersonique pulsé seront illustrés. Le premier montre l'intérêt d'utiliser le jet par rapport à la cellule dans le cas de molécules lourdes avec de nombreux modes basse fréquence (responsables des bandes chaudes). Le second illustre les avantages du montage SPIRALES par rapport à Jet-AILES en termes de refroidissement et sensibilité. Le dernier exemple compare le jet supersonique pulsé en géométrie axisymétrique et planaire pour la formation de complexes de van der Waals. La mise en œuvre expérimentale sera ensuite détaillée. La seconde section décrit le dispositif optique comprenant la source laser EC-QCL couplée au dispositif optique

multipassages qui sonde le jet, et à deux autres voies de mesure dédiées à la calibration en fréquence. La dernière section explique le déroulement de l'expérience en détaillant les aspects liés à l'acquisition et à la synchronisation temporelle de l'interaction laser-jet.

II.1. Le jet supersonique

Les complexes de van der Waals font intervenir des énergies de liaison faibles, inférieures à 1 kcal/mol. Ils sont donc très facilement dissociés à température ambiante, et ne sont stables qu'à de très faibles températures rotationnelles de l'ordre de quelques Kelvin. Pour atteindre de telles températures, les techniques d'isolation en matrice de gaz rare, de gouttelettes d'hélium et de jet supersonique peuvent être utilisées. Cependant seul le jet supersonique permet d'accéder à la structure rovibrationnelle non perturbée par l'environnement proche, les complexes étant produits dans des conditions très proches de la molécule isolée.

Le jet moléculaire est obtenu par la détente adiabatique d'un gaz à haute pression P_0 , à température T_0 , dans une chambre de détente à très basse pression P_b à température T_b à travers un orifice de dimension caractéristique d . On identifie deux types de jet en fonction de la relation entre le libre parcours moyen du gaz λ_0 à température T_0 et à pression P_0 , et la dimension d de l'orifice. Le libre parcours moyen est défini par :

$$\lambda_0 = \frac{k_B T_0}{\sqrt{2} P_0 \sigma}$$

II-1

Avec k_B , la constante de Boltzmann et σ la section efficace du gaz collisionnel. Les deux cas limites sont alors :

- Le jet effusif : caractérisé par $d \ll \lambda_0$. Le passage à travers l'orifice se produit sans collisions. Les molécules de gaz ne sont pas refroidies et les degrés de liberté internes restent à l'équilibre thermodynamique.
- Le jet supersonique : caractérisé par $d \gg \lambda_0$. Une détente se produit grâce aux collisions. Les degrés de liberté internes des molécules ensemencées dans le gaz porteur sont relaxés par les échanges d'énergie induits par les collisions avec le gaz porteur. L'énergie interne des molécules (vibrationnelle et rotationnelle) est convertie en énergie translationnelle, entraînant une modification de la distribution des vitesses par modification de la température translationnelle du gaz, T_{trs} . Les échelles d'énergie des degrés de liberté étant différentes, la relaxation se produit indépendamment pour chaque degré de liberté. On définit alors la température rotationnelle T_{rot} et la température vibrationnelle T_{vib} .

II.1.1. Thermodynamique du jet

II.1.1.A. Nombre de Mach

L'expansion est considérée comme adiabatique et isentropique [3]. Dès lors, il est possible de la décrire thermodynamiquement. On définit deux grandeurs physiques permettant la caractérisation de l'écoulement :

- Vitesse locale de l'écoulement u à distance x de l'orifice qui vérifie la conservation de l'énergie (exprimée pour un gaz parfait) :

$$c_p T(x) + \frac{1}{2} u^2(x) = c_p T_0 \quad \text{II-2}$$

$$u(x) = \sqrt{2c_p(T_0 - T(x))} \quad \text{II-3}$$

Où c_p est la capacité thermique à pression constante et $T(x)$ est la température du jet à distance x de l'orifice. Au fur et à mesure de l'expansion, les collisions vont transformer l'énergie thermique disponible T_0 en énergie cinétique (orientée), dans le gaz en diminuant la température translationnelle T_{trs} . La distribution des vitesses est alors fortement réduite.

- La vitesse du son a est définie comme :

$$a = \sqrt{\left(\frac{dP}{d\rho}\right)_s} = \sqrt{\frac{\gamma k T}{m_p}} \quad \text{II-4}$$

Où m_p est la masse du gaz, et γ le coefficient adiabatique défini comme le rapport des capacités calorifiques $\frac{c_p}{c_v}$, respectivement égal à $\frac{5}{3}$, $\frac{7}{5}$ et $\frac{9}{7}$ pour un gaz monoatomique, diatomique et polyatomique.

Le régime d'écoulement du fluide est caractérisé par le nombre de Mach M , défini comme le rapport entre la vitesse de l'écoulement u et la vitesse du son a à une distance x de l'orifice.

$$M(x) = \frac{u(x)}{a(x)} \quad \text{II-5}$$

Trois régimes sont possibles en fonction du nombre de Mach local $M(x)$. Le jet est dit supersonique si la vitesse de l'écoulement u est supérieure à la vitesse du son a , c'est-à-dire pour $M > 1$; le régime est dit sonique pour $M = 1$ et subsonique si $M < 1$.

La relation entre les vitesses locales d'écoulement et du son montre que la variation du nombre de Mach est inversement proportionnelle à celle de la température le long du jet. Le nombre de Mach est exprimé de façon paramétrique [3] en fonction de la distance réduite $\frac{x}{d}$ à l'orifice, de la géométrie du jet (axisymétrique ou planaire) et du coefficient adiabatique γ . Le nombre de Mach s'exprime alors :

$$M = \left(\frac{x}{d}\right)^{\frac{\gamma-1}{j}} \sum_{n=0}^{n=3} \left(\frac{A_n}{\left(\frac{x}{d}\right)^n}\right), \text{ pour } \frac{x}{d} > 0.5$$

II-6

$$M = 1.0 + a_2 \left(\frac{x}{d}\right)^2 + a_3 \left(\frac{x}{d}\right)^3, \text{ pour } 0 < \frac{x}{d} < 1.0$$

II-7

La géométrie de l'orifice est représentée par le paramètre j , égal à 1 pour une expansion axisymétrique (la dimension caractéristique est le diamètre noté D), et égal à 2 pour une expansion planaire (la dimension caractéristique est la largeur de la fente notée L). Les paramètres $A_{i \in \{0,1,2\}}$ et $a_{i \in \{2,3\}}$ sont des paramètres empiriques. La Table 2.1 suivant [3] reporte les valeurs des paramètres pour des expansions axisymétrique et planaire.

J	γ	A_0	A_1	A_2	A_3	a_2	a_3
1	5/3	3.232	-0.7563	0.3937	-0.0729	3.337	0.1541
1	7/5	3.606	-1.742	0.9226	-0.2069	3.190	-1.610
1	9/7	3.971	-2.327	1.326	-0.311	3.609	-1.950
2	5/3	3.038	-1.629	0.9587	-0.2229	2.339	-1.194
2	7/5	3.185	-2.195	1.391	-0.3436	2.261	-1.224
2	9/7	3.252	-2.473	1.616	-0.4068	2.219	-1.231

Table 2.1 – Tableau des paramètres d'ajustement pour des gaz monoatomique, diatomique et polyatomique dans le cas d'un jet axisymétrique ou planaire.

La Figure 2.2 montre l'évolution du nombre du Mach en fonction de la distance réduite pour les différentes géométries d'expansion en fonction du gaz utilisé. On remarque que le refroidissement optimal (nombre de Mach M élevé pour une distance réduite donnée) est toujours obtenu pour un gaz monoatomique. En effet, en l'absence de degrés de liberté internes, les collisions vont toujours aboutir à un transfert d'énergie interne vers l'énergie cinétique du gaz. On constate

également que le refroidissement en configuration axisymétrique est plus efficace. Ce phénomène s'explique d'une part par un taux de collision plus fort en configuration axisymétrique ($\propto P_0 D^2$) qu'en configuration planaire ($\propto P_0 L$), et d'autre part à une forte diminution de la densité liée à la divergence de l'expansion, qui diminue sensiblement la vitesse du son durant l'expansion.

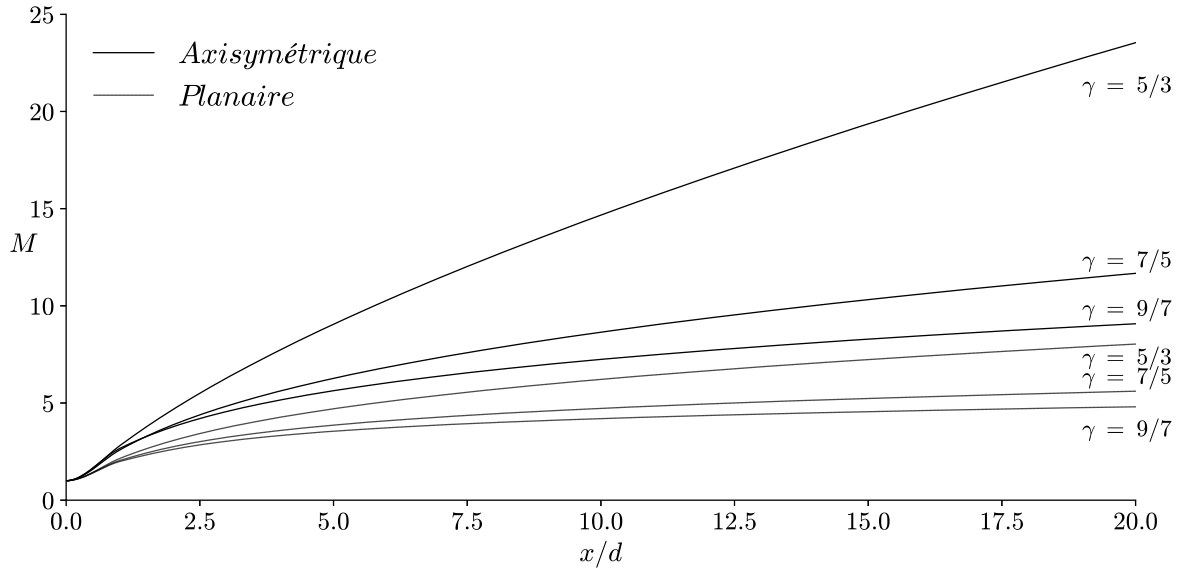


Figure 2.2 - Evolution du nombre de Mach en fonction de la distance réduite à l'orifice x/d en jets axisymétrique et planaire pour des gaz monoatomique, diatomique et polyatomique.

II.1.1.B. Grandeurs thermodynamiques et élargissements de raies

L'expression empirique de l'évolution des grandeurs thermodynamiques peut être déterminée à l'aide de la mesure de la densité relative, $\frac{n}{n_0}$, dans l'expansion supersonique en géométries axisymétrique et planaire [97]. Il a été démontré que la densité relative décroît de façon quadratique pour une expansion axisymétrique et de façon linéaire dans le cas planaire en fonction de la distance réduite. La densité relative s'exprime alors :

$$\frac{n}{n_0} = K \left(\frac{x}{d}\right)^{-i} \quad \text{II-8}$$

Où K est une grandeur empirique qui vaut 0.15 pour un trou et 0.20 pour une fente dans le cas d'un gaz monoatomique. Le paramètre i vaut 1 dans le cas d'une fente et 2 dans le cas d'un trou. A partir des lois thermodynamiques pour les gaz parfaits (II-9 et II-10), il est possible d'exprimer la température relative, $\frac{T}{T_0}$, et la pression relative, $\frac{P}{P_0}$, en fonction de la densité réduite :

$$T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{const.} \quad \text{II-9}$$

$$P = nRT \quad \text{II-10}$$

$$\frac{T}{T_0} = K^{\gamma-1} \left(\frac{x}{d}\right)^{-i(\gamma-1)} \quad \text{II-11}$$

$$\frac{P}{P_0} = K^\gamma \left(\frac{x}{d}\right)^{-i\gamma} \quad \text{II-12}$$

La Figure 2.3 montre les profils des grandeurs thermodynamiques relatives pour les jets axisymétrique et planaire en fonction de la distance réduite :

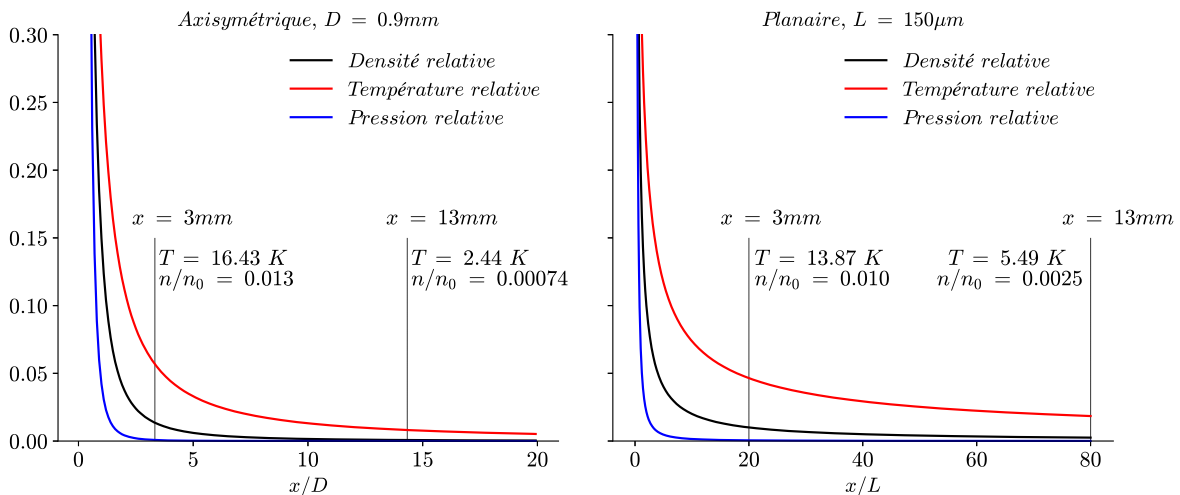


Figure 2.3 - Evolution des grandeurs thermodynamiques relatives (densité, température et pression) en fonction de la distance réduite à l'orifice pour un jet axisymétrique (gauche) ou planaire (droite).

Les dimensions caractéristiques utilisées pour le jet sont 0.9 mm et 0.15 mm pour le diamètre du trou et la largeur de la fente, respectivement. La section du jet sondée par le dispositif optique multipassages s'étend sur approximativement 10 mm et débute généralement à quelques millimètres de l'orifice de l'injecteur gazeux : il s'agit de sonder la zone du jet comportant une densité notable de molécules suffisamment refroidies par les collisions pour produire des complexes. Expérimentalement, la distance axiale réduite choisie se situe entre 3 et 13 mm et correspond à des nombres de Mach compris entre 3 et 14 en configuration axisymétrique, et entre 20 et 80 en configuration planaire.

Les grandeurs thermodynamiques (T,P,n) subissent une plus forte décroissance le long de l'axe de l'expansion axisymétrique. Le refroidissement y est plus efficace et permet la formation de complexes moins stables, mais la diminution quadratique de la densité relative se traduit par une perte importante de la quantité de complexes détectée. Ainsi, pour les dimensions caractéristiques d'expansion et de la zone sondée considérées (Figure 2.3), la densité relative accessible en jet

planaire est environ 8 fois plus importante qu'en jet axisymétrique. De plus, la divergence suivant les 3 dimensions du jet axisymétrique est modélisée par deux distributions de vitesse, l'une longitudinale ($v_{\parallel}, T_{\parallel}$) et l'autre radiale (v_{\perp}, T_{\perp}) à l'orifice. Généralement, les températures longitudinale et radiale peuvent être considérées comme égales, et correspondent à la température translationnelle T_{trs} . En jet axisymétrique, la distribution de vitesse perpendiculaire à la direction d'écoulement du fluide est importante et se traduit par un élargissement gaussien de type Doppler dynamique (équation II-14) qui dégrade considérablement la résolution spectrale. L'utilisation d'un jet planaire réduit la composante de la divergence perpendiculaire à l'expansion et supprime la quasi-totalité de l'élargissement Doppler dynamique par la réduction de la vitesse radiale ($v_{\perp} \approx 0$).

Dans le jet pulsé mis en œuvre à MONARIS, l'élargissement des raies par collisions peut être négligé en raison de la faible pression résiduelle, de l'ordre de 10^{-3} mbar, en présence du jet. Par contre, deux sources d'élargissement Doppler doivent être considérées :

L'élargissement Doppler à mi-hauteur issue de la vitesse longitudinale, dit élargissement Doppler statique, est donné par :

$$\Delta v_{stat} = 7.1 \times 10^{-7} \times \nu_0 \times \left(\frac{T_{trs}}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{II-13}$$

Où ν_0 désigne le nombre d'onde de la source de lumière en cm^{-1} et m la masse moléculaire de la particule en u.m.a. Pour l'ammoniac à une température de 10 Kelvin, et une fréquence d'excitation de l'ordre de 1000 cm^{-1} l'élargissement est d'environ 18 MHz. Cette contribution, très comparable à la largeur spectrale de la source laser (de l'ordre de 20 MHz), augmente les largeurs expérimentales d'autant plus que la molécule est légère et que la température et la fréquence sont élevées.

La contribution de la vitesse radiale se traduit par un élargissement Doppler à mi-hauteur, Δv_{dyn} donné par l'expression suivante [98,99]:

$$\Delta v_{dyn} = \nu_0 \times v_{\parallel} \times (1 - \cos \theta) / c \quad \text{II-14}$$

Où c et θ désignent respectivement la vitesse de la lumière et l'angle de divergence par rapport à l'axe du jet. La vitesse longitudinale de l'ordre de 1500 m/s en jet supersonique (100 Torr de NH_3 dilué dans un mélange GP avec 1 bar Argon et 2 bar Helium) [98]. Pour la même fréquence d'excitation et dans le cas d'une expansion planaire pour laquelle l'angle de divergence est de l'ordre de 5° , l'élargissement Doppler dynamique lié à la divergence est de 0.4 MHz. Pour une expansion axisymétrique dont l'angle de divergence atteint 45° , l'élargissement est de l'ordre de 44 MHz. L'élargissement Doppler dynamique en géométrie axisymétrique est donc deux fois plus important que l'élargissement Doppler statique et que la largeur spectrale de la source EC-QCL. La largeur gaussienne globale Δ_G , composée de la largeur Doppler ($\Delta v_{Doppler}$) et de la largeur spectrale de la source ($\Delta v_{laser} = 20 \text{ MHz}$) s'exprime comme [99]:

$$\Delta_G = \sqrt{((\Delta v_{Doppler})^2 + (\Delta v_{laser})^2)}$$

II-15

La largeur gaussienne globale est de l'ordre de 25 MHz dans le cas d'une fente et de 48 MHz dans le cas d'un trou. Le choix de coupler la source avec un jet planaire pour obtenir une résolution spectrale et un rapport signal sur bruit optimaux est dès lors plus pertinent lorsque l'objectif est de sonder des complexes faiblement liés [100].

II.1.1.C. Effet du gaz porteur

Le gaz porteur utilisé pour générer l'expansion a également un effet sur la température et la largeur spectrale. La distribution de vitesses d'un gaz parfait de masse molaire m_p à température T_{trs} suit la distribution (unidimensionnelle) de Maxwell-Boltzmann donnée par :

$$f(v_i) = \sqrt{\frac{m_p}{2\pi k T_{trs}}} \exp\left[-\frac{m_p(v - \langle v \rangle)^2}{2k T_{trs}}\right]$$

II-16

Où v est la vitesse et $\langle v \rangle$ sa moyenne. k est la constante de Boltzmann. Avant l'expansion, les degrés de liberté du gaz et de la moléculeensemencée sont à l'équilibre. La température T_{trs} est égale à la température du réservoir et la vitesse moyenne est nulle. Pendant l'expansion, la conversion de l'énergie interne en énergie cinétique génère un écoulement directionnel du gaz. La vitesse de la moléculeensemencée est alors thermalisée par la vitesse du gaz porteur. La vitesse moyenne est la composante longitudinale moyenne $v_{||}$ qui correspond à la vitesse de l'écoulement u . Pour discuter de l'effet du gaz porteur, on considère que toute l'énergie disponible est rapidement convertie en énergie cinétique. La vitesse de l'écoulement est alors donnée par l'expression de la vitesse

terminale $v_t = \sqrt{5 \frac{kT_0}{m_p}}$ [3] qui appelle deux remarques :

- La vitesse terminale d'écoulement décroît avec la masse du gaz porteur, la vitesse de la moléculeensemencée est donc abaissée. La conséquence est une réduction de l'effet d'élargissement lié au Doppler dynamique (équation II-14).
- La largeur de distribution de vitesse $\propto \sqrt{\frac{T_{trs}}{m_p}}$ décroît avec la masse du gaz porteur. Une largeur de distribution de vitesse plus faible est une conséquence d'un processus de refroidissement plus efficace. Ainsi la température T_{trs} décroît plus vite avec la masse du gaz porteur : l'argon plutôt que le néon et l'hélium, est donc privilégié pour obtenir cet effet.

II.1.1.D. Effet de dilution

Pour sonder une molécule ou un complexe faiblement lié dans des conditions de basse température il est nécessaire d'ensemencer une molécule dans un gaz rare. La concentration relative de la molécule par rapport à celle du gaz rare (noté par la suite taux de dilution) est un paramètre important directement relié au nombre de collisions assurant la conversion de l'énergie interne en énergie cinétique. Le choix du taux de dilution aura une influence sur la température rotationnelle et par conséquent sur les espèces stabilisées dans l'expansion :

- Dans le cas des molécules flexibles, différents conformères peuvent exister. Un refroidissement très efficace peut contribuer à stabiliser les conformères les plus stables et à favoriser leur observation, à condition que les barrières d'interconversion entre 2 formes soient relativement basses ($< 500 \text{ cm}^{-1}$ typiquement [101]). Un refroidissement moins efficace permettra d'observer des conformères moins stables à condition que les populations relatives et les intensités soient suffisantes.
- Pour les complexes faiblement liés : un refroidissement efficace permettra de stabiliser en priorité les complexes les plus stables. Des conformères moins stables peuvent être favorisés en modifiant les paramètres de l'expansion supersonique [25]

Le taux de dilution affecte la température par l'intermédiaire du coefficient adiabatique du gaz. Le coefficient adiabatique du mélange γ_{mix} vérifie :

$$\frac{1}{\gamma_{mix} - 1} = \frac{X_S}{\gamma_S - 1} + \frac{1 + X_S}{\gamma_C - 1}$$

II-17

Où γ_S et γ_C sont les coefficients adiabatiques pour la moléculeensemencée et le gaz porteur, respectivement. X_S est la fraction molaire de la moléculeensemencée. La Figure 2. 4 montre le profil de température pour un gaz pur, puis dilué à 1%, 5% et 10 % dans des configurations d'expansion axisymétrique et planaire. Il est important de noter que la configuration axisymétrique est moins sensible aux effets de dilution, le nombre de collisions étant beaucoup plus élevé.

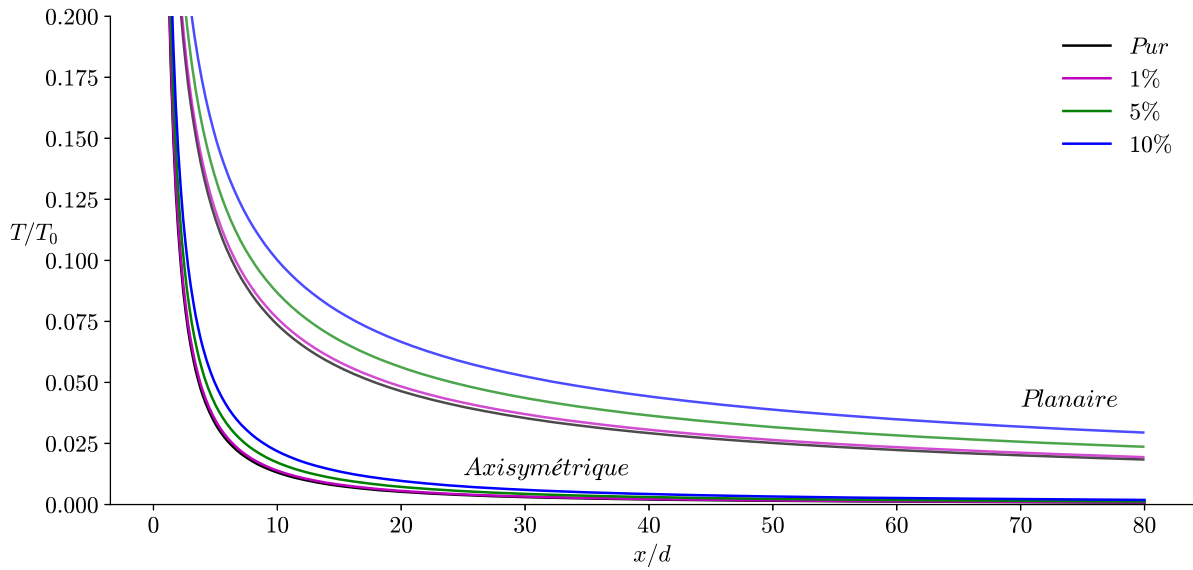


Figure 2. 4 – Evolution de la température relative en fonction de la distance réduite pour un jet axisymétrique et planaire pour différentes dilutions.

II.1.1.E. Relaxation des degrés de liberté internes et différentes températures dans le jet

Les degrés de liberté sont à l'équilibre avant l'expansion, ce qui se traduit par l'égalité des températures associées aux différents degrés de liberté soit $T_{trs}=T_{rot}=T_{vib}$. La séparation des échelles d'énergie des degrés de liberté translationnels, vibrationnels et rotationnels se traduit par une relaxation hors équilibre durant l'expansion. En effet, la conversion de l'énergie interne en énergie cinétique est d'autant plus efficace que l'écart énergétique entre les niveaux est faible. Du point de vue énergétique, les degrés translationnels sont décrits par un continuum, les degrés de liberté rotationnels et vibrationnels ont des écarts d'énergie allant de quelques centièmes à une dizaine de nombre d'ondes ($0.01 - 10 \text{ cm}^{-1}$) et de quelques dizaines à quelques milliers de nombre d'ondes ($50 - 5000 \text{ cm}^{-1}$), respectivement. Les températures suivent donc la relation $T_{trs} < T_{rot} < T_{vib}$. La température translationnelle, qui correspond à la température de jet décrite par l'équation II-3, constitue la limite inférieure de la température rotationnelle.

II.1.1.F. Formation de complexes faiblement liés

Pour une molécule donnée, M,ensemencée dans un gaz rare, GR, on distingue deux régimes dans l'expansion, séparés spatialement:

- Un régime à fort taux de collision pendant lequel les molécules subissent un très grand nombre de collisions, il s'agit donc de la région où se produisent la relaxation et la formation des complexes. La relaxation est gouvernée par un mécanisme de collisions à deux corps faisant intervenir la moléculeensemencée et le gaz rare en excès. L'atome de

gaz rare entre en collision avec la molécule M dans un état excité. La collision convertit l'énergie interne de la molécule en énergie cinétique du gaz rare. Le mécanisme est décrit par le schéma $M^* + GR \rightarrow M + GR^*$, où * désigne un état excité. En ce qui concerne la formation des complexes faiblement liés le mécanisme est gouverné par des collisions à trois corps [102] et est schématisé par $M^* + 2GR \rightarrow M - GR + GR^*$ dans le cas des complexes de van der Waals et par $M^* + N^* + GR \rightarrow M - N + GR^*$ dans le cas des homodimères (Si N = M), où des hétérodimères (Si N ≠ M).

- Un régime pendant lequel les molécules ne subissent plus de collisions. Les températures n'évoluent plus, et les complexes de van der Waals sont stabilisés. Cependant les densités de molécules et de complexes continuent de décroître.

La région sans collision est idéale à sonder, en effet la température rotationnelle et l'élargissement Doppler (la largeur de la distribution de vitesses de Maxwell-Boltzmann parallèle à l'écoulement ne se réduit plus durant le régime sans collision.) ont atteint leur minimum. Cependant en configuration axisymétrique, la densité relative devient trop basse, à cause de la divergence du jet, dégradant considérablement l'efficacité de la détection. Dès lors la région sondée (de l'ordre de 10 mm) est une région quasi sans collision où la température n'évolue que très lentement et la densité reste assez élevée pour maintenir une sensibilité suffisante à la détection.

Les taux de collision à deux corps Z_2 et à trois corps Z_3 sont reliés à la pression totale et à la dimension de l'orifice par les relations suivantes :

$$Z_2 \sim P_0 d \quad \text{II-18}$$

$$Z_3 \sim P_0^2 d \quad \text{II-19}$$

Où P_0 est la pression amont et d la dimension caractéristique de l'orifice d'expansion. Dans le cas d'un orifice circulaire, d est le diamètre de l'orifice D . Dans le cas d'une fente, d est la largeur de la fente L .

Pour une vitesse de pompage donnée, en pratique constante, les meilleures performances de formation de complexes sont obtenues à haute pression et à faible dimension caractéristique. En effet, le flux de gaz à travers l'orifice est proportionnel à $P_0 d^2$. L'augmentation du taux de collision à trois corps est quadratique en fonction de la pression tandis que celle du flux est linéaire contrairement à l'augmentation quadratique de la dimension de l'orifice. A flux constant (pour ne pas excéder la capacité du pompage), l'augmentation des taux de collision Z_2 et Z_3 peut être réalisée en augmentant la pression et en compensant par une réduction de la distance caractéristique. En pratique, l'augmentation de pression est privilégiée car l'effet sur l'augmentation du flux pulsé de gaz reste largement en-dessous de nos capacités de pompage, tandis que la modification de la distance caractéristique de l'expansion est plus délicate surtout dans le cas d'une fente.

L'emploi d'un jet pulsé permet ainsi d'optimiser sensiblement le taux de collisions en produisant des pressions élevées (> 10 bar) inaccessibles en régime continu et par conséquent des

températures suffisamment basses pour stabiliser des complexes non covalents plus faiblement liés tels que les complexes de van der Waals.

II.1.1.G. Illustrations des applications du jet supersonique pulsé

L'ensemble des propriétés du jet et des effets possibles par la variation de différents paramètres (géométrie, dimension, dilution, gaz porteur, pression amont) est mis à profit pour réaliser la spectroscopie haute résolution de molécules polyatomiques lourdes et des complexes non-covalents. Cette section illustre trois exemples d'application du jet qui montrent les avantages du jet pulsé et les conséquences des effets de géométrie sur la formation de complexes de van der Waals.

Comparaison Jet/Cellule [26]: L'exemple du sulfure de diméthyle (DMS) permet d'illustrer l'importance de la relaxation rovibrationnelle en jet. La

Figure 2. 5 montre les spectres de sulfure de diméthyle (DMS) entre 963 et 987 cm^{-1} enregistré avec SPIRALES et avec un spectromètre à transformée de Fourier en cellule, à température ambiante.

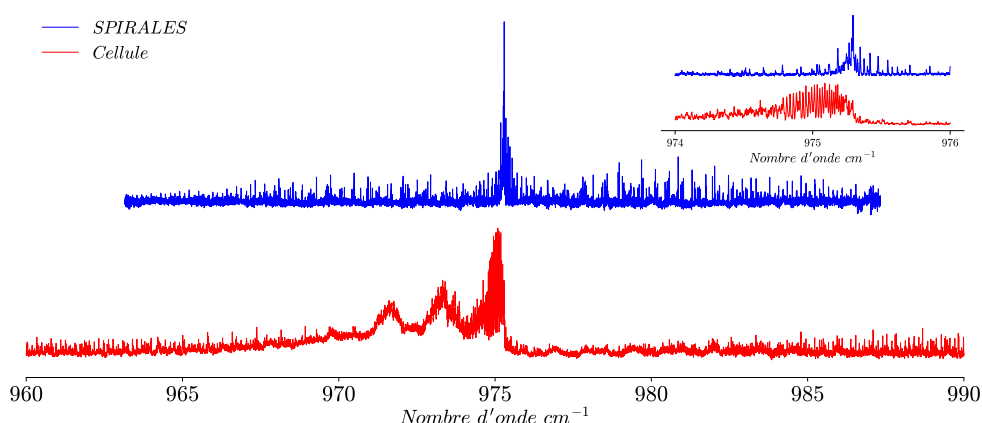


Figure 2. 5 – Spectre du sulfure de diméthyle (DMS) du mode ν_{14} de pliage CH_3 entre 963 et 987 cm^{-1} avec SPIRALES (bleu) et en IRTF/cellule (rouge).

La relaxation des degrés de liberté internes se traduit par une amélioration considérable de la qualité du spectre :

- Par la suppression des bandes chaudes issues des modes de vibration basse fréquence (situées entre 970 et 975 cm^{-1}) peuplés en cellule qui à cause de la congestion spectrale, empêchent toute analyse dans cette région,
- Par le resserrement de la distribution rotationnelle en faveur des bas niveaux rotationnels. Le rapport signal sur bruit des branches rotationnelles P, Q et R est augmenté.

- Par la diminution de l'élargissement Doppler statique (de 45 à 13 MHz). Dans le cas des systèmes avec des niveaux très proches en énergie (molécules flexibles avec une dynamique interne riche) cet élargissement peut empêcher de résoudre des régions spectrales à forte densité de transitions rovibrationnelles et rendre l'analyse impossible.

Comparaison jet pulsé/jet continu [103]: Les avantages de l'utilisation d'un jet pulsé par rapport à un jet continu peuvent être illustrés par la comparaison des montages SPIRALES et Jet-AILES. La Figure2. 6 montre les spectres du dimère d'acide formique (FAD) enregistrés avec SPIRALES (bleu) et avec Jet-AILES (Rouge).

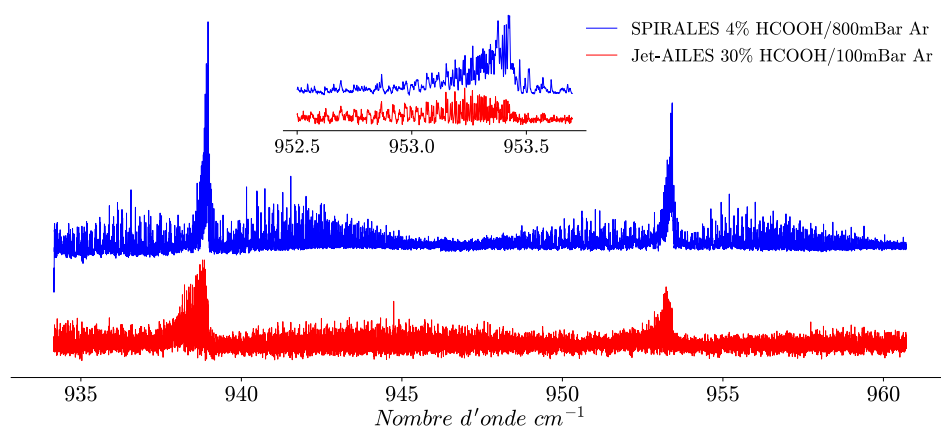


Figure2. 6 – Spectre du dimère d'acide formique (FAD) sur SPIRALES avec un mélange 4% HCOOH/800mbar d'Ar (bleu) et Jet-AILES avec un mélange 30% HCOOH/400mbar d'Ar (rouge) entre 970 et 975 cm^{-1} . Au centre et en haut : Zoom sur la branche Q.

Les conditions de pression en amont P_0 reportées sur la Figure2. 6 permettent de comparer les performances des deux montages. SPIRALES permet un meilleur refroidissement rovibrationnel que Jet-AILES grâce à la possibilité de travailler à plus haute dilution (4% HCOOH avec SPIRALES contre 30% avec Jet-AILES). Dans ces conditions, l'espèce sondée subit un nombre plus important de collisions avec le gaz porteur majoritaire. De plus la valeur de P_0 , 8 fois plus élevée avec le jet pulsé, améliore à la fois le refroidissement et la formation de complexes ce qui conduit à un spectre rovibrationnel plus facilement analysable avec SPIRALES. Comme on peut l'observer sur le spectre (Figure2. 6), le refroidissement plus efficace de SPIRALES est illustré par une distribution rotationnelle plus étroite des branches P, Q et R. Le refroidissement insuffisant de Jet-AILES entraîne le recouvrement des branches R et P des deux transitions respectivement centrées à 938.8 et 953.4 cm^{-1} .

Comparaison configurations planaire/axisymétrique [25]: En début d'expansion, le gaz injecté se concentre sur un très petit volume pour une expansion axisymétrique, contrairement à une expansion planaire où le gaz se distribue tout le long de la fente. Le taux de collision à 2 et 3 corps est donc nettement plus élevé dans le cas axisymétrique en début d'expansion. La

Figure 2. 7 illustre les conséquences de la différence du taux de collision sur la formation des complexes de van der Waals en comparant les spectres enregistrés en expansions axisymétrique et planaire pour l'hexafluorure de soufre (SF_6) à différentes dilutions et pour une pression amont de 6 bar d'hélium [25].

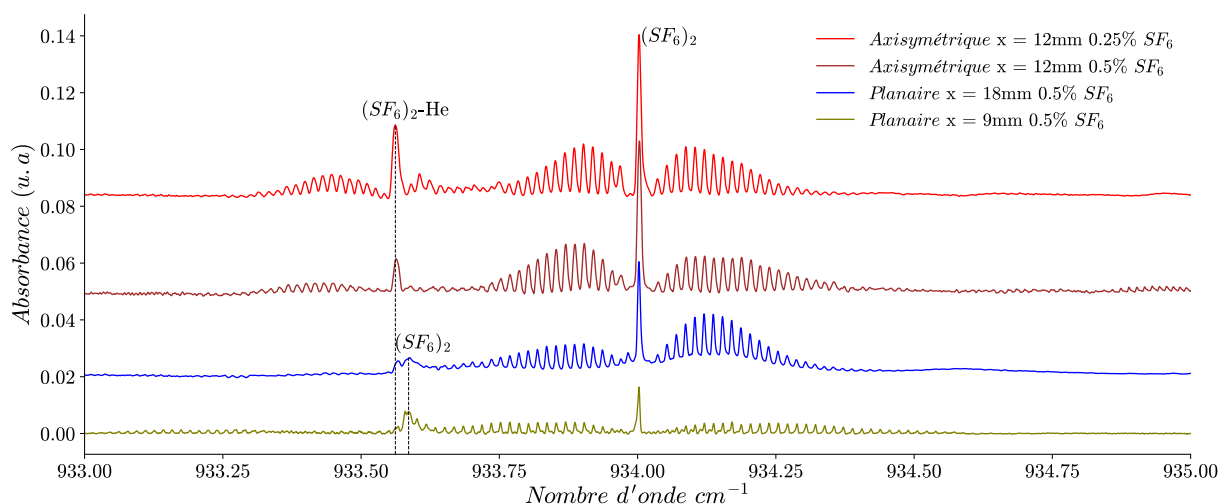


Figure 2. 7 – Spectre des bandes parallèles du dimère $(SF_6)_2$ sur SPIRALES obtenu avec une expansion axisymétrique (2 spectres en haut) et avec une expansion planaire (2 spectres en bas) avec une pression amont de 6 bar à haute dilution (0.25% et 0.5%) à différentes distances de l'orifice ($z = 12$ mm pour le trou circulaire et $z = 18, 9$ mm pour l'expansion planaire).

Trois complexes ont été identifiés. Deux conformères #1 et #2 du dimère $(SF_6)_2$, à 934.0 et à 933.58 cm^{-1} respectivement, et un hétérotrimère $(SF_6)_2-He$ à 933.56 cm^{-1} . Dans les conditions très basse température de l'expansion axisymétrique les complexes les plus stables sont formés en priorité. A forte dilution de SF_6 (0.25%), le conformère le plus stable du dimère $(SF_6)_2$ à 934.0 cm^{-1} est majoritaire, suivi du complexe ternaire $(SF_6)_2-He$ à 933.56 cm^{-1} et du dimère minoritaire $(SF_6)_2$ à 933.58 cm^{-1} . L'effet d'une augmentation de la concentration de SF_6 (0.5%) se traduit par une augmentation de la température. En géométrie planaire, la réduction du nombre de collisions à 2 et 3 corps se traduit par une augmentation de la température rotationnelle qui favorise la formation d'un conformère moins stable à 933.58 cm^{-1} . Ainsi le rapport d'intensité des deux conformères #1 et #2 est d'environ 2 à $x = 9$ mm puis augmente à 5 à x plus élevé, lorsque la température rotationnelle diminue. Ces résultats montrent :

- d'une part que dans l'expansion planaire les collisions sont encore suffisamment nombreuses à $x = 18$ mm pour abaisser la température.
- d'autre part que le conformère #2, moins stable, est favorisé par des conditions « chaudes » d'expansion (géométrie planaire, mélange SF_6/He faiblement dilué), contrairement au conformère #1 qui est favorisé par des conditions « froides » d'expansion (géométrie axisymétrique et mélange SF_6/He fortement dilué).

Le jet supersonique pulsé, qui donne la possibilité de varier notablement les conditions thermodynamiques de l'expansion, par l'intermédiaire de la pression amont, de la dilution du mélange gazeux injecté, de la nature du gaz porteur et du type d'injecteur, est donc bien adapté à l'étude des complexes moléculaires faiblement liés. Un refroidissement efficace et des densités de complexes sondées plus élevées permettent un gain important en sensibilité. Grâce à la réduction des largeurs expérimentales, la résolution de structures rotationnelles denses devient envisageable. La section suivante présente les détails de mise en œuvre d'un tel dispositif spectroscopique.

II.1.2. Mise en œuvre expérimentale de l'enceinte du jet pulsé

L'expansion supersonique se produit dans une chambre de détente cylindrique de 400 mm de diamètre et de 500 mm de hauteur, évacuée par deux pompes primaires et une pompe secondaire connectées en série. La pompe à diffusion, d'une capacité de $2000 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$, qui permet d'atteindre un vide secondaire d'environ 10^{-6} mbar, est pré-évacuée par une pompe Roots et une pompe primaire rotative avec des vitesses de pompage de $350 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ et $40 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, respectivement.

L'injection pulsée de gaz est réalisée par une vanne solénoïde (General Valve Series 9, commercialisée par Parker Hannifin Corporation) installée au centre de la chambre sous vide. La vanne est dotée d'un orifice circulaire de 0.9 mm à travers lequel le gaz sous pression est détendu dans l'enceinte pour générer l'expansion. La dilution d'un mélange gazeux binaire M/GR ou ternaire M1/M2/GR peut être réalisée par ajustement des pressions partielles, dans la rampe de préparation située en amont de la vanne. La vanne pulsée en inox, qui peut atteindre un taux de répétition de 125 Hz, est conçue pour résister aux substances corrosives, à des températures de l'ordre de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ et des pressions amont de plusieurs dizaines de bar. Pour obtenir une expansion planaire, une fente rectangulaire réglable composée de deux lames industrielles biseautées a été adaptée sur la face avant de la vanne. La Figure 2.8 montre une vue de la face avant de cette fente.



Figure2. 8 – A gauche : photographie des différents composants de la vanne pulsée. A droite : photographie de la fente réglable adaptée sur la face avant de la vanne pulsée.

Pour chauffer la fente, le corps de la vanne est vissé dans un bloc d'aluminium équipé d'une cartouche chauffante et d'une thermistance pour la mesure de la température. La cartouche chauffante est contrôlée par un dispositif PID (Proportional, Integration Différentiation) qui régule la tension envoyée en fonction de la température du bloc lue à l'aide de la thermistance.

Bien que cette première version de fente pulsée ait déjà permis l'observation de complexes moléculaires de van der Waals [25,27,100], les largeurs expérimentales mesurées (≈ 75 MHz) dans l'étude du mode parapluie ν_2 du complexe $\text{NH}_3 - \text{Ar}$, dépassent largement les estimations théoriques fournies pour une expansion planaire dans le paragraphe 1.1.b (30 MHz). Un tel élargissement diminue considérablement le signal d'absorption et rend difficile la détection des bandes peu intenses comme les transitions para de $\text{NH}_3\text{-Ar}$. Apparemment, cette configuration de fente produit des élargissements très proches de ceux obtenus avec une expansion axisymétrique.

Ce comportement axisymétrique peut s'expliquer par une distance entre l'orifice circulaire et le plan de sortie de la fente, trop courte pour que le gaz sous pression puisse se répartir uniformément sur toute la largeur de la fente. L'adaptation des lames, plaquées directement sur l'orifice de la face avant de la vanne, semble inefficace pour réduire la forte divergence du jet axisymétrique obtenu en l'absence de lames. Par conséquent, l'expansion supersonique reste axisymétrique avec une longueur d'absorption beaucoup plus faible que la largeur de la fente.

Pour améliorer la répartition du flux gazeux le long de la fente, un bloc fente multicanaux a été construit selon un concept optimisé pour la formation de complexes faiblement liés [104,105]. Ce bloc avait également été implanté avec succès sur une vanne solénoïde identique [106]. La Figure 2.9 illustre le schéma du bloc fente multicanaux.

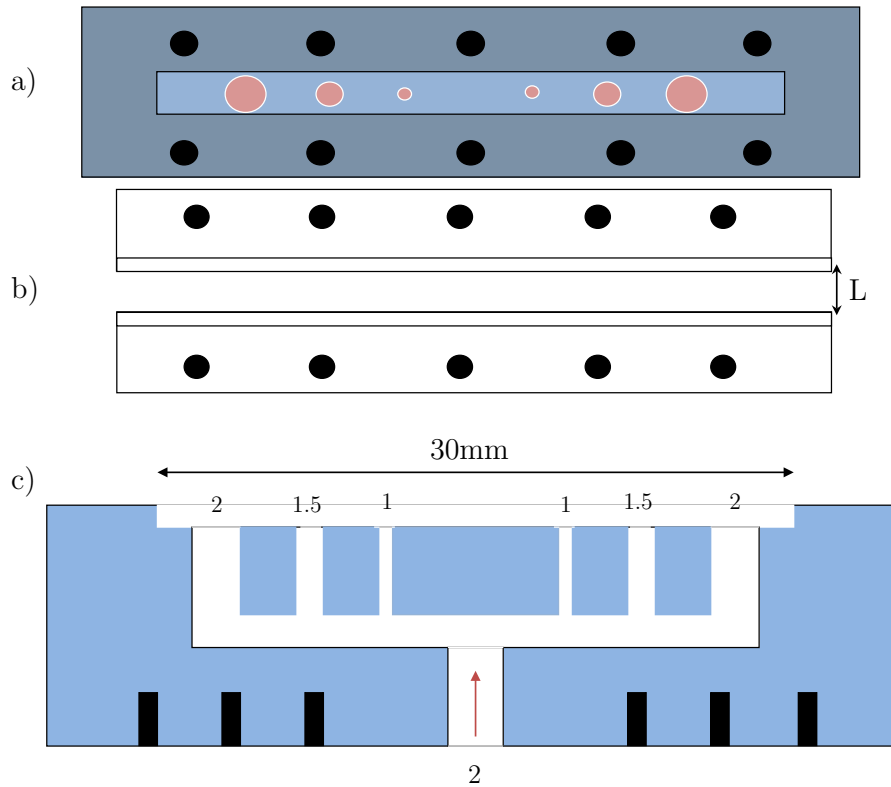


Figure 2.9 – Schéma du bloc fente multi-canaux et des lames réglables de la fente. (a) face avant du bloc fente multicanaux. (b) Lames ajustables adaptées sur la face avant du bloc multi-canaux. (c) coupe transversale du bloc multicanaux. Figure adaptée de [105]

Le gaz circule d'abord dans le bloc fente par l'intermédiaire d'un canal de 2 mm de diamètre puis est distribué à travers 6 canaux disposés de façon symétrique du plus petit au plus grand diamètre, respectivement égaux à 1, 1.5 et 2 mm (Figure 2.9 c). Cette répartition garantit une distribution homogène du gaz le long de la fente. Le gaz occupe ensuite un volume de $30\text{mm} \times 2\text{mm} \times 2\text{mm}$ (partie centrale représentée en bleu, sorties des canaux en rouge sur la Figure 2.9a). Deux lames industrielles dont l'écartement L est réglable sont adaptées sur la face avant du bloc pour former la fente de largeur L .

Le bloc multicanaux permet d'atteindre des performances nettement supérieures en termes de signal d'absorption et de largeur expérimentale grâce à une réduction considérable de l'élargissement Doppler dû à la divergence du jet. La Figure 2.10 montre les spectres de la transition ortho $\Pi(j = 1, k = 0) \leftarrow \Sigma(j = 0, k = 0)$ dans la région du mode ν_2 du complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$ obtenus avec la première version de fente [100] puis avec le bloc multicanaux. Les spectres ont été enregistrés dans des conditions de pression optimales pour chacune des deux versions. Le spectre issu des conditions de la première étude résulte d'une moyenne de 3 enregistrements alors que celui avec le bloc multicanaux a été obtenu avec un seul scan.

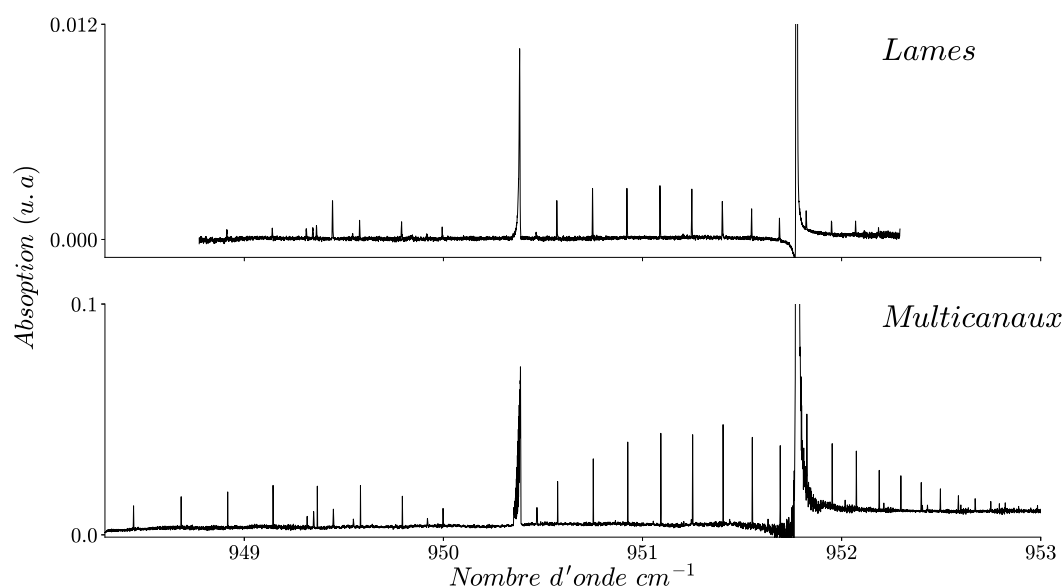


Figure 2.10 – Spectre de la transition ortho $\Pi(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma(j=0,k=0)$ du complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$ entre 948.6 et 953 cm^{-1} obtenu avec la première version de la fente (Lames) et avec le bloc multicanaux (Multicanaux).

La comparaison des spectres de la Figure 2.10 fait apparaître un gain important en rapport signal sur bruit. L'augmentation du signal d'un facteur 8 avec le bloc multicanaux est due à la forte réduction de la divergence qui a deux effets :

Les densités moléculaires de complexes sondés par le dispositif optique multipassages sont plus élevées grâce à une plus forte concentration au croisement IR-jet et à un taux de formation qui se poursuit à des distances réduites plus importantes dans le cas de la fente. La diminution de la largeur Doppler a pour conséquence, à surface de raie constante, d'augmenter l'intensité des raies rovibrationnelles, mais aussi d'augmenter la résolution spectrale. La Figure 2.11 montre un zoom de la branche Q de la transition $\Pi(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma(j=0,k=0)$ du complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$, dont la structure en J a pu être totalement résolue grâce au bloc fente multicanaux. Le caractère planaire de l'expansion se traduit également par un taux de collisions binaires moins important pendant la détente et donc à des températures rotationnelles plus élevées. Dans l'exemple de la transition $\Pi(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma(j=0,k=0)$, la température rotationnelle déduite de la simulation est d'environ 12 K avec le bloc multicanaux à comparer avec 5 K dans le cas de la première version de fente au comportement quasiment axisymétrique comme le confirme cette réduction de température. La combinaison d'une plus grande densité de complexes sondés et de températures rotationnelles plus élevées permet donc d'accéder à des transitions issues d'états rotationnels plus hauts en énergie, ce qui peut s'avérer utile comme nous le verrons par la suite dans l'étude des complexes $\text{NH}_3\text{-GR}$.

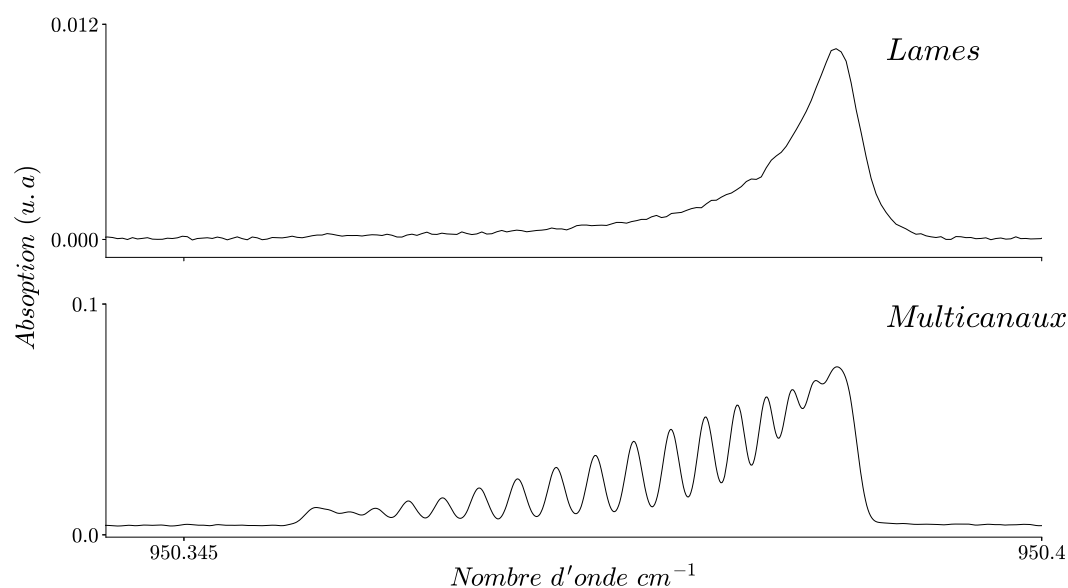


Figure2. 11 - Spectre de la branche Q de la transition ortho $\Pi(j=1, k=0) \leftarrow \Sigma(j=0, k=0)$ du complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$ entre 950.345 et 950.4 cm^{-1} obtenu avec la première version de la fente (Lames) et avec le bloc multicanaux (Multicanaux).

Cependant, Les largeurs observées pour les deux versions de fente ne correspondent pas aux estimations de largeurs données dans la section II.1.1.B. En effet, les largeurs expérimentales (Figure2. 12) sont égales à 75 MHz (nettement plus élevé que l'estimation pour une expansion axisymétrique) dans le cas de la fente initiale et de 42 MHz dans le cas du bloc fente (au lieu de 25 MHz pour une expansion parfaitement planaire). L'écart de largeur par rapport au jet planaire idéal pourrait s'expliquer surtout par l'utilisation de la cavité optique multipassages (§ II.2.2) dont les nombreux trajets croisés par le jet ne sont assurément pas tous perpendiculaires.

Pour tirer avantage des bénéfices du jet supersonique pulsé, l'emploi d'un dispositif optique spécifique qui allie haute résolution et sensibilité est nécessaire. Cette section décrit le couplage d'une diode laser à cascade quantique à cavité externe (EC-QCL) de largeur spectrale de l'ordre de 20 MHz et d'un dispositif optique multipassages.

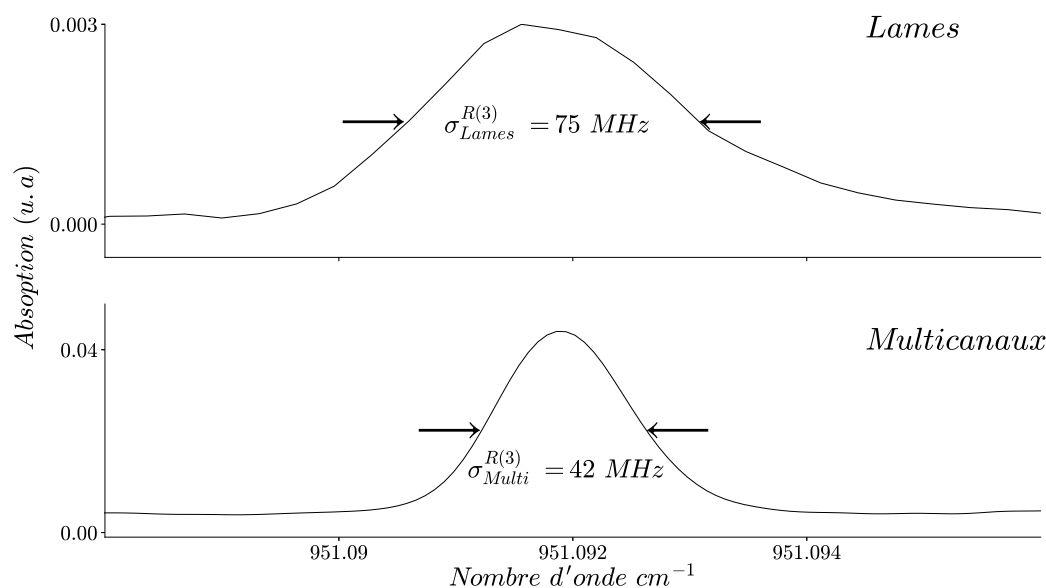


Figure2. 12 - Spectre de la raie R(3) de la transition ortho $v_2=1\leftarrow 0$, $\Pi(j=1,k=0)\leftarrow\Sigma(j=0,k=0)$ du complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$ entre 951.088 et 950.096 cm^{-1} obtenu avec la première version de la fente (Lames) et avec le bloc multicanaux (Multicanaux).

II.2. Sources laser dans le moyen infrarouge et cavité multipassages

Parmi les diodes laser accordables utilisées pour la spectroscopie haute résolution dans le moyen infrarouge, Les lasers à dioxyde de carbone (CO_2) dont les raies d'émission sont situées entre 9.4 à $10.6\text{ }\mu\text{m}$ [14,107] et les diodes laser à sel de plomb (Pb-Sel) qui peuvent opérer entre 3 et $20\text{ }\mu\text{m}$ sont les plus utilisées [108].

La principale limitation des lasers à CO_2 est la très faible accordabilité. En effet les raies émises par de tels lasers sont espacées de 0.8 à 2.3 cm^{-1} avec une largeur d'environ 200 MHz [107]. Leur accordabilité peut être légèrement étendue avec une modulation électro-optique mais sur des plages réduites grâce à l'utilisation de cristaux CdTe ou GaAs [13]. Cette méthode est cependant performante en termes de puissance délivrée et de résolution qui atteint quelques MHz [107]. Le principe de fonctionnement des diodes laser Pb-Sel permet une accordabilité plus importante tout en offrant des largeurs spectrales suffisamment fines pour l'étude de complexes faiblement liés [15]. Les photons sont issus de l'émission stimulée entre la bande de conduction et la bande de valence séparées par un matériau semi-conducteur (PbTe, PbSe, PbS, ...). La fréquence du photon émis dépend de l'énergie qui sépare les deux bandes. Elle peut être modifiée par la modulation de tension appliquée et la température du matériau semi-conducteur. Les performances de ce type de laser sont cependant limitées en termes de puissance d'émission (de l'ordre de quelques centaines de microwatts). De plus, la stabilité spectrale en condition cryogénique (refroidissement à l'azote liquide) est parasitée par de nombreux sauts de mode. Afin de dépasser les limitations des lasers Pb-Sel, les sources laser à cascade quantique ont été développées afin d'accroître la puissance

d'émission et l'accordabilité en fréquence. La puissance d'émission de ces sources est de l'ordre de plusieurs dizaines de mW avec des largeurs spectrales de quelques MHz. Leur principe de fonctionnement est basé sur des transitions entre sous-bandes électroniques dans les super-réseaux de semi-conducteurs appelés lasers à cascade quantique.

II.2.1. Laser à cascade quantique (QCL)

La première source laser à cascade quantique a été développée par Faist et col. [16] au laboratoire Bell en 1994. Elle est composée de couches de matériaux semi-conducteurs (AlInAs et GaInAs) qui forment des puits quantiques artificiels déposées par épitaxie en jets moléculaires [109]. La disposition et la composition des couches successives en super-réseaux de semi-conducteurs influent sur l'énergie des niveaux électroniques dans les puits quantiques ainsi que sur la profondeur des puits, et détermine la fréquence d'émission. La

Figure 2. 13 illustre le principe de fonctionnement des QCL [16].

Brièvement, le super-réseau est constitué d'une succession de puits de potentiel quantiques qui appartiennent à la région d'injection des porteurs de charges ou à la région active d'émission de photons. L'application d'une tension aux bornes du dispositif génère une chute de potentiel le long de l'axe de croissance qui enclenche le processus d'émission de photons. L'électron traverse les puits quantiques de la région d'injection par effet quantique pour arriver à la région d'émission dans un niveau haut en énergie du puits de potentiel qui correspond au niveau d'énergie 3 sur la

Figure 2. 13. L'émission du photon laser se fait par désexcitation de l'électron vers le niveau d'énergie 2. Il s'ensuit une relaxation vibrationnelle du semi-conducteur qui dépeuple l'état 2 en faveur de l'état 1. L'électron passe à la région d'injection suivante par effet quantique. La région d'injection permet donc la transition d'un état bas en énergie d'une région active vers un état haut en énergie de la région active suivante. Les photons émis sont collectés et focalisés à l'aide d'une lentille puis envoyés vers un réseau de diffraction pour la sélection de fréquence. L'association du réseau de diffraction avec le laser à cascade quantique forme un laser à cascade quantique à cavité externe (EC-QCL).

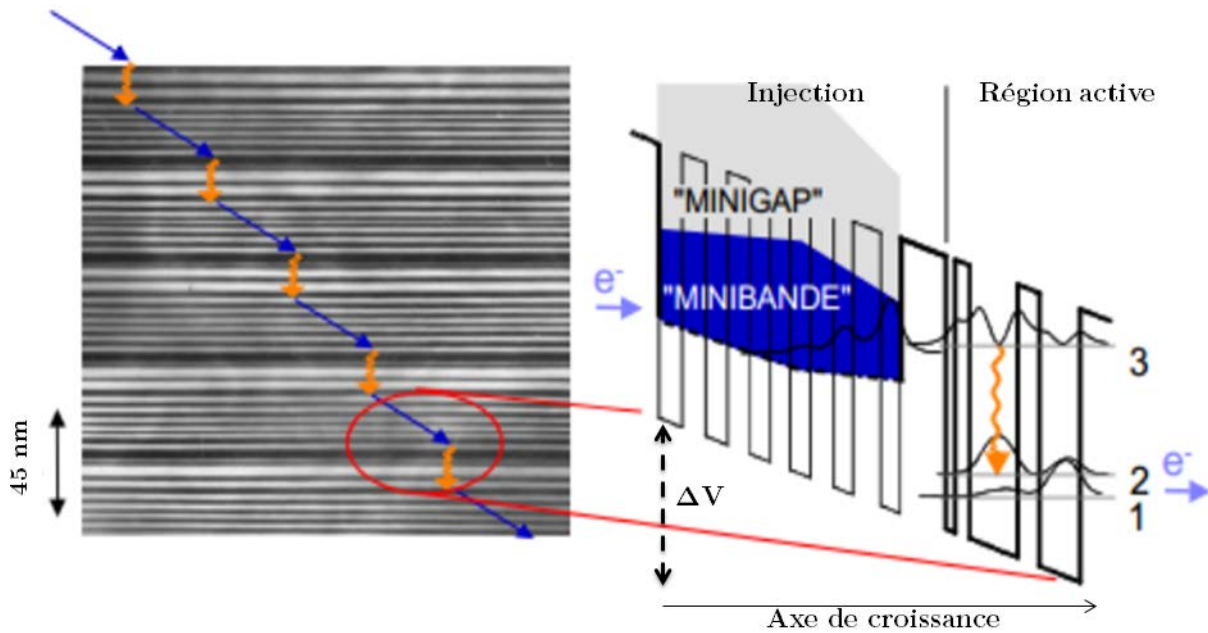


Figure 2. 13 – Gauche [110]: Cliché de microscopie à transmission électronique de la région active d'un laser à cascade quantique. Les bandes blanches et noires représentent respectivement les puits et les barrières de potentiel. Droite [110] : Diagramme d'énergie d'un laser à cascade quantique représentant les régions d'injection et les régions actives.

En pratique le réseau de diffraction est adapté sur un élément piézo-électrique mobile qui permet un contrôle mécanique fin de la longueur de la cavité et donc de la longueur d'onde sélectionnée par le réseau [110].

Dans le cadre de cette thèse, deux EC-QCL opérant à température ambiante et développées par Daylight Solutions ont été utilisées. Elles délivrent respectivement un rayonnement continu et sans sauts de mode sur les domaines spectraux $930\text{-}990\text{ cm}^{-1}$ et $1620\text{-}1690\text{ cm}^{-1}$. La température de la tête laser est maintenue à 18°C grâce à un module Peltier tandis qu'un circuit de refroidissement basé sur une boucle d'eau régule à 18°C l'enveloppe externe de la source EC-QCL.

Grâce à leur puissance de quelques dizaines de mW, les sources EC-QCL sont bien adaptées à l'implantation de dispositifs multipassages basées sur des cavités optiques avec des miroirs à haute réflectivité.

II.2.2. Cavité astigmatique multipassages

La puissance de l'émission est un paramètre important pour la sensibilité de la détection. Néanmoins une puissance d'émission élevée ne suffit pas pour détecter des complexes non-covalents dont le taux de formation dans le jet est faible et les transitions rovibrationnelles peu intenses. Une façon d'optimiser la sensibilité de la détection des complexes de van der Waals est d'augmenter la longueur de parcours du faisceau laser dans l'expansion en utilisant un dispositif optique multipassages. Les dispositifs optiques multipassages permettent d'augmenter le trajet d'absorption du gaz par le faisceau IR, en lui faisant traverser quelques dizaines de fois le volume réduit mais dense de l'expansion supersonique .

De façon générale, de tels dispositifs sont constitués de plusieurs miroirs à réflectivité élevée (> 99%) disposés en cavité de sorte à réfléchir le faisceau incident à de nombreuses reprises avant de l'extraire de la cavité en assurant la refocalisation du faisceau laser à chaque passage. La Figure 2.14 (adaptée de [59]) illustre quelques configurations possibles.

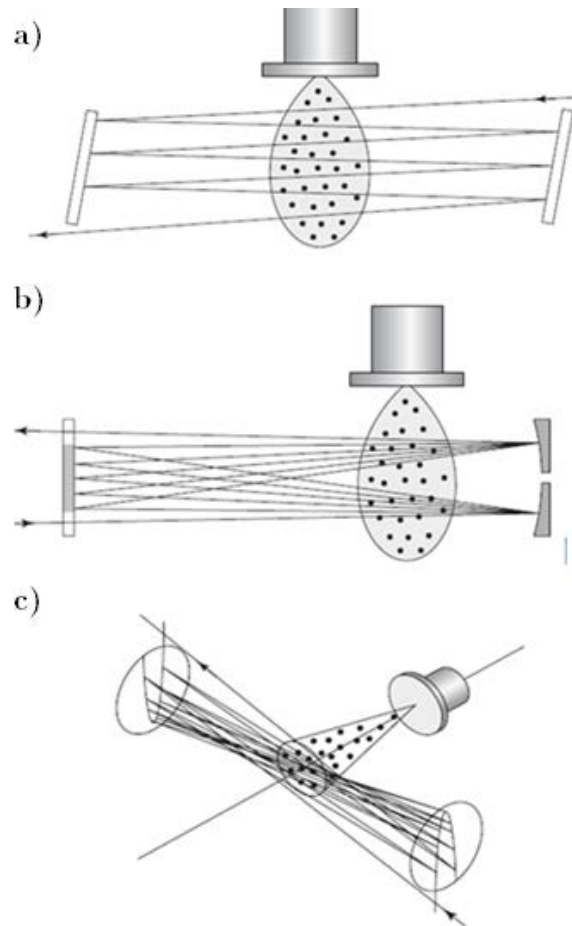


Figure 2.14 – Schéma de 3 configurations de dispositifs multipassages couplés à un jet supersonique. (a) Deux miroirs plans parallèles. (b) Configuration dite de White. (c) Deux miroirs concaves. Figure adaptée de [59]

La première configuration (Figure 2.14a) est constituée de deux miroirs plans disposés parallèlement. Elle est facile à mettre en œuvre, mais ne permet pas de garantir la refocalisation à chaque passage. De plus les trajets successifs sont espacés avec comme inconvénient le fait de sonder des régions avec des densités et des températures différentes dans le jet. La seconde configuration, dite de White (Figure 2.14.b), est composée de 3 miroirs de même rayon de courbure : elle est facile à mettre en œuvre dans une cellule d'absorption a aussi été implantée dans un jet supersonique continu [19] permettant d'obtenir jusqu'à 24 passages en garantissant la refocalisation du faisceau dans l'expansion après chaque aller-retour. Là encore, les trajets du faisceau sont espacés (une dizaine de mm entre les passages les plus éloignés) et leur orthogonalité par rapport à l'expansion n'est pas optimale. La troisième configuration (Figure 2.14.c) [20] est une cavité quasi-concentrique composée de deux miroirs concaves de rayon de courbure R séparés d'une distance L très proche de $2R$. Les trajets successifs sont refocalisés au centre de la cavité avec une très faible dispersion, permettant d'atteindre jusqu'à 40 passages. En superposant l'expansion supersonique à

cette zone compacte de focalisation, les mesures d'absorption sont réalisées dans des conditions homogènes de densité et de température. La succession de spots réfléchis décrit une hyperbole sur chaque miroir avant que le faisceau soit extrait puis redirigé vers un détecteur.

Cette dernière configuration, particulièrement adaptée à la spectroscopie en jet supersonique planaire a été choisie pour être implantée sur le montage SPIRALES [111]. Récemment une version astigmatique de cette configuration a été commercialisée par Aerodyne Research Inc [21]. Dans cette version, les miroirs qui forment la cavité ont des rayons de courbure légèrement différents. Cette différence se traduit par une augmentation considérable du nombre de passages grâce à une répartition plus étendue des spots sur les miroirs (figures de Lissajous). Dans le cadre de ces travaux de thèse, la cavité astigmatique AMAC-36 [21] a été adaptée à l'expansion planaire du montage SPIRALES.

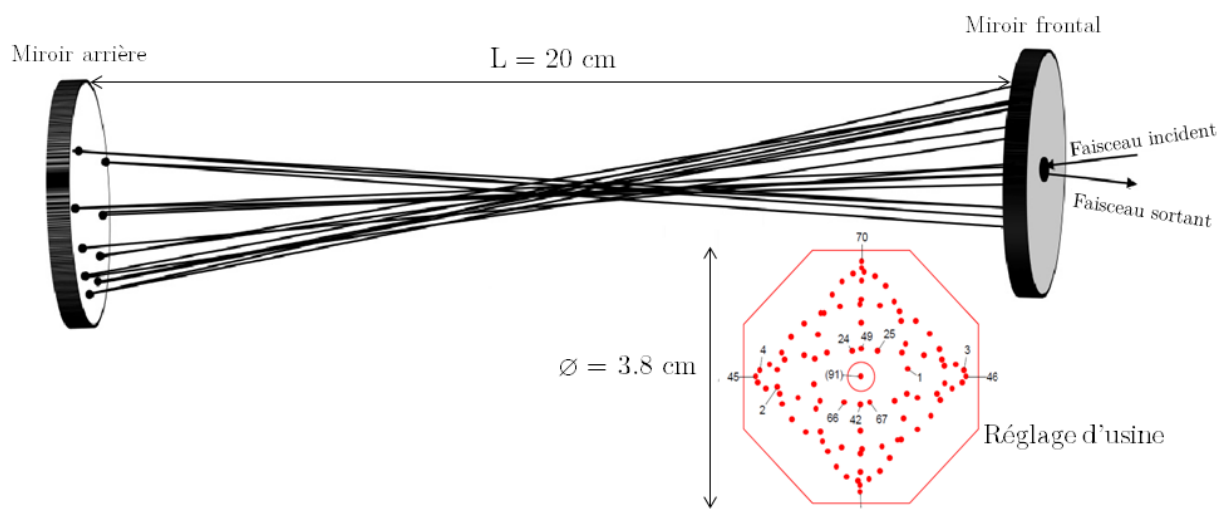


Figure 2. 15 – Schéma de la cavité multipassages astigmatique AMAC-36. Le réglage constructeur est figuré en bas à droite. La position théorique d'un passage donné est indiquée.

La Figure 2. 15 illustre le schéma du dispositif. La cavité astigmatique est composée de deux miroirs, le miroir arrière et le miroir frontal, de diamètre 3.8 cm avec des rayons de courbure légèrement différents et séparés de 20 cm . Cette configuration permet d'augmenter le nombre de réflexions dans la cavité [21]. Le miroir frontal dispose d'un trou de couplage (de diamètre 4.3 mm) pour l'entrée et la sortie du faisceau laser. La longueur de la cavité et l'angle de réflexion du faisceau au sein de la cavité peuvent être modifiés par translation et rotation du miroir arrière (Figure 2.16a). La haute réflectivité des miroirs astigmatiques (99.2%) permet d'atteindre 182 passages suivant le réglage du constructeur tout en garantissant la focalisation des faisceaux au centre de la cavité à chaque passage dans une région compacte (appelée *waist*). Pour un tel réglage, environ 20 % de la puissance incidente est extraite et redirigée vers le détecteur, ce qui compte tenu de la puissance élevée (60-100 mW) de la source EC-QCL, reste suffisant pour ne pas dégrader le signal d'absorption. Bien que cette configuration génère un nombre élevé de passages, sa répartition spatiale n'est pas adaptée pour obtenir un croisement optimal avec un jet supersonique planaire. En effet les réflexions sur les miroirs sont distribuées sur toute la surface du miroir, ce qui se traduit par une

forte dispersion axiale des faisceaux (de l'ordre de 20 mm) lors de leur croisement avec l'expansion planaire. Ainsi les trajets les plus éloignés de la fente sondent des régions de faible densité (Figure 2.3) et les angles de divergence θ des passages sont généralement plus élevés ce qui se traduit par un élargissement Doppler dynamique non négligeable (équation II-14).

Idéalement, une section de jet planaire correspond à un rectangle allongé et doit donc croiser une distribution de trajets optiques de même géométrie. Nous avons par conséquent modifié la distribution initiale des taches optiques sur le miroir frontal pour obtenir un rectangle de largeur 30 mm et une hauteur réduite au croisement jet-laser en agissant sur l'angle du faisceau incident, la longueur de cavité et les angles de réflexion, nous permettant d'obtenir la distribution illustrée sur la Figure 2.16b. Environ 90 passages sont concentrés dans un rectangle de largeur 28 mm et de hauteur 10 mm avec un faible angle d'inclinaison par rapport au plan du jet. Au niveau du croisement avec le jet, les passages sont tous contenus dans un rectangle de largeur 10 mm et de hauteur d'environ 5 mm. La longueur d'interaction est estimée à 2.7 m.

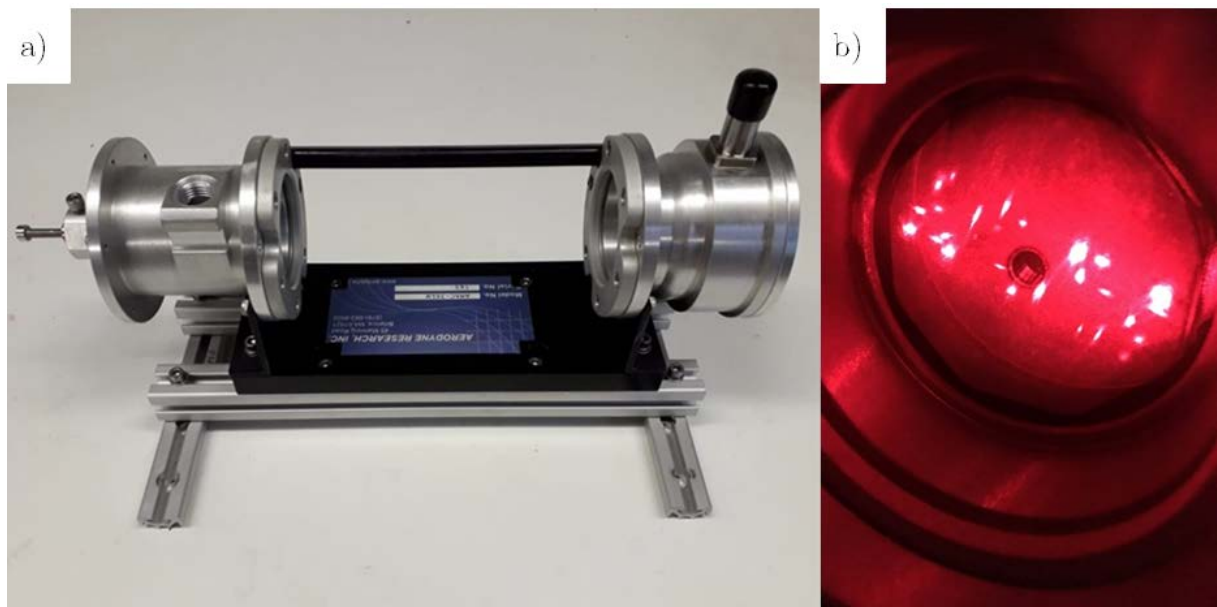


Figure 2.16 – (a) Photographie de la cavité optique multipassages. (b) Photographie du miroir frontal montrant la distribution des spots selon un réglage optimisé pour le couplage avec l'expansion planaire.

Le couplage d'une source laser de faible largeur spectrale avec un dispositif optique multipassages de type cavité astigmatique permet d'obtenir un recouvrement spatial optimal avec un jet supersonique. C'est une étape importante vers l'objectif d'une sonde spectroscopique IR haute résolution de complexes moléculaires stabilisés à très basse température dans une expansion supersonique pulsée. Il reste maintenant à mettre en œuvre la synchronisation temporelle de l'interaction jet-IR. Le cœur de l'expérience réside dans la procédure de synchronisation temporelle entre le balayage de la fréquence laser et l'impulsion gazeuse dont le paramétrage nécessite un dispositif de contrôle instrumental. De plus, les incertitudes liées à la connaissance précise de la fréquence d'émission en temps réel durant toute la durée du balayage doivent être levées par une

procédure de calibration en fréquence qui se déroule en deux étapes. La section suivante est consacrée à la procédure de contrôle instrumental et de calibration en fréquence.

II.3. Principe de l'expérience

Depuis une trentaine d'années, de nombreux montages de spectroscopie infrarouge haute résolution couplés à un jet supersonique ont été développés [112-115]. Le montage SPIRALES est similaire au montage développé par McKellar et coll. [15]. La procédure d'acquisition est basée sur les méthodes de « rapid scan » [15] et de modulation en fréquence [61] pour le balayage de la fréquence d'émission de la source. La

Figure 2.17 montre une vue du montage SPIRALES avec ses différents éléments.

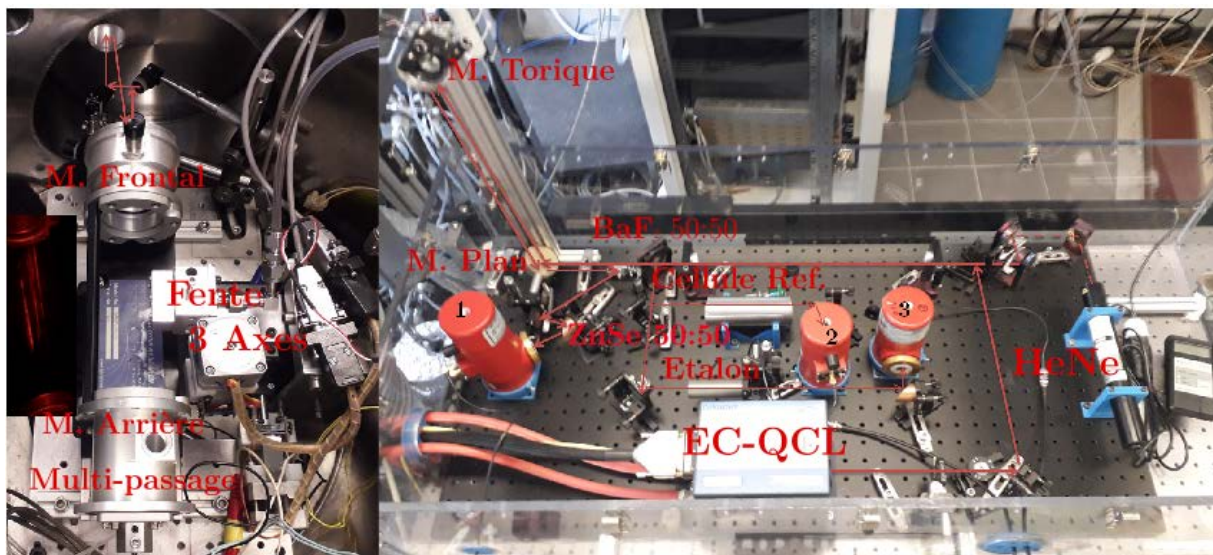


Figure 2.17 – La ligne rouge représente le parcours du faisceau laser. Gauche : Photographie de l'intérieur de la chambre de détente montrant la configuration du couplage de l'expansion avec le multipassages. Le bloc fente est monté sur un plateau dont la position dans l'espace est contrôlée par un moteur 3 axes. Droite : Photographie de la table optique montrant le trajet optique et les composants utilisés pour les 3 voies de mesure.

Le faisceau laser est divisé en trois parties (85:7.5:7.5) grâce à une fenêtre en BaF_2 (85:15) et une séparatrice en ZnSe (50:50) placée sur le trajet optique. Après les traversées de la fenêtre et de la séparatrice, une partie du faisceau (7.5%) est envoyée vers un étalon en fréquence constitué d'un barreau de Germanium de longueur 76.2 mm, qui fait fonction de cavité Fabry-Pérot d'intervalle spectral libre égal à environ 0.49 GHz. L'autre partie du faisceau (7.5%) est dirigée vers une cellule référence contenant un gaz (éthylène ou ammoniac) dont les fréquences de transition sont précisément connues dans la gamme spectrale de la source. La partie la plus importante du faisceau (85%) est envoyée vers la chambre expérimentale après réflexion sur un miroir plan et un miroir torique à rayon de courbure élevé ($R \approx 500$ mm) qui permet de focaliser le faisceau incident au centre

de la cavité optique multipassages. L'alignement de la source EC-QCL est réalisé à l'aide d'un laser visible Helium-Neon superposé à la source laser infrarouge.

Les spectres sur les 3 voies (jet, cellule de référence, étalon notés respectivement 1, 2 et 3 sur la

Figure 2.17) sont enregistrés simultanément. Les voies 2 et 3 servent à la calibration absolue et relative en fréquence du spectre en jet. Les signaux des différentes voies sont numérisés après avoir été transformés en signal électrique par des 3 détecteurs refroidis à l'azote liquide (HgCdTe commercialisé par Judson J15D12).

II.3.1. Modulation de fréquence et balayage en fréquence

Trois méthodes de balayage de la fréquence du laser sont disponibles sur ce type de sources :

- Un balayage pas à pas de la fréquence du laser par modification de la longueur de la cavité externe à l'aide du contrôleur de la source. La réponse mécanique de la modification de la fréquence est lente et nécessite l'emploi d'un jet continu ou d'une cellule.
- Un balayage en fréquence par modulation de la taille de la cavité externe à l'aide de l'élément piézo-électrique transducteur (PZT) par application d'une tension sinusoïdale (fréquence limitée à 100 Hz à cause de la tolérance mécanique du PZT). La réponse mécanique rapide de l'élément, de l'ordre de quelques micro mètres, permet un réglage fin de la cavité qui permet d'atteindre des résolutions de l'ordre de 0.001 cm^{-1} . Cette méthode est utilisée dans le cadre des travaux réalisés dans cette thèse. En pratique la résolution atteinte est dégradée (de l'ordre de $0.0015 - 0.002 \text{ cm}^{-1}$) à cause de l'utilisation d'un dispositif optique multipassages qui génère un élargissement Doppler dynamique.
- Un balayage en fréquence par modulation du courant d'injection de la QCL en appliquant une modulation sinusoïdale de fréquence dans la gamme 10kHz-2MHz. Cette méthode est la plus efficace mais nécessite le déploiement d'une technique particulière, la détection synchrone [116].

Pour atteindre les meilleures performances en termes de rapport signal sur bruit, il est recommandé d'utiliser la fréquence de balayage la plus élevée possible pour éliminer les sources de bruit, notamment ceux d'origine acoustique et mécanique. La fréquence de balayage est alors fixée à la limite maximale de fréquence de réponse de l'élément PZT (100 Hz) et le signal sinusoïdal de modulation est généré par un contrôleur PZT (MDT69B commercialisé par Thorlabs).

II.3.2. Contrôle instrumental

Le contrôle et la synchronisation entre les pulses gazeux et le faisceau IR sont assurés par un programme sous LabView développé à MONARIS [111]. Le balayage du spectre en fréquence s'étend sur 0.8 cm^{-1} et se décale de 0.20 cm^{-1} à chaque pas. Les pas sont effectués par modulation de la taille de cavité QCL en translatant l'élément piézoélectrique. Le contrôleur électronique commande à la

fois la source EC-QCL, la carte d'acquisition (carte NI-PCI-6110 12-bit, 5MS/s) ainsi que la vanne (par l'intermédiaire d'un contrôleur Iota One driver commercialisé par Parker Hannifin Corporation). La taille de la cavité est légèrement modifiée par l'application d'une modulation sinusoidale de fréquence 100 Hz et la fréquence du laser effectue le balayage sur le front montant en 5 ms. La séquence temporelle de l'expérience est résumée sur la Figure 2. 18.

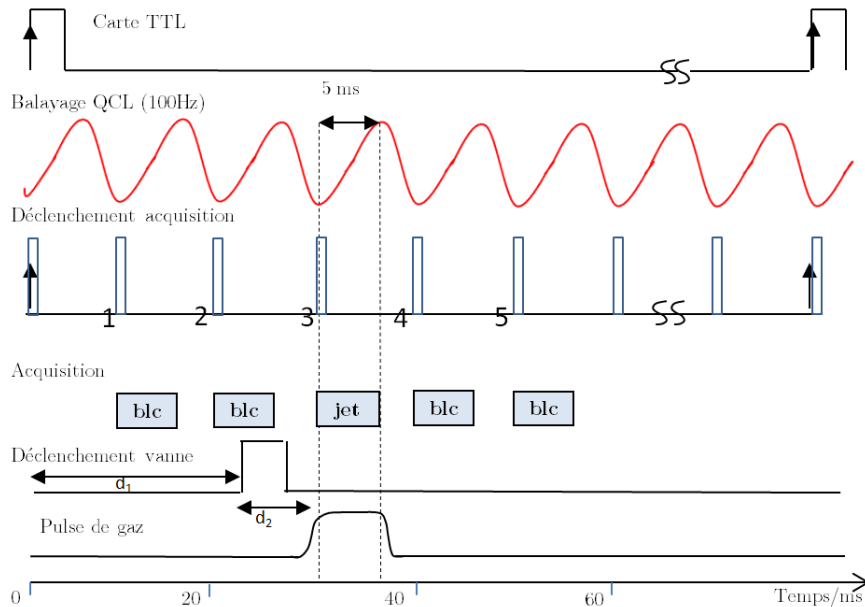


Figure 2. 18 – Séquence temporelle de la synchronisation de l'expansion, du balayage en fréquence et de l'acquisition.

La séquence temporelle est pilotée par une impulsion TTL (horloge de l'expérience) qui déclenche simultanément 3 actions : le balayage laser rapide par modulation d'un transducteur piézoélectrique sur 0.8 cm^{-1} à une fréquence de 100 Hz, l'acquisition de données ou fréquence d'échantillonnage (500 kHz) sur les trois voies pendant 5 ms, un retard réglable (d_1) pour ouvrir la vanne de gaz et un retard supplémentaire (d_2) pour obtenir une bonne synchronisation entre l'impulsion du gaz et le balayage laser. L'acquisition de données est enregistrée avant et après l'impulsion de gaz pour un spectre référence (sans absorbeur) ou en même temps pour un spectre jet. Au cours d'une séquence cadencée typiquement à 1 Hz une dizaine de balayages référence pour 1 balayage avec expansion gazeuse sont enregistrées puis calibrées en fréquence relative à l'aide de l'étalon. On obtient ainsi après chaque balayage la transmission du signal jet à partir du rapport entre le signal avec expansion gazeuse sur la moyenne des signaux référence. Une même séquence peut être répétée n fois, ce qui constitue une trame d'une durée typiquement égale à 15 s. Cette trame est ensuite moyennée pour réduire le bruit statistique et améliorer le rapport signal sur bruit (S/B) qui varie selon \sqrt{n} .

Le programme LabView permet de construire le spectre en fusionnant des scans entrelacés successifs. Par la suite le spectre total est construit par recalage de deux trames successives. La calibration absolue est effectuée par comparaison entre les fréquences de transition du gaz dans la cellule référence et celles de la base de données HITRAN [117] par compression ou dilatation de

l'échelle en fréquence. La calibration du spectre en cellule est répercutée sur le spectre de transmission ce qui permet d'obtenir un spectre ajusté en fréquence absolue. De même que les trames sont répétées et moyennées pour améliorer le signal sur bruit, l'enregistrement d'un même spectre peut être réalisé plusieurs fois. Le spectre final est moyenné après la calibration absolue de chaque spectre individuel.

La calibration relative est une étape critique dans le cadre de la spectroscopie haute résolution. En effet la détermination précise des fréquences de transition est nécessaire pour l'extraction des grandeurs spectroscopiques par ajustement. Les détails de l'implémentation physique et numérique pour la reconstruction de l'échelle en fréquence sont présentés dans la section suivante.

II.3.1. Procédure de calibration relative

L'évolution temporelle de la fréquence d'émission pendant le balayage en fréquence n'est pas linéaire ce qui conduit à une inégalité des pas en fréquence entre les échantillons enregistrés durant l'acquisition. La procédure de calibration consiste à harmoniser le pas en fréquence grâce à la reconstruction d'une échelle en fréquence fournie par un étalon de Germanium (Ge) qui fait fonction de cavité Fabry-Pérot caractérisé par un intervalle spectrale libre (ISL). Les positions des maximums de transmission (séparés d'un ISL) permettent de calibrer l'échelle en fréquence en dilatant ou en comprimant l'échelle d'échantillonnage. Cette dernière opération est réalisée par le programme LabView de contrôle de l'expérience.

Etalon Fabry-Pérot : Une cavité Fabry-Pérot est constituée de deux miroirs hautement réfléchissants. Pour certaines fréquences d'émission, on observe des résonances issues de l'interférence constructive des réflexions successives en phase du faisceau incident. Un tel résonateur optique est caractérisé par une longueur de cavité L , et un indice de réfraction n constant sur la gamme de fréquence d'émission. L'intervalle spectral libre est défini comme la fréquence de résonance d'un faisceau de vitesse $c = c_0/n$, où c_0 est la vitesse de la lumière dans le vide :

$$ISL = \frac{c}{2L} \quad \text{II-20}$$

On définit également la finesse de la cavité F , comme le rapport de l'ISL et de la largeur à mi-hauteur. La finesse dépend du nombre d'allers retours dans la cavité N , et donc du coefficient de réflectivité R , des miroirs :

$$F = \frac{ISL}{\Delta\nu} = 2\pi N \approx \frac{\pi}{(1 - R^2)} \quad \text{II-21}$$

Pour utiliser le résonateur de Fabry-Pérot comme étalon, il est nécessaire que (i) l'ISL soit constant durant la mesure (pas de fluctuation de longueur) et que (ii) les résonances soient suffisamment

étroites pour identifier les maxima des transitions ($R \rightarrow 1$). Ces propriétés sont garanties par l'utilisation d'un étalon solide qui consiste en un cylindre de Germanium ($L = 8 \text{ cm}$) dont l'ISL est égal à 0.49 GHz (0.0016 cm^{-1})

Procédure de correction de l'échelle en fréquence : L'ensemble des points de mesure des trois voies enregistrées sont indexés par des numéros d'indice d'échantillon. Les maxima de transmission de l'étalon, théoriquement séparés d'un ISL, servent d'échelle en fréquence. Seule la partie centrale de l'enregistrement est considérée car le balayage de fréquence évolue de façon approximativement linéaire dans cette région (évolution quasi linéaire de la sinusoïde). La procédure de correction en fréquence est réalisée en trois étapes :

- Détermination des indices d'échantillonnage des maxima de transmission enregistrés par recherche dans le segment considéré. Les indices fournis sont en réalité les points de maxima d'intensités enregistrés et peuvent ne pas correspondre au vrai maximum de transmission. Les maxima sont eux-mêmes indexés $\{n_i\}$ et ils correspondent à l'échelle de l'étalon.
- Correction de l'échelle de l'étalon : il s'agit de la correction de l'indice du maximum de transmission par une procédure de régression polynomiale (parabolique). En pratique, la correction fournit l'indice du maximum de transmission distant de quelques unités de l'indice de maximum d'intensité enregistré. La correction est ensuite répercutée sur l'indexation des maxima dans l'échelle de l'étalon $\{n_i^{corr}\}$
- Correction de l'échelle en fréquence : La nouvelle échelle en fréquence est déterminée à l'aide de l'ISL et de l'échelle de l'étalon corrigée selon:

$$v_i = v_0 \pm n_i^{corr} \times ISL \quad \text{II-22}$$

Où v_0 correspond à la fréquence du maximum du segment central, et v_i à la fréquence corrigée du maximum i , séparé de n_i^{corr} l'unité d'échelle étalon du maximum central. La correction de la fréquence est finalement répercutée sur les enregistrements des voies jet et cellule.

Chapitre III

Complexes de van der Waals entre NH₃ et différents gaz rares (GR)

III.1. Transitions Ortho- NH ₃ -GR	85
III.1.1. Transition $\Pi_{e/f}(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0,k=0)$	86
III.1.2. Transition $\Sigma_f(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0,k=0)$	94
III.1.3. Résultats et discussion	97
III.2. Transitions Para- NH ₃ -GR.....	104
III.2.1. Transition vers $\Pi_{e/f,lower}(j=1,k=1)$ dans la région 937-939.5 cm ⁻¹	107
III.2.2. Transition vers $\Pi_{e/f,upper}(j=1,k=1)$ dans la région 969-975.5 cm ⁻¹	111
III.2.3. Discussion	114

Peu d'études dans la région du mode ν_2 du mode parapluie du monomère de NH_3 (centré à 932.65 cm^{-1}) ont été reportées en raison de la faible accordabilité des sources laser dans cette région spectrale. Une étude menée à l'aide d'une technique spectrométrique de double résonance combinant un laser à CO_2 et une source micro-onde a permis l'observation [14] d'une bande de type $\Pi \leftarrow \Sigma$ attribuée à une transition ortho et centrée à 950.48 cm^{-1} . Grâce à la même technique [14,118], trois raies rotationnelles à 938.689 , 970.549 et 974.628 cm^{-1} ont été observées et attribuées comme appartenant à des transitions para. Les 2 raies aux fréquences les plus élevées, séparées d'environ 32 et 36 cm^{-1} de celle à plus basse fréquence, ont été attribuées à des états issus du dédoublement lié à l'inversion. Ces écarts énergétiques sont un argument supplémentaire en faveur de la faible perturbation du potentiel d'inversion du monomère NH_3 par l'interaction de van der Waals avec l'atome de gaz rare, étant donné que l'amplitude du dédoublement est très proche (36 cm^{-1}) de celle mesurée pour le NH_3 libre à l'état vibrationnel excité (contre 0.8 cm^{-1} à l'état $v = 0$).

En ce qui concerne les complexes $\text{NH}_3\text{-Ne}$, $\text{NH}_3\text{-Kr}$ et $\text{NH}_3\text{-Xe}$ seules des études micro-ondes pour caractériser l'état fondamental ont été reportées [53,119-121]. Dans l'infrarouge, une seule étude du complexe $\text{NH}_3\text{-Kr}$ a été menée [122]. Les constantes rotationnelles déterminées grâce aux spectres de rotation pure, ont permis l'extraction des paramètres structuraux en utilisant le modèle pseudo-diatomique pour les complexes. L'étude des spectres avec les isotopologues deutérés du monomère ont mis en évidence deux états tunnels de l'inversion. Ces études ont confirmé le comportement de rotateur libre du monomère au sein de ces complexes.

La collection de données expérimentales accumulées pour la série $\text{NH}_3\text{-GR}$ [14,53,118-121,123] a été utilisée pour la construction de surfaces d'énergie potentielle. Les premières surfaces d'énergie potentielles semi-empiriques proposées pour $\text{NH}_3\text{-Ar}$ [41,45] ont permis de déterminer les structures d'équilibre du complexe. Les états Σ ($|K| = 0$) et Π ($|K| = 1$) sont associés à des configurations différentes (Figure 3. 1 [53]). Pour les états Σ l'axe de symétrie de la molécule d'ammoniac est perpendiculaire à l'axe intermoléculaire. Dans le cas des états Π l'axe de symétrie de la molécule d'ammoniac est coaxial à l'axe intermoléculaire ce qui se traduit par l'existence de deux configurations ($K=-1$ et 1) qui correspondent à deux minima d'énergie pour les états Π .

Plus récemment, une surface d'énergie potentielle *ab initio* à 4 dimensions incluant explicitement la coordonnée d'inversion du monomère a été proposée [124,125]. Cette surface d'énergie potentielle apporte des informations importantes pour l'interprétation des spectres micro-onde et infrarouge, grâce à la prise en compte précise des couplages de Coriolis dont l'importance est majeure pour la compréhension de la dynamique interne du complexe, notamment pour les transitions para- $\text{NH}_3\text{-GR}$.

Le but de ce chapitre est de présenter les résultats obtenus à l'aide du montage SPIRALES pour les transitions vibrationnelles $\nu_2=1 \leftarrow 0$ de la série de complexes $\text{NH}_3\text{-GR}$. En ce qui concerne les transitions ortho- $\text{NH}_3\text{-GR}$, les transitions $\Pi_{e/f}(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0,k=0)$ et $\Sigma_f(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0,k=0)$ seront étudiées pour toute la série, mis à part la transition $\Sigma_f(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0,k=0)$ du complexe $\text{NH}_3\text{-Xe}$ qui n'a pas été observée. Ces transitions seront analysées à travers le modèle décrit par l'équation I-60 qui prend en compte le dédoublement l issu de l'interaction de Coriolis des états excités $\Pi_{e/f}(j=1,k=0)$ et $\Sigma_f(j=1,k=0)$. L'étude sera complétée par des données issues des calculs d'états rovibrationnels basés sur les surfaces d'énergie potentielle *ab initio* à 4 dimensions déterminés pour toute la série des complexes $\text{NH}_3\text{-GR}$. Concernant les états para- $\text{NH}_3\text{-GR}$, 3 transitions ont été

observées expérimentalement pour le complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$ et seulement 1 transition pour le complexe $\text{NH}_3\text{-Kr}$. L'étude expérimentale $\text{NH}_3\text{-Ar}$ sera tout d'abord présentée. L'interprétation des résultats est fortement guidée par les données *ab initio* sans lesquelles l'attribution des spectres s'avère impossible. En effet, la densité importante d'états rovibrationnels dans le cas des transitions para induit de nombreux couplages de Coriolis à plusieurs états ce qui rend impossible l'analyse des bandes. Les données *ab initio* des deux transitions non observées du complexe $\text{NH}_3\text{-Kr}$ seront discutées à la lumière de celles observées pour le complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$. Finalement les énergies *ab initio* de dédoublement seront extraites et commentées pour les complexes observés.

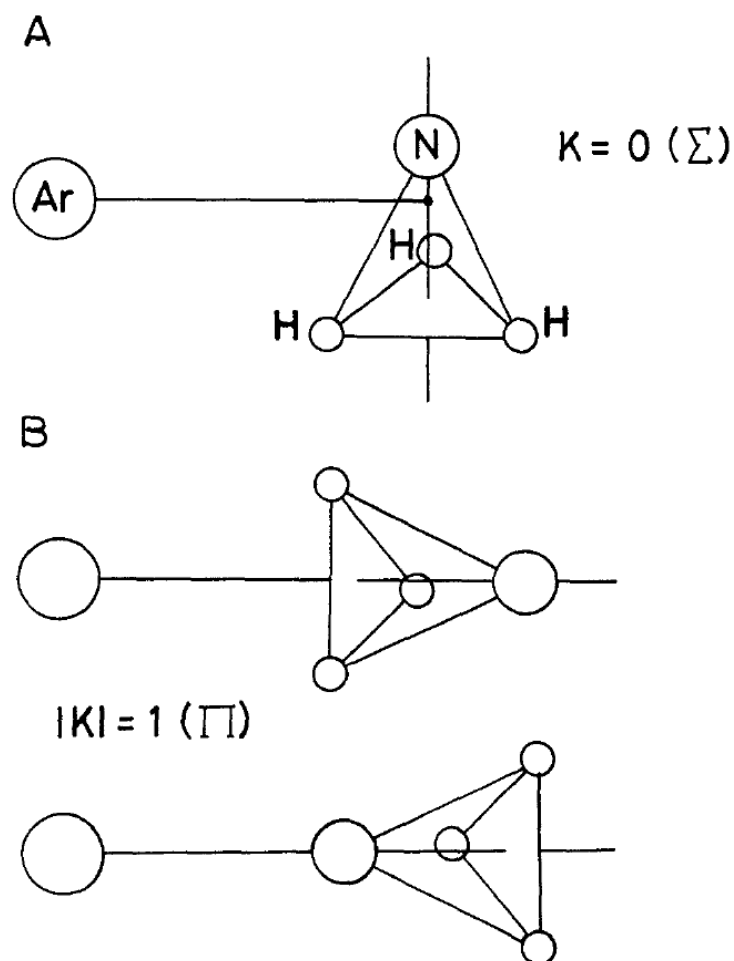


Figure3. 1 – Géométries du complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$ [53] pour les états $K = 0$ et $|K| = 1$.

III.1. Transitions Ortho- NH₃-GR

La série des complexes de van der Waals NH₃-GR dans la région du mode parapluie $\nu_2=1\leftarrow 0$ du monomère NH₃ a été enregistrée à l'aide du montage SPIRALES. Les transitions ortho-NH₃-GR impliquent deux états excités couplés $\Pi_{e/f}(j=1, k=0)$ et $\Sigma_f(j=1, k=0)$ et un état fondamental $\Sigma_f(j=0, k=0)$. Le couplage de Coriolis entre les états excités a pour conséquence de dédoubler l'état $\Pi_{e/f}(j=1, k=0)$ en une composante *e* et une composante *f*. La Figure 3.2 représente les niveaux d'énergie impliqués et les transitions observées. Concernant la transition $\Pi_{e/f}(j=1, k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0, k=0)$ toute la série des gaz rares a pu être observée dans la gamme 947-957 cm⁻¹. Dans le cas de la transition $\Sigma_f(j=1, k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0, k=0)$, la totalité du contour de bande a pu être observée pour GR = Ar[100] et Kr et seulement la branche P pour GR = Ne. Par contre, cette transition n'a pas été observée dans le cas du NH₃-Xe. En résumé, cinq bandes, jamais observées précédemment, sont reportées et analysées dans cette étude.

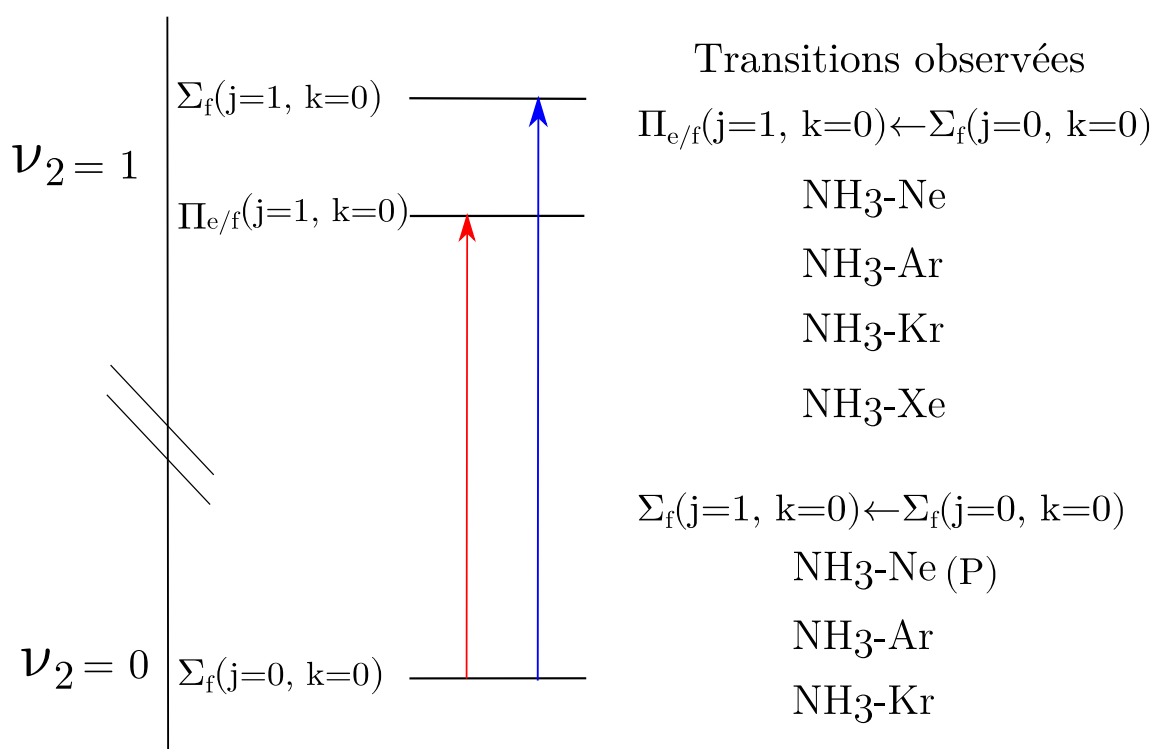


Figure 3.2 – Transitions ortho-NH₃-GR observées pour le mode parapluie $\nu_2=1\leftarrow 0$ du complexe NH₃-GR. En rouge, transitions $\Pi_{e/f}(j=1, k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0, k=0)$ observées pour GR = Ne, Ar, Kr et Xe. En bleu, transitions $\Sigma_f(j=1, k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0, k=0)$ observées pour GR = Ne (branche P uniquement), Ar et Kr.

Les mesures ont été réalisées en utilisant des gaz rares en abondance isotopique naturelle. Les isotopes considérés dans le cadre de ces travaux de thèse sont les plus abondants (²⁰Ne, ⁴⁰Ar, ⁸⁴Kr et ¹³²Xe). Une exploration systématique des conditions de dilution et de pression totale du mélange ternaire NH₃/GR/He a été menée pour l'optimisation de l'intensité du signal de chaque complexe. Les

mélanges utilisés pour cette étude sont : 2% NH₃/8 bar Ne, 2% NH₃/8 bar Ar/4 bar He, 2% NH₃/4 bar Kr/4 bar He et 2% NH₃/4 bar Xe/4 bar He.

Les états fondamentaux pour ces systèmes ayant été précédemment caractérisés par spectroscopie micro-onde à transformée de Fourier [53,119-121], Leurs constantes spectroscopiques sont utilisées pour l'analyse des transitions de l'état excité. Les énergies de liaison déterminées empiriquement [123] à l'aide de l'ajustement de données (obtenues par expérience de diffraction) à un potentiel de Lennard-Jones amélioré sont respectivement égales à 44.76, 109.7, 142.8 et 173.4 cm⁻¹ pour GR = Ne, Ar, Kr et Xe. Les observations expérimentales sont comparées aux spectres théoriques *ab initio* obtenus grâce aux calculs des états de vibration-rotation-tunnel (VRT) basés sur la surface d'énergie potentielle à 4 dimensions incluant explicitement le mouvement parapluie de la molécule d'ammoniac [124,125].

III.1.1. Transition $\Pi_{e/f}(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0,k=0)$

La Figure 3. 3 présente les spectres de la transition $\Pi_{e/f}(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0,k=0)$ pour la série GR = Ne, Ar, Kr et Xe dans la gamme 947-957 cm⁻¹. Les analyses et les calculs des états VRT montrent que les bandes rovibrationnelles observées présentent le contour caractéristique des transitions $\Pi \leftarrow \Sigma$ d'une molécule linéaire par la présence d'une branche Q intense et de la transition R(0), et l'absence de la transition P(1).

Bien que les forces d'oscillateur de cette transition soient comparables (calculs *ab initio* réalisés par Jérôme Loreau et Ad van der Avoird) pour la série, la bande du complexe NH₃-Ar est la plus intense. Les intensités des spectres de NH₃-Ne et NH₃-Xe ont été respectivement multipliées par des facteurs 4 et 18 sur la Figure 3. 3. La faible intensité de la bande du complexe NH₃-Ne par rapport au complexe NH₃-Ar s'explique par la faible énergie d'interaction du complexe (44.76 contre 109.7 cm⁻¹) [124] qui se traduit par un plus faible taux de formation de complexes. Par contre, l'intensité de la transition du complexe NH₃-Kr est plus faible que celle de NH₃-Ar pour des températures rotationnelles similaires (12.5 K et 10 K pour Kr et Ar, respectivement) malgré une plus forte énergie d'interaction [124]. Cette différence d'intensité (quasiment 50%) peut s'expliquer par l'abondance naturelle de l'isotope dominant du Krypton (⁸⁴Kr) pratiquement deux fois plus faible que celle de l'isotope dominant de l'Argon (l'ordre de 57% contre 99.6% pour ⁴⁰Ar). Finalement la très faible intensité de la transition du complexe NH₃-Xe est due non seulement à la faible abondance isotopique du ¹³²Xe (26.9%), mais aussi probablement à la formation de complexes de van der Waals de grande taille (agrégation du Xe) favorisée par la forte énergie d'interaction (173.4 cm⁻¹) du complexe NH₃-Xe[124]. Ces rapports d'intensité se retrouvent également pour la transition ortho $\Sigma_f(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0,k=0)$ et pour les transitions Para-NH₃-GR.

La transition $\Pi_{e/f}(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0,k=0)$ du complexe NH₃-Ar avait déjà été partiellement observée par double résonance micro-onde-infrarouge[14]. L'attribution de la bande a été réalisée en tenant compte des caractéristiques du contour de la bande et a été analysée suivant le modèle de l'équation I-60. Ce modèle permet de traiter le cas de deux états en interaction avec un écart énergétique important comparé au terme de couplage. L'état Σ est couplé à l'état Π qui se trouve

alors dédoublé (e/f). Les auteurs quantifient l'écart énergétique de l'état Σ couplé à 12.1 cm^{-1} en se basant sur l'hypothèse de précession pure de van Vleck [14,78] $E_{\Sigma} - E_{\Pi} = 4B_e^2/q$.

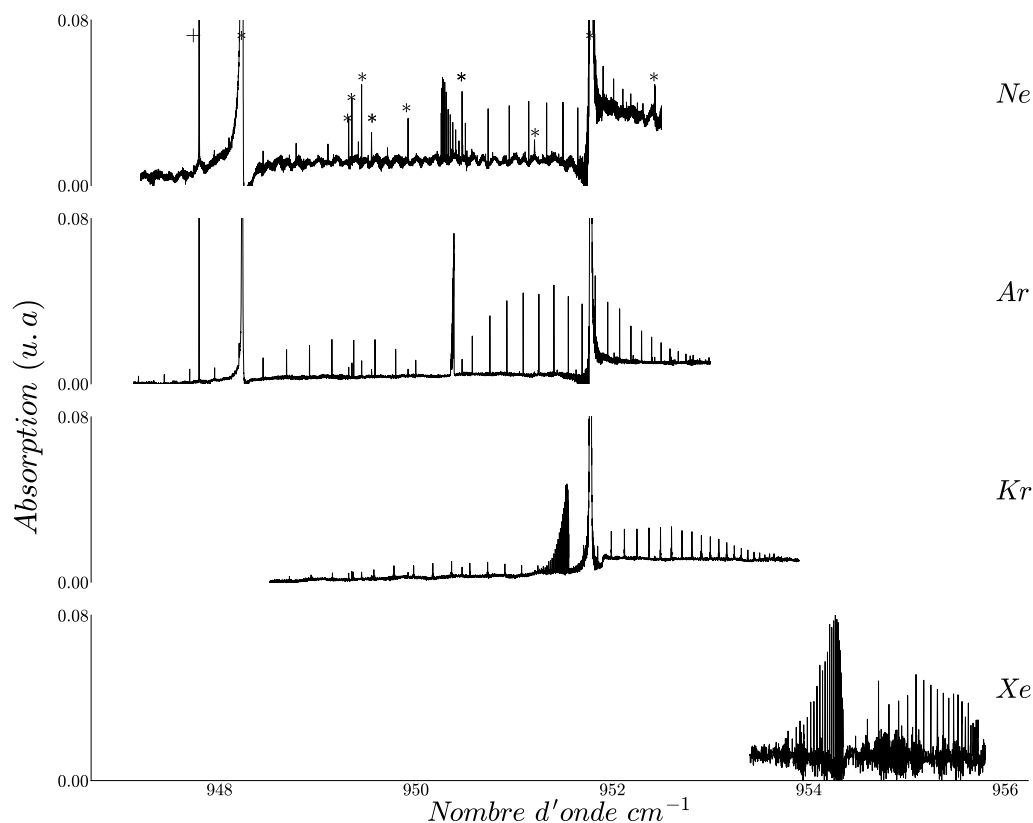


Figure 3. 3 – Spectres de la transition $\Pi_{e/f}(j=1, k=0) \leftarrow \Sigma_r(j=0, k=0)$ pour la série GR = Ne, Ar, Kr et Xe dans la gamme $947\text{-}957 \text{ cm}^{-1}$. Le symbole * désigne les raies de transitions du monomère de NH_3 . Les intensités du spectre pour GR = Ne, Xe sont multipliées par un facteur 4 et 18, respectivement.

De plus, le sens de la progression en J des nombres d'onde des raies des branches Q permet de comparer la valeur de la constante rotationnelle effective B_e (constante I-61 qui contient la contribution de la constante q) de l'état excité à celle de l'état fondamental B'' . Lorsque la branche Q progresse vers les hauts nombres d'onde (cas de $\text{NH}_3\text{-Ne}$), cela signifie que la valeur de la constante effective est plus élevée que la constante de l'état fondamental. A l'inverse, la constante de l'état fondamental est plus élevée lorsque la branche Q progresse vers les bas nombres d'onde (cas de $\text{NH}_3\text{-Ar}$, $\text{NH}_3\text{-Kr}$ et $\text{NH}_3\text{-Xe}$). Pour cette bande, les auteurs de la première étude du complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$ ont observé 18 transitions [14]. Dans l'étude menée dans le cadre de ces travaux de thèse 34, 55, 65 et 51 transitions ont été observées pour Ne, Ar, Kr et Xe, respectivement grâce à la combinaison de trois facteurs : une plus large accordabilité de la source laser, des températures rotationnelles plus élevées atteintes avec l'expansion planaire conduisant à un plus grand nombre d'états rotationnels peuplés, enfin une densité plus élevée de complexes formés grâce à l'utilisation de la fente multicanaux. La Table 3. 1 rassemble les fréquences des transitions observées (Exp) et calculées jusqu'à $J = 8$ (*ab initio*) ainsi que l'erreur (Err). Des décalages systématiques en énergie ont été appliqués aux

prédictions *Ab initio* afin de superposer la première transition P(2), Q(1) ou R(0) de chaque branche P, Q ou R avec celle des spectres expérimentaux.

$\Pi_{e/f}(j=1, k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=1, k=0)$												
Trans.	NH ₃ -Ne			NH ₃ -Ar			NH ₃ -Kr			NH ₃ -Xe		
	Exp	Ab init	Err	Exp	Ab init	Err	Exp	Ab init	Err	Exp	Ab init	Err
P(2)	949.710	949.710	0.000	949.998	949.998	0.000	951.241	951.241	0.000	954.069	954.069	0.000
P(3)	949.414	949.415	-0.001	949.793	949.796	-0.003	951.076	951.078	-0.002	953.919	953.925	-0.006
P(4)	949.104	949.105	-0.001	949.583	949.589	-0.006	950.905	950.911	-0.006	953.762	953.776	-0.014
P(5)	948.780	948.783	-0.003	949.366	949.377	-0.011	950.729	950.739	-0.010	953.595	953.621	-0.026
P(6)	948.443	948.448	-0.005	949.144	949.159	-0.015	950.548	950.563	-0.015	953.422	953.461	-0.039
P(7)	948.096	948.103	-0.007	948.916	948.937	-0.021	950.362	950.382	-0.020	953.241	953.296	-0.055
P(8)	-	-	-	948.682	948.709	-0.027	950.171	950.196	-0.025	953.053	953.125	-0.072
P(9)	-	-	-	948.443	-	-	949.976	-	-	-	-	-
P(10)	-	-	-	948.199	-	-	949.776	-	-	-	-	-
P(11)	-	-	-	947.950	-	-	949.571	-	-	-	-	-
P(12)	-	-	-	947.696	-	-	949.362	-	-	-	-	-
P(13)	-	-	-	947.437	-	-	949.149	-	-	-	-	-
P(14)	-	-	-	947.175	-	-	948.932	-	-	-	-	-
P(15)	-	-	-	-	-	-	948.711	-	-	-	-	-
Q(1)	950.257	950.257	0.000	950.388	950.388	0.000	951.555	951.555	0.000	954.346	954.346	0.000
Q(2)	950.262	950.262	0.000	950.387	950.389	-0.002	951.553	951.554	-0.001	954.343	954.344	-0.001
Q(3)	950.270	950.270	0.000	950.386	950.389	-0.003	951.551	951.552	-0.001	954.337	954.340	-0.003
Q(4)	950.280	950.281	-0.001	950.385	950.389	-0.004	951.547	951.550	-0.003	954.331	954.335	-0.004
Q(5)	950.293	950.295	-0.002	950.384	950.389	-0.005	951.542	951.547	-0.005	954.322	954.329	-0.007
Q(6)	950.308	950.311	-0.003	950.382	950.390	-0.008	951.536	951.543	-0.007	954.311	954.321	-0.010
Q(7)	950.327	950.331	-0.004	950.380	950.391	-0.009	951.530	951.539	-0.009	954.299	954.312	-0.013
Q(8)	950.349	950.354	-0.006	950.378	950.391	-0.013	951.523	951.534	-0.011	954.285	954.302	-0.017
Q(9)	950.374	-	-	950.376	-	-	951.514	-	-	954.269	-	-
Q(10)	950.404	-	-	950.373	-	-	951.505	-	-	954.252	-	-
Q(11)	950.437	-	-	950.371	-	-	951.495	-	-	954.233	-	-
Q(12)	950.475	-	-	950.368	-	-	951.484	-	-	954.212	-	-
Q(13)	950.518	-	-	950.366	-	-	951.472	-	-	954.190	-	-
Q(14)	950.623	-	-	950.363	-	-	951.460	-	-	954.165	-	-
Q(15)	950.257	-	-	950.361	-	-	951.447	-	-	954.139	-	-
Q(16)	-	-	-	950.359	-	-	951.432	-	-	954.112	-	-
Q(17)	-	-	-	950.357	-	-	951.418	-	-	954.083	-	-
Q(18)	-	-	-	950.355	-	-	951.402	-	-	954.052	-	-
Q(19)	-	-	-	950.354	-	-	951.386	-	-	954.019	-	-
Q(20)	-	-	-	950.353	-	-	951.369	-	-	953.984	-	-
Q(21)	-	-	-	950.353	-	-	951.352	-	-	953.948	-	-
Q(22)	-	-	-	-	-	-	951.334	-	-	953.911	-	-
Q(23)	-	-	-	-	-	-	951.315	-	-	953.872	-	-
Q(24)	-	-	-	-	-	-	951.296	-	-	953.831	-	-
Q(25)	-	-	-	-	-	-	951.277	-	-	955.519	-	-
Q(26)	-	-	-	-	-	-	951.238	-	-	-	-	-
Q(27)	-	-	-	-	-	-	951.217	-	-	-	-	-
Q(28)	-	-	-	-	-	-	951.555	-	-	-	-	-
R(0)	950.503	950.502	0.001	950.573	950.573	0.000	951.706	951.706	0.000	954.476	954.476	0.000
R(1)	950.734	950.734	0.000	950.752	950.752	0.000	951.850	951.849	0.001	954.596	954.597	-0.001
R(2)	950.949	950.950	-0.001	950.925	950.926	-0.001	951.988	951.988	0.000	954.709	954.713	-0.005
R(3)	951.148	951.150	-0.002	951.091	951.094	-0.003	952.122	952.122	0.000	954.815	954.825	-0.010
R(4)	951.330	951.334	-0.004	951.251	951.256	-0.005	952.250	952.251	-0.001	954.914	954.927	-0.013
R(5)	951.496	951.502	-0.006	951.404	951.412	-0.008	952.372	952.375	-0.003	955.006	955.026	-0.020
R(6)	951.648	951.654	-0.006	951.551	951.562	-0.011	952.490	952.495	-0.005	955.091	955.119	-0.028
R(7)	951.783	951.792	-0.009	951.691	951.706	-0.015	952.602	952.609	-0.007	955.170	955.207	-0.037
R(8)	951.905	-	-	951.825	-	-	952.708	-	-	955.242	-	-
R(9)	952.012	-	-	951.952	-	-	952.810	-	-	955.309	-	-
R(10)	952.106	-	-	952.073	-	-	952.906	-	-	955.369	-	-
R(11)	952.187	-	-	952.188	-	-	952.997	-	-	955.424	-	-
R(12)	952.255	-	-	952.297	-	-	953.083	-	-	955.474	-	-
R(13)	952.310	-	-	952.399	-	-	953.164	-	-	955.519	-	-
R(14)	-	-	-	952.496	-	-	953.241	-	-	955.558	-	-
R(15)	-	-	-	952.586	-	-	953.312	-	-	955.593	-	-
R(16)	-	-	-	952.670	-	-	953.379	-	-	955.624	-	-
R(17)	-	-	-	952.749	-	-	953.441	-	-	955.650	-	-
R(18)	-	-	-	952.821	-	-	953.499	-	-	955.672	-	-
R(19)	-	-	-	952.888	-	-	953.552	-	-	955.689	-	-
R(20)	-	-	-	952.949	-	-	953.601	-	-	955.703	-	-
R(21)	-	-	-	953.005	-	-	953.645	-	-	955.713	-	-
R(22)	-	-	-	953.055	-	-	-	-	-	955.720	-	-
R(23)	-	-	-	953.100	-	-	-	-	-	955.723	-	-

Table 3. 1 – Liste des nombres d'onde (cm⁻¹) des transitions de la bande $\Pi_{e/f}(j=1, k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0, k=0)$ pour les complexes NH₃-Ne, NH₃-Ar, NH₃-Kr et NH₃-Xe. Exp : Fréquences Observées. Ab Init : Fréquences calculées *Ab initio* (J. Loreau et A. van der Avoird). Err : Différence de fréquences Obs – *Ab initio*. Les fréquences en gras (colonne Exp) correspondent à des fréquences non observées et issues de l'ajustement du spectre. Ces fréquences sont utilisées pour le calcul de l'erreur. Les décalages systématiques appliqués aux branches P, Q et R sont reportés dans la légende des Figures 3.3, 3.5, 3.7 et 3.9.

Complexe NH₃-Ne

La Figure 3.4 montre le spectre de la transition $\Pi_{e/f}(j=1, k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0, k=0)$ pour le complexe NH₃-Ne. L'ajustement du spectre a été réalisé avec 34 transitions (5 raies P, 15 raies Q et 14 raies R). La température rotationnelle extraite à partir du fit est de 6.5 K avec une incertitude estimée à 1 K.

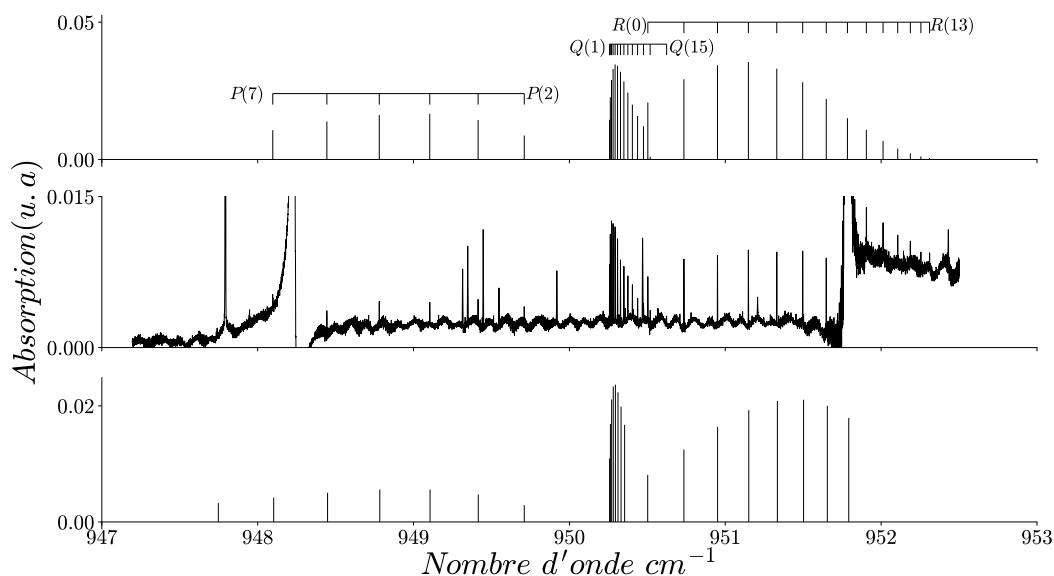


Figure 3.4 – Spectre de la transition $\Pi_{e/f}(j=1, k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0, k=0)$ du complexe NH₃-Ne. En haut : spectre ajusté (PGopher) et branches P, Q et R observées. Au milieu : spectre expérimental. En bas : spectre *Ab initio*. Les branches P, Q et R du spectre *Ab initio* ont été décalées de -0.279, -0.279 et -0.280 cm⁻¹ respectivement.

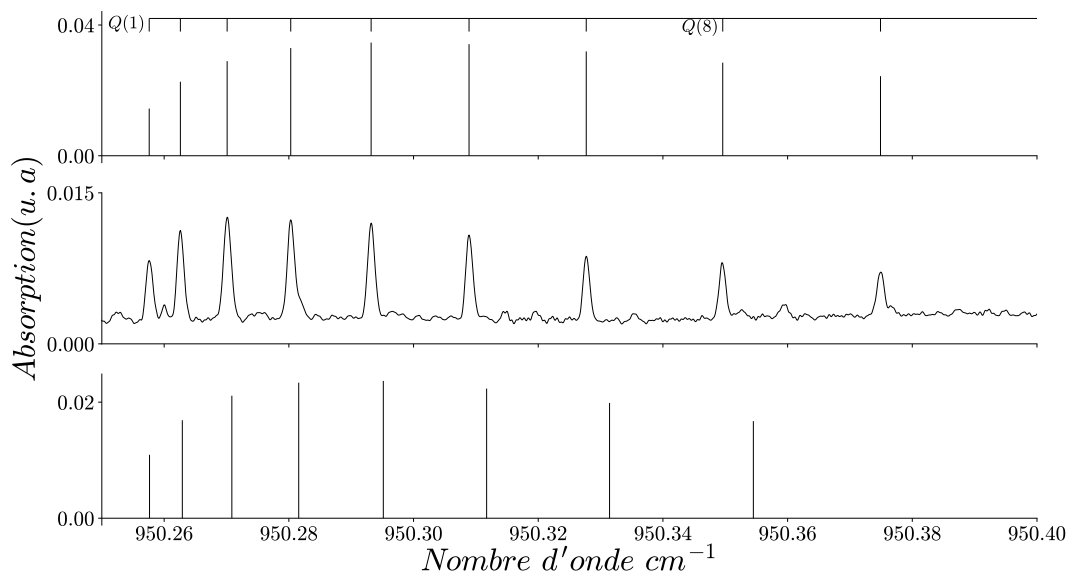


Figure 3.5 - Zoom de la branche Q du spectre de la transition $\Pi_{e/f}(j=1, k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0, k=0)$ du complexe NH₃-Ne. En haut : spectre ajusté (PGopher) et branches P, Q et R observées. Au milieu : spectre expérimental. En bas : spectre *Ab initio*.

La Figure 3.5 montre un zoom de la branche Q entre 950.25 et 950.40 cm^{-1} pour les raies Q(1) à Q(9). L'accord entre l'observation et la prédiction *Ab initio* est globalement satisfaisant. L'erreur reportée dans la Table 3. 1 – Liste des nombres d'onde (cm^{-1}) des transitions de la bande $\Pi_{e/f}(j=1, k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0, k=0)$ pour les complexes $\text{NH}_3\text{-Ne}$, $\text{NH}_3\text{-Ar}$, $\text{NH}_3\text{-Kr}$ et $\text{NH}_3\text{-Xe}$. Exp : Fréquences Observées. Ab Init : Fréquences calculées *Ab initio* (J. Loreau et A. van der Avoird). Err : Différence de fréquences Obs – *Ab initio*. Les fréquences en gras (colonne Exp) correspondent à des fréquences non observées et issues de l'ajustement du spectre. Ces fréquences sont utilisées pour le calcul de l'erreur. Table 3. 1 est très faible dans le cas de $\text{NH}_3\text{-Ne}$.

Complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$

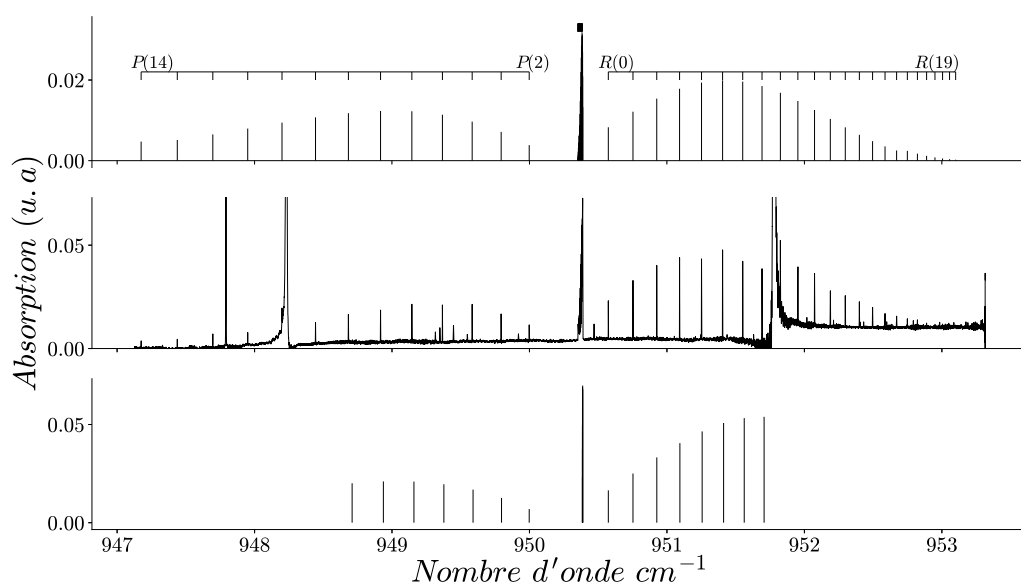


Figure 3. 6 - Spectre de la transition $\Pi_{e/f}(j=1, k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0, k=0)$ du complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$. En haut : spectre ajusté (PGopher) et branches P, Q et R observées. Au milieu : spectre expérimental. En bas : spectre *Ab initio*. Les branches P, Q et R du spectre *ab initio* ont été décalées de 0.0489, 0.0488 et 0.0520 cm^{-1} respectivement.

La Figure 3. 6 montre le spectre de la transition pour le complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$. L'ajustement du spectre a été réalisé avec 58 transitions (15 raies P, 19 raies Q et 24 raies R). La température rotationnelle obtenue est de 10(1) K.

La Figure 3.7 montre un zoom de la branche Q entre 950.35 et 950.39 cm^{-1} avec les raies Q(4) à Q(20). La forte compression de la branche Q (toute la branche Q est contenue dans 0.04 cm^{-1} et les raies de Q(1) à Q(8) dans 0.01 cm^{-1}) montre que les constantes rotationnelles de l'état excité et fondamental sont très proches, la constante de l'état fondamental étant légèrement supérieure. La prédiction *Ab initio* est en très bon accord avec l'expérience pour les branches P et R, avec cependant une constante rotationnelle pour l'état excité très faiblement supérieure à la constante de l'état fondamental, ce qui explique pourquoi la branche Q est mal orientée. La qualité de l'ajustement Pgopher est illustrée par le retournement de la branche Q, visible grâce à l'épaule en queue de branche sur le spectre expérimental (et prédit par l'ajustement).

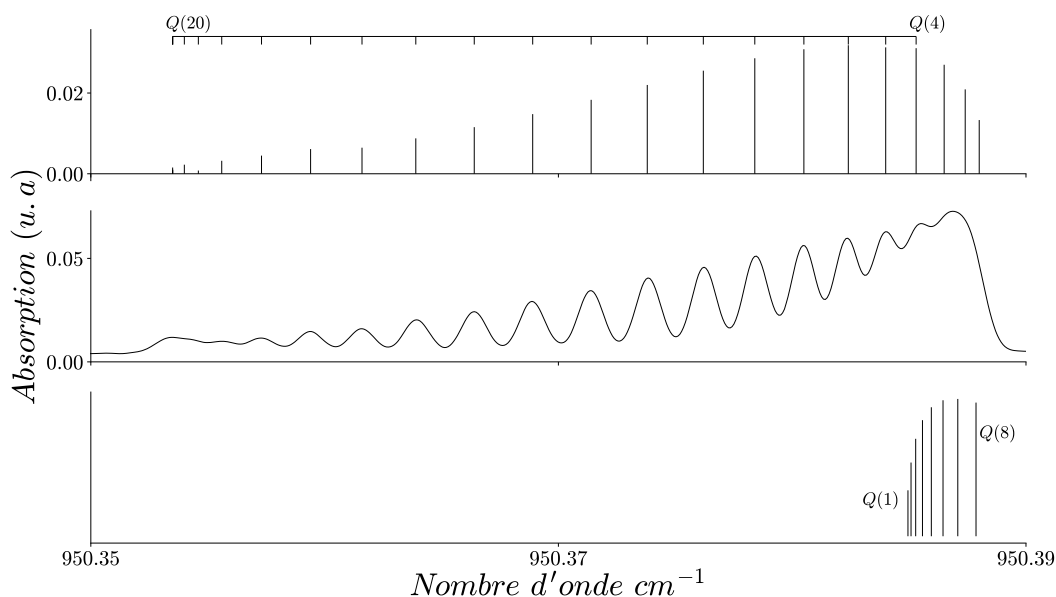


Figure 3.7 - Zoom de la branche Q du spectre de la transition $\Pi_{e/f}(j=1, k=0) \leftarrow \Sigma_g(j=0, k=0)$ du complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$. En haut : spectre ajusté (PGopher) et branches P, Q et R observées. Au milieu : spectre expérimental. En bas : spectre *Ab initio*. Les raies Q(1) et Q(8) sont montrées sur le spectre *Ab initio*.

Complexe $\text{NH}_3\text{-Kr}$

La Figure 3. 8 montre le spectre de la transition pour le complexe $\text{NH}_3\text{-Kr}$. L'ajustement du spectre a été réalisé avec 65 transitions (15 raies P, 28 raies Q et 22 raies R). La température rotationnelle obtenue est de 12.5(10) K.

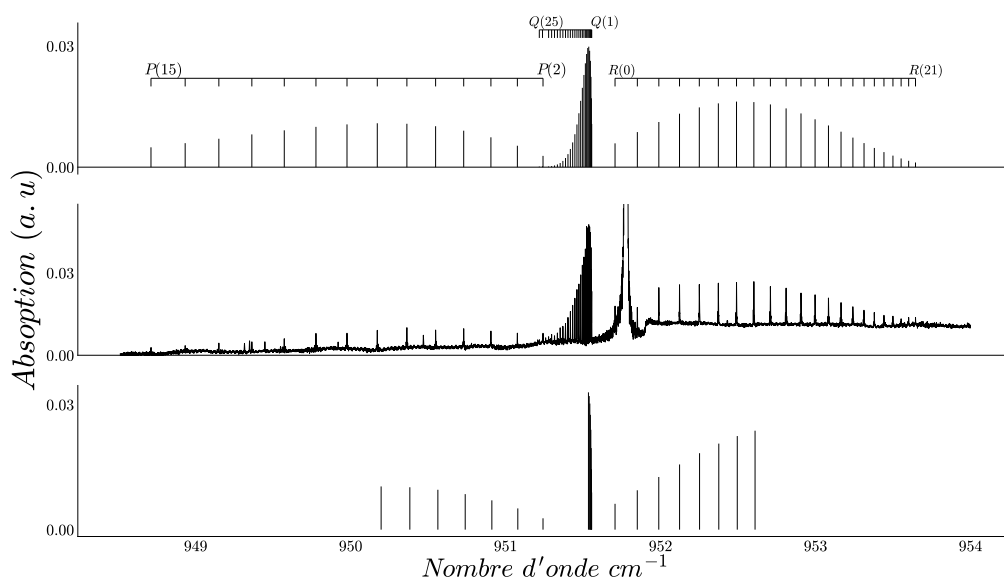


Figure 3. 8 - Spectre de la transition $\Pi_{e/f}(j=1, k=0) \leftarrow \Sigma_g(j=0, k=0)$ du complexe $\text{NH}_3\text{-Kr}$. En haut : spectre ajusté (PGopher) et branches P, Q et R observées. Au milieu : spectre expérimental. En bas : spectre *Ab initio*. Les branches P, Q et R du spectre *Ab initio* ont été décalées de 0.243, 0.247 et 0.248 cm^{-1} , respectivement.

Figure 3.9 (en haut) illustre un zoom de la branche Q entre 951.2 et 951.6 cm^{-1} avec les raies Q(1) à Q(25). Les raies de la branche Q de $\text{NH}_3\text{-Kr}$ sont plus écartées par comparaison avec le complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$ (les raies Q(1) à Q(8) sont comprises dans 0.03 cm^{-1} contre 0.01 cm^{-1} pour $\text{NH}_3\text{-Ar}$). Le spectre *ab initio* prédit une branche Q légèrement plus compressée que le spectre expérimental.

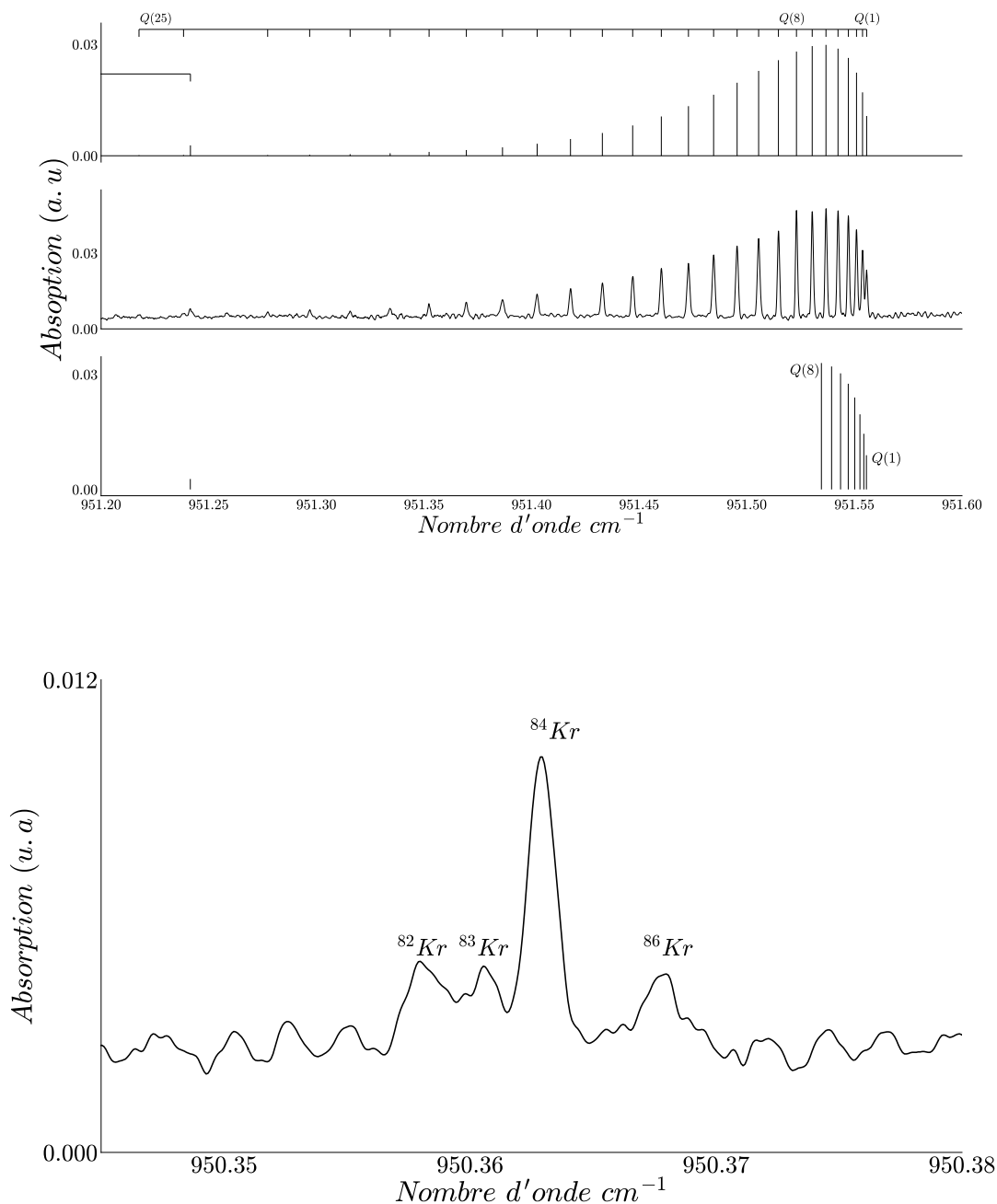


Figure 3.9 – En haut : zoom de la branche Q du spectre de la transition $\Pi_{e/f}(j=1, k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0, k=0)$ du complexe $\text{NH}_3\text{-Kr}$. En haut : spectre ajusté (PGopher) et branches P, Q et R observées. Au milieu : spectre expérimental. En bas : spectre *Ab initio*. Les raies Q(1) et Q(8) sont montrées sur le spectre *Ab initio*. En bas : Zoom de la raie P(7). 4 isotopes du Kr, (82, 83, 84 et 86) sont observés.

Grâce à la résolution du montage SPIRALES, 4 isotopes de l'atome de gaz rare ont été observés dans le cas du complexe NH₃-Kr. La Figure 3.9 montre un zoom de la transition P(7) où la structure isotopique est résolue pour les isotopes ⁸²Kr, ⁸³Kr, ⁸⁴Kr et ⁸⁶Kr.

Complexe NH₃-Xe

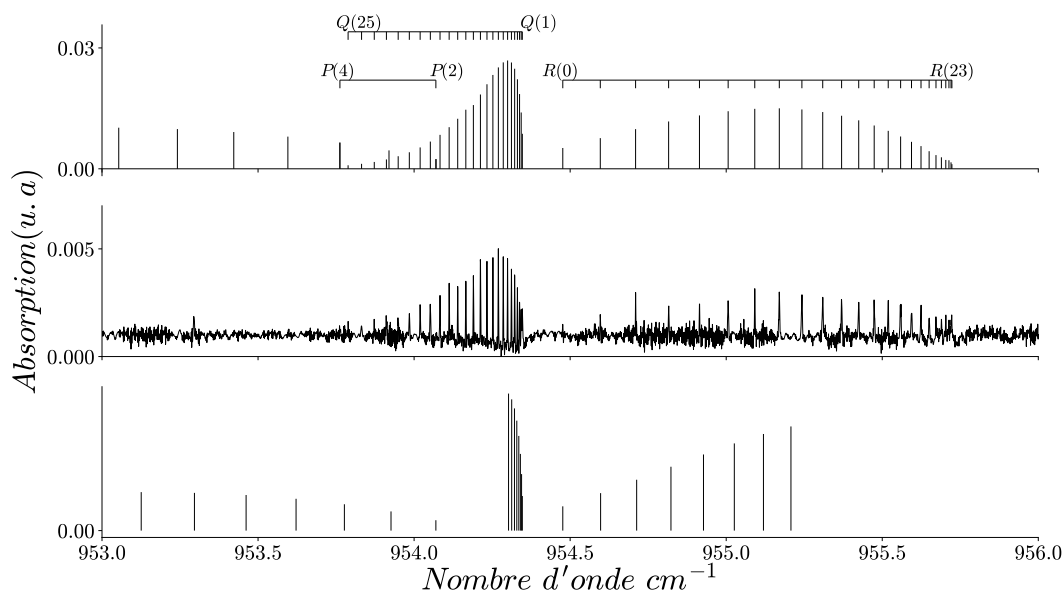


Figure 3.10 - Spectre de la transition $\Pi_{e/f}(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma_g(j=0,k=0)$ du complexe NH₃-Xe. En haut : spectre ajusté (PGopher) et branches P, Q et R observées. Au milieu : spectre expérimental. En bas : spectre *Ab initio*. Les branches P, Q et R du spectre *Ab initio* ont été décalées de 1.374, 1.383 et 1.382 cm⁻¹, respectivement.

La Figure 3.10 montre le spectre de la transition pour le complexe NH₃-Xe. L'ajustement du spectre a été réalisé avec 52 transitions (2 raies P, 25 raies Q et 25 raies R). La température rotationnelle obtenue est de 13 (1)K.

La Figure 3.11 représente un zoom de la branche Q entre 954.2 et 954.4 cm⁻¹ avec les raies observées de Q(1) à Q(12). La séparation entre les raies Q(1) et Q(8) (d'environ 0.06 cm⁻¹) est de plus en plus importante (par rapport à NH₃-Ar et NH₃-Kr). Ceci traduit un écart croissant entre les constantes rotationnelles des états excité et fondamental en faveur de l'état fondamental. La Table 3.1 montre une erreur nettement plus importante entre la prédiction et le spectre expérimental comparé aux autres complexes.

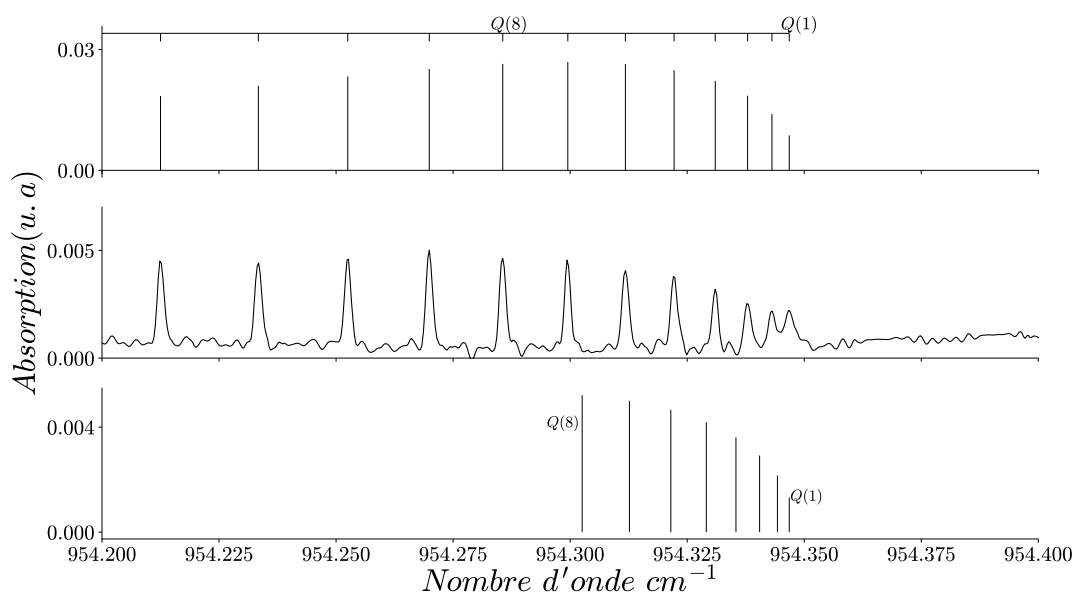


Figure 3.11 - Zoom de la branche Q du spectre de la transition $\Pi_{e/f}(j=1, k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0, k=0)$ du complexe $\text{NH}_3\text{-Xe}$. En haut : spectre ajusté (PGopher) et branches P, Q et R observées. Au milieu : spectre expérimental. En bas : spectre *Ab initio*. Les raies Q(1) et Q(8) sont montrées sur le spectre *Ab initio*.

III.1.2. Transition $\Sigma_f(j=1, k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0, k=0)$

Ce paragraphe reporte l'ensemble des spectres $\text{NH}_3\text{-GR}$ de la transition $\Sigma_f(j=1, k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0, k=0)$ que nous avons pu enregistrer. La Table 3. 1 rassemble les fréquences des transitions observées (Exp) et calculées (*Ab initio*) ainsi que l'erreur (Err) pour la transition $\Sigma_f(j=1, k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0, k=0)$. La branche P du complexe $\text{NH}_3\text{-Ne}$ et la bande $\text{NH}_3\text{-Kr}$ ont été enregistrées avec la fente multicanaux tandis que la bande $\text{NH}_3\text{-Ar}$ a été enregistrée avec la première version de fente. Les analyses et les calculs des états VRT montrent que les bandes rovibrationnelles observées présentent le contour caractéristique des transitions $\Sigma \leftarrow \Sigma$ d'une molécule linéaire illustré par l'absence de branche Q.

$\Sigma_f(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=1,k=0)$												
NH ₃ -Ne			NH ₃ -Ar			NH ₃ -Kr			NH ₃ -Xe			
	Exp	Ab init	Err	Exp	Ab init	Err	Exp	Ab init	Err	Exp	Ab init	Err
P(1)	956.981	956.981	0.000	960.541	960.541	0.000	959.981	959.981	0.000	-	960.252	-
P(2)	956.723	956.721	0.002	960.353	960.352	0.001	959.829	959.830	-0.001	-	960.123	-
P(3)	956.472	956.467	0.005	960.167	960.166	0.001	959.680	959.682	-0.002	-	959.997	-
P(4)	956.227	956.218	0.009	959.984	959.982	0.002	959.534	959.536	-0.002	-	959.875	-
P(5)	955.989	955.974	0.015	959.805	959.800	0.005	959.391	959.393	-0.002	-	959.755	-
P(6)	955.756	955.734	0.022	959.629	959.621	0.008	959.252	959.252	-0.000	-	959.640	-
P(7)	955.529	955.498	0.031	959.457	959.444	0.013	959.115	959.114	0.001	-	959.527	-
P(8)	955.306	955.266	0.040	959.287	959.269	0.018	958.981	958.979	0.002	-	959.418	-
P(9)	955.086	-	-	959.121	-	-	958.850	-	-	-	-	-
P(10)	954.869	-	-	958.957	-	-	958.722	-	-	-	-	-
P(11)	954.653	-	-	-	-	-	958.597	-	-	-	-	-
P(12)	954.436	-	-	-	-	-	958.474	-	-	-	-	-
P(13)	954.217	-	-	-	-	-	958.354	-	-	-	-	-
P(14)	-	-	-	-	-	-	958.236	-	-	-	-	-
P(15)	-	-	-	-	-	-	958.121	-	-	-	-	-
P(16)	-	-	-	-	-	-	958.009	-	-	-	-	-
P(17)	-	-	-	-	-	-	957.898	-	-	-	-	-
P(18)	-	-	-	-	-	-	957.791	-	-	-	-	-
R(0)	957.516	957.516	0.000	960.928	960.928	0.000	960.293	960.293	0.000	-	960.529	-
R(1)	957.792	957.789	0.003	961.126	961.123	0.003	960.454	960.451	0.003	-	960.668	-
R(2)	958.073	958.065	0.008	961.327	961.319	0.008	960.618	960.612	0.006	-	960.811	-
R(3)	958.358	958.343	0.015	961.530	961.517	0.013	960.784	960.774	0.010	-	960.957	-
R(4)	958.645	958.622	0.023	961.736	961.717	0.019	960.953	960.939	0.014	-	961.105	-
R(5)	958.934	958.900	0.034	961.945	961.919	0.026	961.125	961.106	0.019	-	961.257	-
R(6)	959.223	959.175	0.048	962.156	962.121	0.035	961.299	961.275	0.024	-	961.412	-
R(7)	959.510	959.446	0.064	962.368	962.325	0.043	961.475	961.446	0.029	-	961.569	-
R(8)	-	-	-	962.583	-	-	-	-	-	-	-	-
R(9)	-	-	-	962.799	-	-	-	-	-	-	-	-

Table 3.2 - Table des fréquences de transitions de la bande $\Sigma_f(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0,k=0)$ pour les complexes NH₃-Ne, NH₃-Ar, NH₃-Kr et NH₃-Xe. Exp : Fréquences Observées. Ab Init : Fréquences calculées *Ab initio* (J. Loreau et A. van der Avoird). Err : Différence de fréquences Obs – *Ab initio*. Les fréquences en gras (colonne Exp) correspondent à des fréquences non observées et issues de l'ajustement du spectre. Ces fréquences sont utilisées pour le calcul de l'erreur. Les décalages systématiques appliqués aux branches P, Q et R sont reportés dans la légende des Figure 3.12, 3.13 et 3.14.

Complexe NH₃-Ne

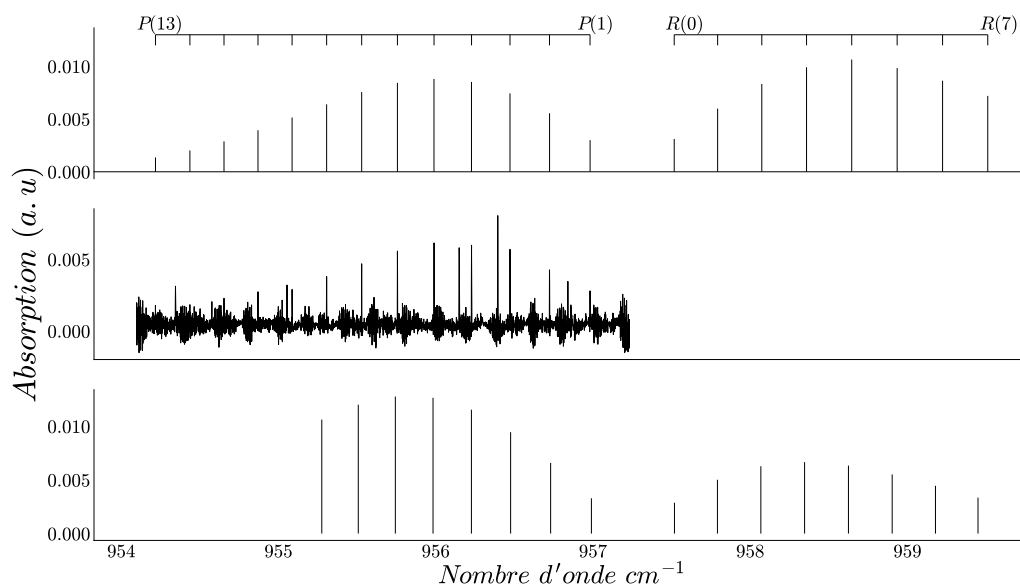


Figure 3.12 - Spectre de la transition $\Sigma_f(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0,k=0)$ du complexe NH₃-Ne. En haut : spectre ajusté (PGopher) et branches P et R observées. Au milieu : spectre expérimental. En bas : spectre *Ab initio*. Les branches P et R du spectre *Ab initio* ont été décalées de -0.343 cm^{-1} .

La Figure 3.12 montre le spectre de la transition pour le complexe $\text{NH}_3\text{-Ne}$. L'ajustement du spectre a été réalisé avec 13 transitions P. La température rotationnelle obtenue est de 6.5 K. L'erreur calculée avec la branche R issue de l'ajustement est légèrement plus élevée que celle avec la branche P observée.

Complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$

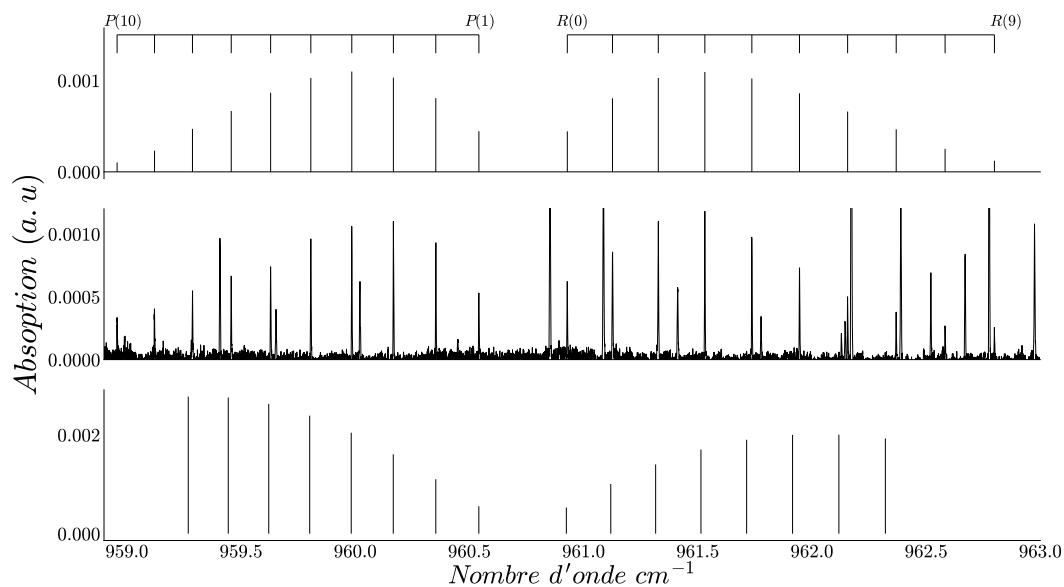


Figure 3.13 - Spectre de la transition $\Sigma_f(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0,k=0)$ du complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$. En haut : spectre ajusté (PGopher) et branches P et R observées. Au milieu : spectre expérimental. En bas : spectre *Ab initio*. Les branches P et R du spectre *Ab initio* ont été décalées de -0.737 cm^{-1} .

La Figure 3.13 montre le spectre de la transition pour le complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$ [100]. L'ajustement du spectre a été réalisé avec 20 transitions (10 P et 10 R). La température rotationnelle obtenue est de 3 K.

Complexe NH₃-Kr

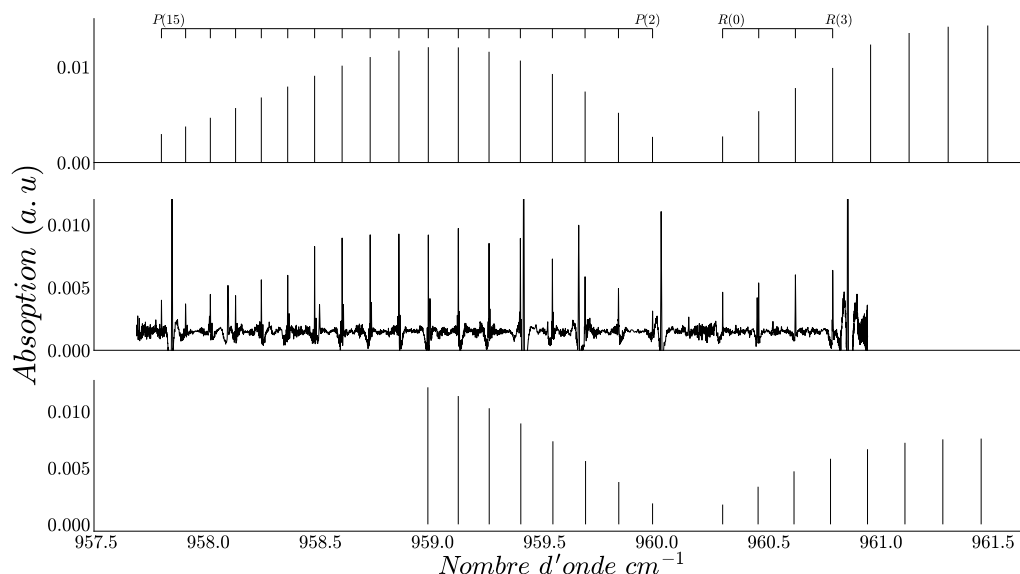


Figure 3.14 - Spectre de la transition $\Sigma_f(j=1,k=0)\leftarrow\Sigma_f(j=0,k=0)$ du complexe NH₃-Kr. En haut : spectre ajusté (PGopher) et branches P et R observées. Au milieu : spectre expérimental. En bas : spectre *Ab initio*. Les branches P et R du spectre *Ab initio* ont été décalées de -0.343 et -0.341 cm⁻¹ respectivement.

La Figure 3.14 montre le spectre de la transition pour le complexe NH₃-Kr. L'ajustement du spectre a été réalisé avec 22 transitions (18 P et 4 R). La température rotationnelle extraite du fit est de 12.5 K. L'erreur entre la prédiction et les transitions observées est la plus faible et l'erreur des transitions R issues de l'ajustement est cohérente avec l'évolution de l'erreur de la branche R.

Complexe NH₃-Xe

La transition $\Sigma_f(j=1,k=0)\leftarrow\Sigma_f(j=1,k=0)$ n'a pas été observée. Les branches P et R du spectre *Ab initio* ont été décalées avec les mêmes amplitudes que les branches P et R de la transition $\Pi_{e/f}(j=1,k=0)\leftarrow\Sigma_f(j=1,k=0)$ (1.374 et 1.382 cm⁻¹ respectivement).

III.1.3. Résultats et discussion

De façon analogue aux travaux précédents sur le complexe NH₃-Ar [14,100] les transitions $\Pi_{e/f}(j=1,k=0)\leftarrow\Sigma_f(j=1,k=0)$ et $\Sigma_f(j=1,k=0)\leftarrow\Sigma_f(j=1,k=0)$ ont été ajustées suivant le modèle décrit par l'équation I-60. Dans le cas de la transition $\Sigma_f(j=1,k=0)\leftarrow\Sigma_f(j=0,k=0)$ la constante q n'est pas introduite car l'état final n'est pas dédoublé. Le modèle pour cette transition obéit à l'équation I-50. La Table 3.3 contient les constantes spectroscopiques des isotopologues minoritaires du complexe NH₃-Kr observés expérimentalement. La Table 3.4 reporte les constantes spectroscopiques des complexes NH₃-GR pour les deux transitions observées. Les spectres expérimentaux sont ajustés avec le programme PGopher. Les constantes *Ab initio* (Calcul) pour les transitions $\Pi_{e/f}(j=1,k=0)\leftarrow\Sigma_f(j=1,k=0)$ sont issues du calcul *Ab initio* basé sur la PES à 4 dimensions. Les

constantes *Ab initio* (Ajustement) pour la transition $\Sigma_f(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0,k=0)$ sont issues d'un ajustement (avec le programme PGopher[126]) des spectres *Ab initio*.

Les constantes rotationnelles *Ab initio* B' issus du calcul correspondent à la moyenne des constantes rotationnelles des états e et f de l'état $\Pi_{e/f}(j=1,k=0)$, elles ne contiennent donc pas la grandeur q . Pour obtenir la correspondance entre les deux constantes il est nécessaire de sommer la constante *Ab initio* avec la moitié de la constante de dédoublement q . Cette constante correspond à l'écart énergétique entre les états e et f de l'état $\Pi_{e/f}(j=1,k=0)$ extrait à partir du calcul des énergies des états VRT.

	⁸² Kr	⁸³ Kr	⁸⁶ Kr
$\Sigma_a (j=0,k=0)$			
$B''(\text{MHz})$	2330.5543	2325.5	2312.2304
$D_j''(\text{MHz})$	0.0457	0.0455	0.0450
$\Pi_s (j=1,k=0)$			
$\nu_0(\text{cm}^{-1})$	951.55656(8)	951.55665(9)	951.55655(6)
$B' (\text{MHz})$	2283.052(51)	2277.989(77)	2265.304(36)
$D_j' (\text{MHz})$	0.376612(31)	0.3632(7)	0.3730(2)
$H_j'(10^6) (\text{MHz})$	-2.08(5)	-4(1)	-1.69(27)
$q(\text{MHz})$	66.806(66)	66.76(11)	65.657(47)
$q_D(\text{MHz})$	-0.01281(5)	-0.0149(13)	-0.01213(3)
$q_H(10^6) (\text{MHz})$	5.0(1)	9(3)	4.2(3)
# raies	52	42	58
RMS(MHz)	6.2	6.3	5.6

Table 3.3 - Table des constantes spectroscopiques des transitions $\nu_2=1 \leftarrow 0 \Pi_{e/f}(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0,k=0)$ des bandes ortho des complexes $\text{NH}_3\text{-Kr}$ pour les isotopes minoritaires du Kr.

Les constantes rotationnelles effectives et les constantes de distorsion de l'état $\Pi_{e/f}(j=1,k=0)$ sont en très bon accord avec les constantes *Ab initio* calculées sauf pour le $\text{NH}_3\text{-Xe}$ où la constante de distorsion est sous-estimée par l'ajustement (Table 3.4). Les constantes rotationnelles B' de l'état $\Sigma_f(j=1, k=0)$ sont en bon accord avec les constantes *Ab initio* ajustées. Ce n'est pas le cas des constantes de distorsion, surtout pour Ar et Kr. Etant donné la bonne prédiction des constantes de distorsion *Ab initio* calculées de l'état $\Pi_{e/f}(j=1,k=0)$ vis-à-vis des constantes ajustées, l'écart obtenu est probablement lié au faible nombre de raies utilisé pour l'ajustement des spectres *Ab initio* et expérimentaux de la bande $\Sigma_f(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0,k=0)$. La Table 3. 5 rassemble les erreurs relatives des constantes rotationnelles et de distorsion pour les deux transitions.

	²⁰ Ne	Ar	⁸⁴ Kr	¹³² Xe
$\Sigma_f (j=0, k=0)$				
B''(MHz)	3965.8506(20)[119]	2876.84901(79)[53]	2321.1770(1)[120]	2026.5134(3)[121]
D_j''(MHz)	0.5164(1)[119]	0.088695(98)[53]	0.0454(1)[120]	0.02785(4)[121]
$\Pi_{e/f} (j=1, k=0)$				
Experimental				
$Ab\ initio(Calcul)$				
ν_0 (cm⁻¹)	950.25492(9)	950.38809(8)	951.55658(6)	954.34849(5)
B' (MHz)	3862.37(13)	2827.160(51)	2273.984(33)	1958.471(67)
	3729.2	2772.4	2225.2	1901.9
D_j' (MHz)	0.397(2)	0.07853(3)	0.03765(14)	0.00589(27)
	0.366	0.074	0.032	0.012
H_j'(10⁶) (MHz)	-76.4(4.7)	-1.06(38)	-1.69(18)	-3.53(30)
	-	-	-	-
q(MHz)	282.08(16)	90.845(67)	66.177(43)	84.104(89)
	-	-	-	-
q_D(MHz)	-0.194(2)	-0.0134(4)	-0.0122(2)	-0.0445(4)
q_H(10⁶) (MHz)	261(80)	6.0(7)	4.2(3)	22.9(5)
# raies	34	56	65	51
RMS(MHz)	5.7	6.9	6.3	12
$\Sigma_f (j=1, k=0)$				
Experimental				
$Ab\ initio(Ajustement)$				
ν_0 (cm⁻¹)	957.2462(1)	960.73361(5)	960.13595(6.4)	960.38208(421)
B' (MHz)	4055.90(11)	2922.83(5)	2366.44(10)	-
	4037.78(2.76)	2913.0(80)	2364.61(8.44)	2087.50(11.66)
D_j' (MHz)	0.67675(75)	0.11470(33)	0.063856(38)	-
	0.78(4)	0.22(12)	0.19(12)	0.26(17)
# raies	13	23	22	-
	16	16	16	16
RMS(MHz)	3.2	5.0	7.8	-

Table 3.4 – Table des constantes spectroscopiques pour les transitions $\nu_2=1\leftarrow 0$ $\Pi_{e/f}(j=1, k=0)\leftarrow \Sigma_f(j=0, k=0)$ et $\Sigma_f(j=1, k=0)\leftarrow \Sigma_f(j=0, k=0)$ des bandes ortho des complexes NH₃-GR où GR = Ne, Ar, Kr et Xe. Les constantes spectroscopiques des états fondamentaux ont été déterminées par des études micro-ondes [53,119-121]. Pour la transition $\Pi_{e/f}(j=1, k=0)\leftarrow \Sigma_f(j=0, k=0)$, les paramètres *Ab initio*(Calcul) en gras sont issus du calcul *Ab initio*. Pour la transition $\Sigma_f(j=1, k=0)\leftarrow \Sigma_f(j=0, k=0)$, les paramètres *Ab initio*(Ajustement) en gras sont issus de l'ajustement des spectres *Ab initio*.

	²⁰ Ne	Ar	⁸⁴ Kr	¹³² Xe
$\Pi_{e/f} (j=1, k=0)$				
<i>B'</i>	0.15%	0.4%	0.7%	1.2%
<i>D_{J'}</i>	7.8%	5%	15%	50.9%
$\Sigma_f (j=1, k=0)$				
<i>B'</i>	0.4%	0.3%	0.07%	-
<i>D_{J'}</i>	13%	47%	66%	-

Table 3. 5 – Table des erreurs (en pourcentage) entre constantes rotationnelles expérimentales et *Ab initio*.

A partir des équations I-36 et I-39, il est possible de calculer pour l'état $\Pi_{e/f}(j=1, k=0)$, les distances d'équilibre et la fréquence de vibration des complexes de van der Waals ($\nu_s = \sqrt{\frac{4B^3}{D}}$), considérés comme des pseudo diatomiques. La Table 3. 6 reporte les paramètres structuraux pour les 4 complexes NH₃-GR.

	²⁰ Ne-NH ₃	Ar-NH ₃	⁸⁴ Kr-NH ₃	¹³² Xe-NH ₃
$\Sigma_f (j=0, k=0)$				
R(Å)	3.7227[119]	3.8358[53]	3.9220[120]	4.067[121]
ν_s (cm ⁻¹) Exp	23.2[119]	34.6(1) [53]	35.0[120]	36.5[121]
<i>Ab initio</i>	19.3	33.6	34.6	36.1
$\Pi_{e/f} (j=1, k=0)$				
R(Å) Exp	3.697	3.839	3.934	4.137
<i>Ab initio</i>	3.77	3.87	3.97	4.16
ν_s (cm ⁻¹) Exp	22.0	33.9	33.1	26.6
<i>Ab initio</i>	20.4	32.0	32.3	32.8

Table 3. 6 – Paramètres structuraux des complexes NH₃-Rg de l'état excité $\Pi_{e/f} (j=1, k=0)$ extraits à partir des constantes expérimentales et *Ab initio* (Calcul) de l'état fondamental $\Sigma_f (j=0, k=0)$ [53,119-121].

Les distances d'équilibre des états excités, déterminées à partir des spectres expérimentaux et *Ab initio* sont cohérentes avec les paramètres de l'état fondamental pour tous les complexes. Les amplitudes de variation de la fréquence de vibration du complexe de van der Waals sont physiquement cohérentes sauf pour le complexe NH₃-Xe dont la baisse est de 27% (contre 1 à 5% pour les 3 autres GR). Cette forte décroissance de la fréquence de vibration d'élongation

intermoléculaire est une conséquence du mauvais ajustement des constantes rotationnelles, notamment la constante de distorsion centrifuge.

Deux causes peuvent être invoquées pour expliquer cette erreur sur les constantes moléculaires dans le cas du complexe NH₃-Xe. La première est le faible nombre de transitions P incluses dans l'ajustement (Seulement 2 raies P attribuées pour le complexe NH₃-Xe). Cependant l'ajustement des grandeurs spectroscopiques sans les transitions P pour les complexes NH₃-Ne, NH₃-Ar et NH₃-Kr donne des valeurs très proches de celles rapportées dans la Table 3. 6. La seconde pourrait être une mauvaise estimation de l'écart énergétique entre les états de symétrie *e/f* de l'état $\Pi_{e/f}$ (*j=1,k=0*). Cette hypothèse est soutenue par l'erreur RMS de l'ajustement, deux fois plus élevée dans le cas du NH₃-Xe que pour les autres systèmes. Pour évaluer cette hypothèse, la valeur du dédoublement *e/f* a été extraite pour chaque niveau rotationnel J à partir des données *ab initio*. Dans le cadre du modèle de l'équation **I-60** utilisé dans la Table 3.4, le dédoublement, c'est-à-dire l'écart énergétique entre les états *e* et *f*, correspond à la constante rotationnelle *q*. La Table 3.7 reporte les écarts énergétiques entre états *e* et *f* pour l'état $\Pi_{e/f}$ (*j=1,k=0*) issu du calcul *Ab initio* des états VRT.

Pour les complexes NH₃-Ne, NH₃-Ar et NH₃-Kr la différence entre la valeur expérimentale et la valeur moyenne de l'écart énergétique *Ab initio* des états dédoublés est respectivement égale à 4,7 et 6%. Dans le cas du NH₃-Xe la différence atteint 23%. La mauvaise estimation de la grandeur *q* a pour conséquence d'induire une compensation de l'erreur sur la constante de distorsion pour aboutir à une mauvaise prédiction des fréquences de transition pour les branches P et R de l'état *f* perturbé par l'interaction au sein de NH₃-Xe (erreur de 1.6% contre 0.2, 0.7 et 0.5% pour NH₃-Ne, NH₃-Ar et NH₃-Kr). En conclusion, L'ajustement réalisé ne semble donc pas être prédictif pour le complexe NH₃-Xe dans l'état *f* perturbé.

J	$E_{\Pi f} - E_{\Pi e}$ (<i>Ab initio</i>)			
	Ne(MHz)	Ar(MHz)	Kr(MHz)	Xe(MHz)
1	278.66	85.44	62.20	66.10
2	278.05	85.39	62.15	65.95
3	276.93	85.36	62.13	65.85
4	275.52	85.29	62.05	65.66
5	273.80	85.21	61.97	65.43
6	271.78	85.10	61.87	65.16
7	269.53	84.98	61.75	64.85
8	267.04	84.84	61.61	64.50
q_{exp}	282.08	90.85	66.17	84.10

Table 3.7 - Ecart énergétique entre les symétries *e* et *f* de l'état $\Pi_{e/f}$ (*j=1,k=0*) issu du calcul *Ab initio* des états VRT.

Toujours basé sur cette hypothèse, il est possible d'extraire les paramètres structuraux des complexes et les constantes rotationnelles de la symétrie e non perturbé de l'état $\Pi_{e/f}$ ($j=1, k=0$) en ajustant uniquement les transitions de la branche Q.

	²⁰ Ne	Ar	⁸⁴ Kr	¹³² Xe
	$\Pi_e (j=1, k=0)$			
B'	4003.134(50)	2872.313(339)	2307.083(22)	2000.316(17)
D'_j	0.49127(61)	0.0876(27)	0.04387(15)	0.02675(22)
$H'_j(10^5)$	4.77(10)	1.59(63)	0.05(2)	-0.081(36)
# raies	15	18	28	20
RMS(MHz)	1.2	6.9	1.4	2.6
$R(\text{Å})$	3.70	3.84	3.93	4.09
$\nu_s (\text{cm}^{-1})$	24.0	34.6	35.2	36.4

Table 3.8 –Table des constantes spectroscopiques et paramètres structuraux de l'état $\Pi_e(j=1, k=0)$ pour la transition $\nu_2=1 \leftarrow 0 \quad \Pi_e(j=1, k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0, k=0)$ des complexes $\text{NH}_3\text{-GR}$ où $\text{GR} = \text{Ne, Ar, Kr et Xe}$. L'ajustement est réalisé avec les transitions de la branche Q de l'état de symétrie e .

Les constantes rotationnelles et les paramètres structuraux de l'état e non perturbé rassemblés dans la Table 3.8 confortent l'hypothèse d'un mauvais ajustement de l'état f perturbé pour le complexe $\text{NH}_3\text{-Xe}$. Les paramètres structuraux du complexe $\text{NH}_3\text{-Xe}$ sont cette fois cohérents avec le comportement de la série et avec l'état fondamental, en particulier la fréquence de vibration du complexe qui est très proche de celle de l'état fondamental (contrairement à la fréquence reportée dans la Table 3. 6). Les constantes rotationnelles B' obtenues avec l'ajustement de la branche Q sont très comparables avec les constantes effectives ($B'_{\text{eff}} = B' + q/2$) reportées dans la Table 3.4 pour toute la série de complexes. Dans le cas de la constante de distorsion, toutes les grandeurs effectives ($D'_{\text{eff}} = D' - q_D$) déterminées à partir de la Table 3.4 sont très proches des constantes de la Table 3.8 sauf pour $\text{NH}_3\text{-Xe}$ (facteur 1.88 contre 1.20, 1.04 et 1.13 pour les complexes $\text{NH}_3\text{-Ne}$, $\text{NH}_3\text{-Ar}$ et $\text{NH}_3\text{-Kr}$). L'écart entre la valeur *Ab initio* et la constante de distorsion pour l'état e est également importante pour le complexe $\text{NH}_3\text{-Xe}$. Ces différences montrent une différence importante entre les états e et f pour le complexe $\text{NH}_3\text{-Xe}$.

Il est également possible de remonter aux constantes rotationnelles en reproduisant le comportement *Ab initio* de la grandeur q pour les spectres expérimentaux. Dans le cadre du modèle utilisé pour l'équation I-60, la constante q peut s'exprimer en fonction des fréquences de transition des branches R et Q, de la constante rotationnelle (en négligeant la distorsion) et du nombre quantique rotationnel:

$$q = \frac{R(J) - Q(J) - 2B'(J + 1)}{(J + 1)^2} \quad \text{III-1}$$

Les écarts d'énergie entre états e et f reportés dans la **Table 3.7** montrent que le dédoublement *Ab initio* est quasiment constant en fonction du nombre quantique rotationnel. La constante B' peut être donc approximativement déterminée en reproduisant l'amplitude et le

comportement quasi constant de la grandeur q pour le complexe $\text{NH}_3\text{-Xe}$. La Figure 3. 15 montre la valeur du dédoublement *Ab initio* et la grandeur q calculée avec l'équation III-1. Les constantes rotationnelles utilisées pour les complexes $\text{NH}_3\text{-Ne}$, $\text{NH}_3\text{-Ar}$ et $\text{NH}_3\text{-Kr}$ sont celles de la Table 3.4. La meilleure approximation pour la constante rotationnelle du complexe $\text{NH}_3\text{-Xe}$ est 1934.45 MHz.

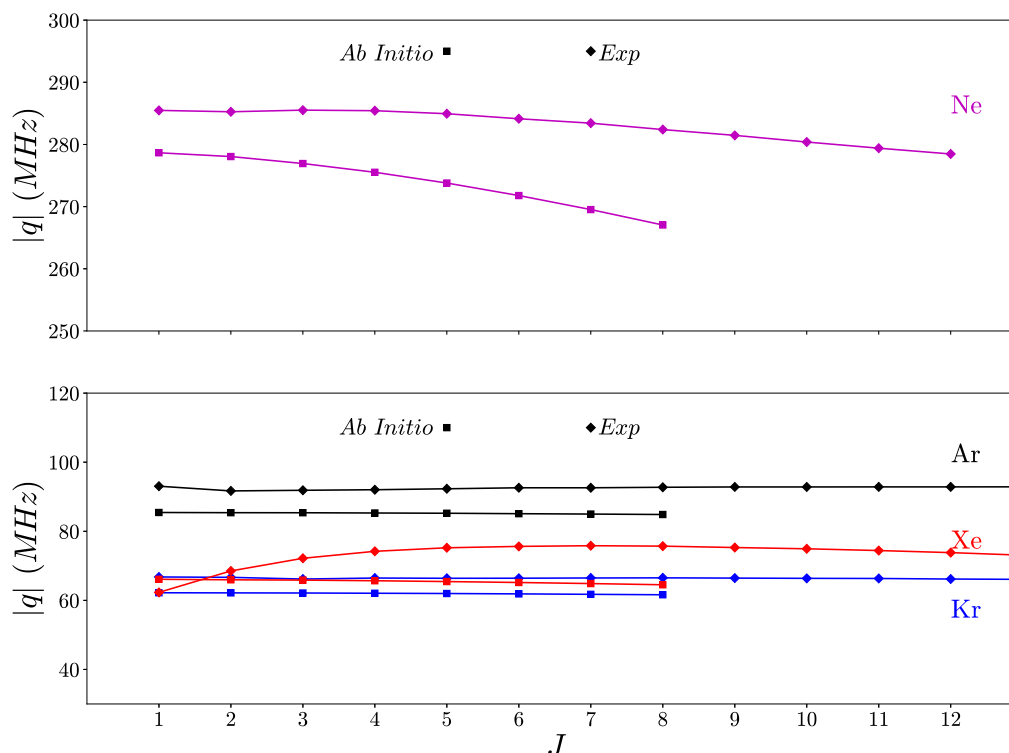


Figure3. 15 - Evolution de la grandeur q en fonction du niveau rotationnel J , calculée avec l'équation III-1 pour les complexes $\text{NH}_3\text{-GR}$ où $\text{GR} = \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}$ et Xe et *Ab initio* (dédoublement de la Table 3.7). La constante rotationnelle utilisée pour le spectre expérimental est la constante rotationnelle B' ajustée. Pour le complexe $\text{NH}_3\text{-Xe}$ la constante rotationnelle B' est égale à 1934.45 MHz.

Ce graphe fait apparaître une importante variation de la constante q en fonction du nombre quantique rotationnel dans le cas du complexe $\text{NH}_3\text{-Xe}$. Contrairement aux autres complexes, la grandeur q déterminée avec l'expression III-1 s'écarte sensiblement de la valeur du dédoublement *Ab initio* (jusqu'à 13 % pour la valeur de q la plus élevée). De plus, son évolution en fonction des faibles valeurs de J montre une augmentation qui n'existe pas pour les autres complexes.

En conclusion, la forte dissemblance entre les états e et f mise en évidence par l'ajustement de l'état e , la comparaison entre les constantes de distorsion et l'impossibilité de reproduire un comportement quasi constant de la grandeur q indique que le modèle I-60 utilisé pour ajuster le spectre est incomplet dans le cas du complexe $\text{NH}_3\text{-Xe}$. L'hypothèse d'un couplage de l'état f avec un autre état (non déterminé) peut être évoquée pour expliquer l'écart au modèle utilisé. Ce couplage modifierait le dédoublement en le réduisant (dans le cas d'un état plus bas en énergie) ou en amplifierait l'écart entre les états e et f de $\Pi_{e/f}(j=1, k=0)$ (dans le cas d'un état plus haut en énergie).

Concernant les transitions ortho de la série de complexes $\text{NH}_3\text{-GR}$, l'utilisation du modèle linéaire décrit par l'équation I-60 est justifiée par la faible densité d'états dans les niveaux fondamentaux et excités. L'état fondamental des transitions observées n'est pas couplé, et les états excités, séparés d'environ 6 à 10 cm^{-1} , ne sont que légèrement couplés.

Dans le cas des transitions para de la série, la situation est fortement complexifiée par la densité élevée d'états proches en énergie. Pour l'état fondamental, les calculs prédisent 4 états contenus dans environ 2 cm^{-1} . Les états excités sont quant à eux couplés à au moins un état et au plus à 3 états. Cette forte proximité énergétique a deux conséquences importantes. La première est l'émergence de couplages de Coriolis forts et la possibilité d'interactions entre plusieurs états qui impose l'utilisation du modèle I-63. Un traitement analytique n'est envisageable que si toutes les transitions impliquées dans des couplages sont observées, ce qui en pratique est rarement le cas. La deuxième conséquence est la forte diminution des intensités des transitions para. En plus de la population de spin deux fois plus faible que celle des états ortho et des forces d'oscillateur des transitions globalement plus faibles, la population totale des états para se distribue sur 3 ou 4 états fondamentaux accessibles même aux températures vibrationnelles du jet supersonique. Il est donc essentiel de valider l'attribution et l'interprétation des spectres pour l'état para sur les données fournies par les calculs *Ab initio*. Dans la section suivante sur les transitions para, l'étude expérimentale des complexes $\text{NH}_3\text{-Ar}$ et $\text{NH}_3\text{-Kr}$ sera présentée et discutée sur la base des données fournies par le calcul des états VRT extraits de la PES à 4 dimensions.

III.2. Transitions Para- $\text{NH}_3\text{-GR}$

Les mesures dans les domaines micro-onde [42,43] et millimétrique [40,41,44,45] ont mis en évidence dans l'état vibrationnel fondamental des couplages de Coriolis importants entre les états VRT Σ et π du complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$ notamment. Ce couplage fort se traduit par une forte distorsion de l'écart entre deux raies rotationnelles successives d'une même branche par rapport à la progression attendue pour un système pseudo-diatomique sans couplage. Cette perturbation peut conduire dans certains cas à un recouvrement des branches de la bande et à des intensités comparables entre branches Q et P/R. Les progressions de raies rotationnelles qui s'écartent du modèle du rotateur rigide ainsi que le recouvrement et la modification du rapport d'intensité des branches compliquent l'identification des contours de bandes et l'attribution des transitions.

A l'aide du montage SPIRALES, trois transitions du complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$ ont été enregistrées (avec la première version de la fente) autour de 938, 970 et 974 cm^{-1} , et une pour le complexe $\text{NH}_3\text{-Kr}$ (avec la fente multicanaux) autour de 938 cm^{-1} . Les transitions observées à une température rotationnelle de 3K ont été attribuées sans ambiguïté raie par raie dans les 3 régions explorées pour $\text{NH}_3\text{-Ar}$. Ces transitions impliquent deux états fondamentaux $\Sigma_e(j=1,k=1)$ et $\Sigma_f(j=1,k=1)$ et 3 états excités $\Pi_{e/f}(j=1,k=1)$ qui correspondent aux composantes « Lower » et « Upper » de l'inversion parapluie du monomère. Dans le cas du complexe $\text{NH}_3\text{-Kr}$, seule la région de la composante « Lower » a pu être explorée. La forte densité de transitions rovibrationnelles observées est due à la superposition de plusieurs bandes impliquant la composante « Lower » du dédoublement. Les attributions ont été réalisées grâce aux calculs des états VRT et des intensités de transitions basés sur

la PES à 4 dimensions. Le diagramme des niveaux rotationnels pour la série de complexes $\text{NH}_3\text{-GR}$ construit à partir des données *Ab initio* ainsi que les transitions observées est reporté sur la Figure 3.16.

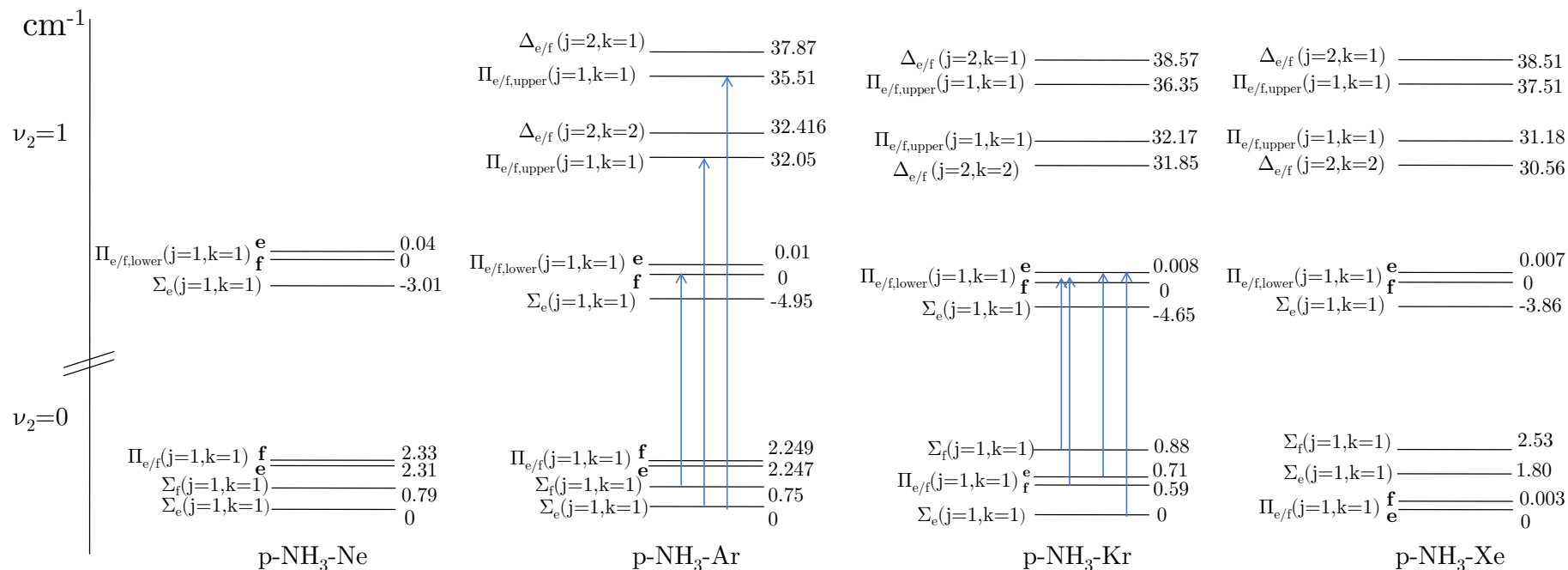


Figure 3. 16 – Diagramme des états (*Ab initio*) rotationnels para pour les niveaux vibrationnels $\nu_2 = 0$ et $\nu_2 = 1$ du mode parapluie ν_2 des complexes NH₃-Ne, NH₃-Ar, NH₃-Kr et NH₃-Xe. Les transitions observées à l'aide du montage SPIRALES sont représentées par les flèches bleues. Les énergies (cm⁻¹) sont données relativement au niveau de référence à l'état fondamental et à l'état excité. L'état fondamental de référence est l'état le plus bas en énergie, soit l'état vibrationnel fondamental ($\Sigma_e(j=1,k=1)$ pour NH₃-Ne, NH₃-Ar et NH₃-Kr et $\Pi_{e/f}(j=1,k=1)$ pour NH₃-Xe). L'état de référence pour l'état vibrationnel excité est la composante « Lower » du dédoublement $\Pi_{e/f,lower}(j=1,k=1)$ pour tous les complexes. Les énergies reportées correspondent à la fréquence de l'état rotationnel $J = 1$ par rapport à l'état de référence. Les états indiqués sont en interaction par couplage de Coriolis. Les 2 états $\Pi_{e/f,upper}(j=1,k=1)$ sont les deux composantes supérieures du dédoublement avec des fonctions d'onde d'inversion différentes.

Les fréquences des transitions attribuées aux complexes NH₃-Ar et les fréquences *Ab initio* extraites du calcul des états VRT du complexe sont données dans la Table 3.9.

	$\Pi_{e/f,lower}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_f(j=1,k=1)$		$\Pi_{e/f,upper}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_e(j=1,k=1)$		$\Pi_{e/f,upper}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_e(j=1,k=1)$	
	Exp	<i>Ab initio</i>	Exp	<i>Ab initio</i>	Exp	<i>Ab initio</i>
P(2)	937.4678	937.496	974.1255	973.741	–	970.257
P(3)	937.3582	937.361	973.9862	973.602	–	970.056
P(4)	937.2592	937.238	973.8573	973.478	–	969.868
P(5)	937.1658	937.126	973.7332	973.367	–	969.695
P(6)	937.0770	937.020	973.6127	973.268	–	969.538
P(7)	936.9882	936.920	973.4949	973.180	–	969.393
Q(1)	937.7294	937.847	974.4658	974.088	970.4858	-
Q(2)	937.7967	937.909	974.5048	974.124	970.5501	970.913
Q(3)	937.8841	937.999	974.5594	974.177	970.6406	971.022
Q(4)	937.9998	938.111	974.6250	974.245	970.7514	971.145
Q(5)	938.1371	938.244	974.6998	974.325	970.8790	971.280
Q(6)	938.2911	938.393	974.7808	974.419	971.0173	971.426
Q(7)	938.4576	938.557	974.8658	974.521	–	971.580
Q(8)	938.6356	938.734	974.9533	974.634	–	971.741
R(0)	937.9391	938.004	974.6304	974.261	970.6029	970.777
R(1)	938.1652	938.213	974.8362	974.471	970.9757	970.925
R(2)	938.4191	938.441	975.0561	974.699	971.2413	971.089
R(3)	938.6896	938.684	975.2893	974.944	971.5181	971.272
R(4)	938.9709	938.938	975.5321	975.203	971.8019	971.472
R(5)	939.2555	939.202	975.7803	975.476	972.0899	971.689
R(6)	–	–	976.0490	975.760	972.3789	971.918

Table 3.9 – Fréquences observées et *Ab initio* (en cm⁻¹) des transitions para $\Pi_{e/f,lower}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_f(j=1,k=1)$ et des deux transitions $\Pi_{e/f,upper}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_e(j=1,k=1)$ pour le complexe NH₃-Ar. Les valeurs en gras (*Ab initio*) pour la transition $\Pi_{e/f,upper}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_e(j=1,k=1)$ correspondent aux fréquences pour la transition $\Delta_{e/f}(j=2,k=2) \leftarrow \Sigma_e(j=1,k=1)$ qui reproduit le mieux la progression observée expérimentalement.

III.2.1. Transition vers $\Pi_{e/f,lower}(j=1,k=1)$ dans la région 937-939.5 cm⁻¹

Le spectre de la région 937-939.5 cm⁻¹ du complexe NH₃-Ar enregistré avec SPIRALES est présenté sur la Figure 3.17 (en bas). La température rotationnelle de 3K [100] déterminée par ajustement du spectre ortho de la transition $\Pi_{e/f}(j=1,k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0,k=0)$ pour un mélange 2% NH₃/2bar Ar/1bar He doit être la même dans le cas des spectres para, compte tenu des configurations similaires de fente et de mélange gazeux. Les mesures de rotation pure, qui ont prouvé que le monomère se comporte comme un rotateur libre dans le complexe [41] sont utilisées pour l'attribution des transitions de la vibration ν_2 et surtout pour l'identification de l'état initial de la transition. Les raies observées par une étude submillimétrique ont pu être attribuées à l'aide de combinaisons différence qui permettent d'identifier l'état fondamental en éliminant l'état excité de la transition par la différence des raies R(J-1) et P(J+1). Les raies observées à 938.4191 et 937.2592

cm^{-1} ont pu être attribuées aux raies rotationnelles R(2) et P(4) dont la différence de 1.1598 cm^{-1} correspond à l'écart énergétique des états rotationnels $J = 2$ et $J = 4$ de l'état $v_2=0, \Sigma_f(j=1, k=1)$. De même, l'observation de deux raies observées à 937.1656 et 938.6893 cm^{-1} par double résonance micro-onde infrarouge [14] et attribuées à P(5) et R(3), respectivement, sont en accord avec l'observation de transitions à 937.1658 et 938.6896 cm^{-1} dans le présent travail.

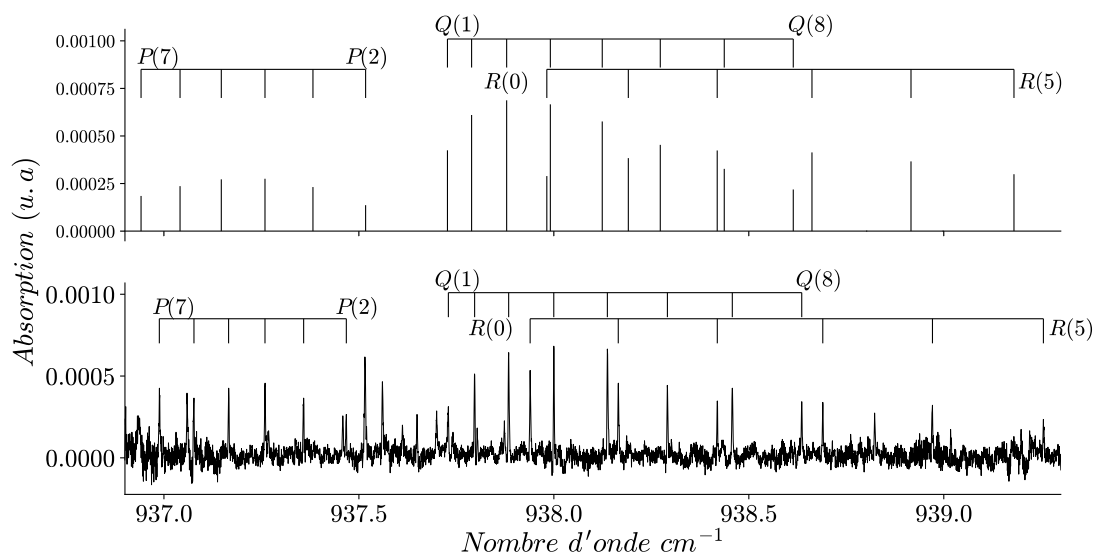


Figure 3.17 – Spectre infrarouge en jet supersonique de la transition para $\Pi_{e/f, \text{lower}}(j=1, k=1) \leftarrow \Sigma_f(j=1, k=1)$ du complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$ (En bas) comparé au spectre théorique pour la même transition générée à une température rotationnelle de 3 K (en haut). La branche Q du spectre théorique a été déplacée de -0.12 cm^{-1} et les branches P et R de $+0.02 \text{ cm}^{-1}$ pour superposer les premières transitions observées et *Ab initio* de chaque branche. L'état final de la branche Q est Π_e (parité opposée à Σ_f) et les branches P et R ont pour état final Π_f (même parité que Σ_f).

Finalement, le spectre *Ab initio* présenté sur la Figure 3.17 (en haut) et construit à partir des forces d'oscillateur de transitions calculées [127] confirme l'attribution de la bande observée à la transition $\Pi_{e/f, \text{lower}}(j=1, k=1) \leftarrow \Sigma_f(j=1, k=1)$ et permet de compléter l'attribution des raies reportées dans la Table 3.9. La Figure 3.17 illustre les effets du couplage de Coriolis sur le contour de bande rovibrationnel, à savoir le chevauchement des branches Q et R et la croissance rapide de l'écart en fréquence entre deux raies successives au sein de ces branches (décroissance rapide pour la branche P).

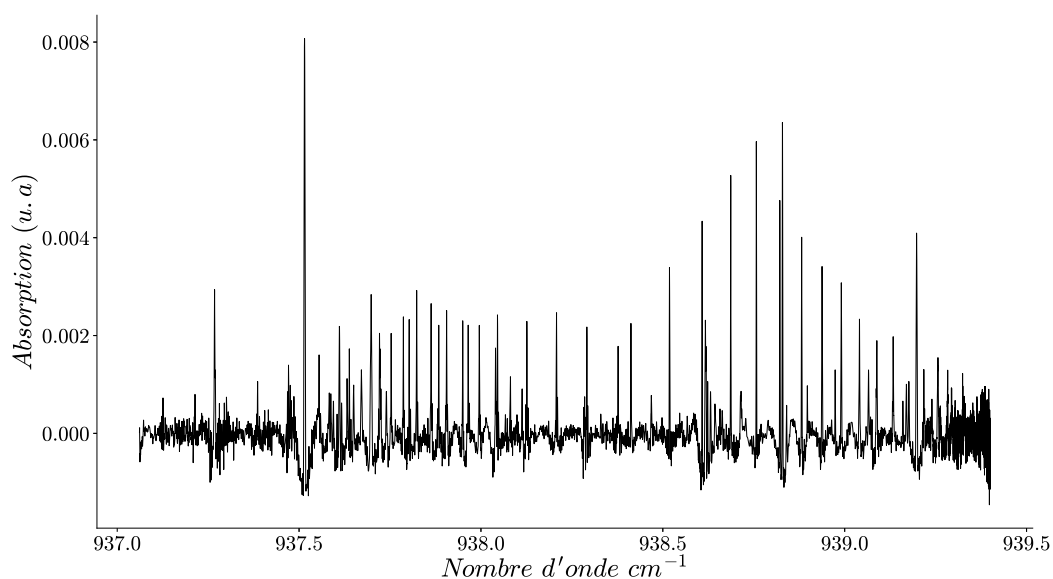


Figure 3.18 – Spectre infrarouge en jet supersonique de la transition para $\Pi_{e/f,lower}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_f(j=1,k=1)$ du complexe $\text{NH}_3\text{-Kr}$ à 12.5 K obtenu avec la fente multicanaux.

Le spectre de la transition $\text{NH}_3\text{-Kr}$ dans la région $937\text{-}939.5\text{ cm}^{-1}$ est présenté sur la Figure 3.18 avec une température rotationnelle estimée à 12.5 K d’après l’ajustement des spectres ortho. La densité élevée de raies rotationnelles suggère la présence de plusieurs transitions enchevêtrées dans cette région. Cette observation est soutenue par la forte proximité énergétique des états fondamentaux prédits par le calcul (Figure 3. 16). En effet, les états $v_2=0$ de $\text{NH}_3\text{-Kr}$ sont regroupés dans une fenêtre d’énergie de 0.88 cm^{-1} contre 2.25 cm^{-1} pour le complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$. De plus la température plus élevée atteinte pour $\text{NH}_3\text{-Kr}$ (12.5 K contre 3 K pour $\text{NH}_3\text{-Ar}$) permet de peupler tout les états initiaux possibles. Il n’est donc pas surprenant d’observer plusieurs transitions issues d’états différents à condition que les forces d’oscillateur soient assez élevées. A noter que les états Π et Σ de même parité sont plus proches en énergie pour $\text{NH}_3\text{-Kr}$, avec des écarts énergétiques prédits à 0.29 et 0.71 cm^{-1} pour les symétries f et e respectivement, tandis qu’ils s’élèvent à 1.54 et 2.31 cm^{-1} pour le complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$. Les couplages de Coriolis et les effets constatés pour $\text{NH}_3\text{-Ar}$ (Figure 3.17) vont donc s’amplifier dans le cas du complexe $\text{NH}_3\text{-Kr}$.

Comme pour le complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$, le spectre *Ab initio* de plusieurs transitions du complexe $\text{NH}_3\text{-Kr}$ a été construit à la température rotationnelle ajustée en tenant compte des forces d’oscillateurs des transitions. Les contours de bandes rotationnelles de 4 transitions présentes dans cette région avec une intensité suffisante pour être observée sont reportés sur la Figure 3.19 (en bas). Les intensités des transitions ont été normalisées par rapport au maximum d’intensité de la transition $\Pi_{e/f,lower}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_f(j=1,k=1)$ (observée pour $\text{NH}_3\text{-Ar}$) c’est-à-dire la transition R(8) du complexe $\text{NH}_3\text{-Kr}$ à 12.5 K.

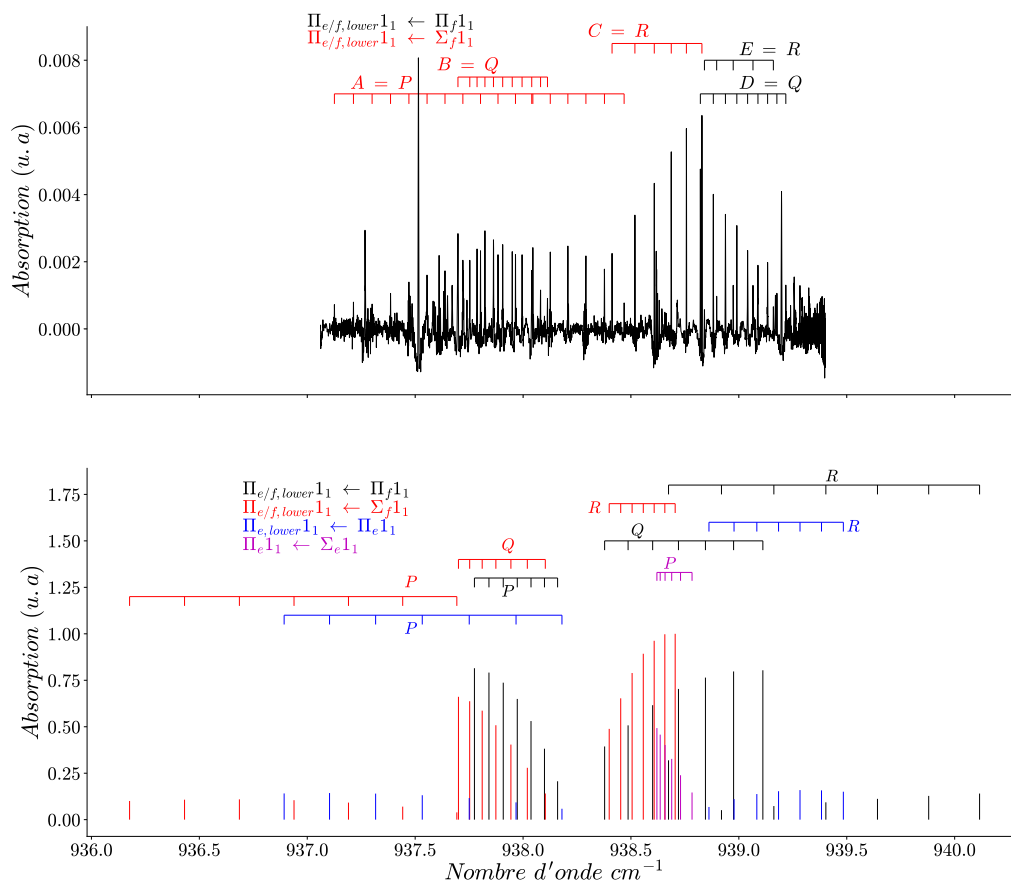


Figure 3.19 – En Haut : Spectre expérimental avec tentative d'attribution des branches rotationnelles mises en évidence. En bas : Spectre *Ab initio* des transitions $\Pi_{e/f,lower}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_f(j=1,k=1)$, $\Pi_{e/f,lower}(j=1,k=1) \leftarrow \Pi_f(j=1,k=1)$, $\Pi_{e,lower}(j=1,k=1) \leftarrow \Pi_e(j=1,k=1)$ et $\Sigma_e(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_e(j=1,k=1)$ pour le complexe $\text{NH}_3\text{-Kr}$. Les intensités sont normalisées par rapport à la transition R(8) de la transition $\Pi_{e/f,lower}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_f(j=1,k=1)$. Un décalage de $+0.3 \text{ cm}^{-1}$ des bandes les plus intenses a été appliqué pour reproduire le contour rovibrationnel.

Il s'agit des transitions *Ab initio* $\Pi_{e/f,lower}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_f(j=1,k=1)$, $\Pi_{e/f,lower}(j=1,k=1) \leftarrow \Pi_f(j=1,k=1)$, $\Pi_{e,lower}(j=1,k=1) \leftarrow \Pi_e(j=1,k=1)$ et $\Pi_e(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_e(j=1,k=1)$. Les deux transitions les plus intenses sont $\Pi_{e/f,lower}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_f(j=1,k=1)$ et $\Pi_{e/f,lower}(j=1,k=1) \leftarrow \Pi_f(j=1,k=1)$ dont les états fondamentaux sont séparés de 0.29 cm^{-1} et sont fortement couplés. La comparaison des spectres expérimental et théorique ne permet pas d'attribuer les transitions raie par raie comme il avait été possible de le faire dans le cas plus simple de $\text{NH}_3\text{-Ar}$ où seule la transition para $\Pi_{e/f,lower}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_f(j=1,k=1)$ était observée. Néanmoins, il est possible d'identifier dans le spectre expérimental des séries de raies rotationnelles dont la variation de l'écart en fréquence en fonction de J permet de les attribuer à des branches rotationnelles. Dans la région $937\text{-}938.45 \text{ cm}^{-1}$, 2 branches rotationnelles (Figure 3.19 en haut) sont mises en évidence : la branche A composée de 17 raies espacées d'environ $0.085(5) \text{ cm}^{-1}$ et la branche B composée de 11 raies espacées de $0.040(7) \text{ cm}^{-1}$. Dans la région $938.4\text{-}939.3 \text{ cm}^{-1}$, 3 branches rotationnelles (Figure 3.19, haut) plus resserrées sont identifiées : la branche C composée

de 6 raies avec un écart variable de $0.088(17) \text{ cm}^{-1}$, la branche D composée de 9 raies espacées de $0.050(9) \text{ cm}^{-1}$ et la branche E composée de 5 raies avec un écart variable de $0.076(17) \text{ cm}^{-1}$. En nous appuyant sur des similitudes avec les branches calculées (Figure 3.19, bas) telles que la position relative en fréquence et l'amplitude des branches, l'écart moyen en fréquence et l'évolution des écarts en fréquence entre raies au sein d'une branche, nous proposons une tentative d'attribution en considérant seulement les transitions les plus intenses (en rouge et en noir sur la Figure 3.19 bas) : les branches A, B et C correspondraient aux branches P, Q et R de la transition $\Pi_{e/f, \text{lower}}(j=1, k=1) \leftarrow \Sigma_f(j=1, k=1)$ (en rouge sur la Figure 3.19, bas) tandis que les branches D et E aux branches Q et R de la transition $\Pi_{e/f, \text{lower}}(j=1, k=1) \leftarrow \Pi_f(j=1, k=1)$ (en noir sur la Figure 3.19, bas) sans que la branche P ait pu être identifiée. Au vu des différences notables entre spectres para observé et calculé, on doit constater ici les limites atteintes par les calculs théoriques (même aussi sophistiqués qu'une PES à 4 dimensions) pour prédire avec précision les fréquences et intensités des états VRT perturbés par des couplages de Coriolis forts avec une densité d'états impliqués élevée.

III.2.2. Transition vers $\Pi_{e/f, \text{upper}}(j=1, k=1)$ dans la région $969\text{-}975.5 \text{ cm}^{-1}$

Les transitions impliquant les 2 états « Upper » du dédoublement n'ont pu être mesurées que pour le complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$. Dans les mêmes conditions expérimentales que pour la bande $\Pi_{e/f, \text{lower}}(j=1, k=1) \leftarrow \Sigma_f(j=1, k=1)$, deux bandes correspondant aux transitions $\Pi_{e/f, \text{upper}}(j=1, k=1) \leftarrow \Sigma_e(j=1, k=1)$ ont été observées dans les régions $969\text{-}972.5 \text{ cm}^{-1}$ et $973.2\text{-}976.6 \text{ cm}^{-1}$. Le spectre de la région $973.2\text{-}976.6 \text{ cm}^{-1}$ est présenté sur la Figure 3.20.

Pour cette transition, il est plus aisé d'identifier le contour rovibrationnel caractéristique d'une transition $\Pi \leftarrow \Sigma$ avec une branche Q plus intense. L'écart entre les transitions à 975.0561 et 973.8573 cm^{-1} , égal à 1.1988 cm^{-1} correspond à la différence d'énergie entre les états $J = 2$ et $J = 4$ de l'état fondamental $v_2=0$, $\Sigma_e(j=1, k=1)$. Le spectre *Ab initio* permet de valider l'attribution de ces transitions et d'identifier le niveau excité qui correspond au niveau supérieur de la composante « Upper » du dédoublement $\Pi_{e/f, \text{upper}}$. Le niveau inférieur de la composante « Upper » prédit par les calculs *Ab initio* correspond à l'état excité de la transition enregistrée dans la région $969\text{-}972.5 \text{ cm}^{-1}$ et est situé à -3.536 cm^{-1} de la composante « Upper ». La Figure 3.21 illustre le spectre expérimental de la région $969\text{-}972.5 \text{ cm}^{-1}$. De plus faible intensité, seules Les branches Q et R ont pu être identifiées.

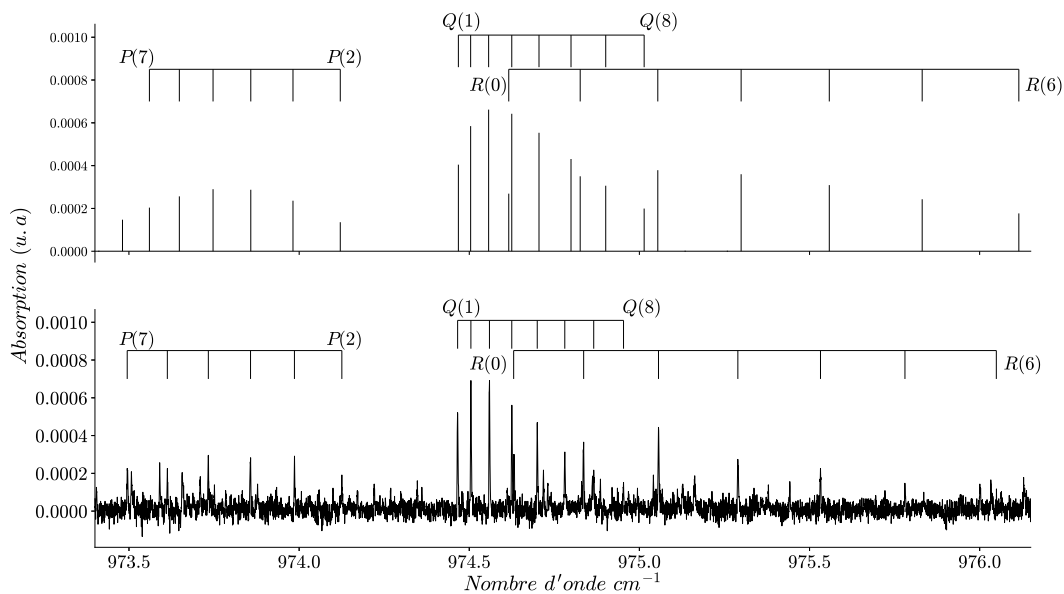


Figure 3.20 – Spectre infrarouge en jet supersonique de la transition pour $\Pi_{e/f,upper}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_e(j=1,k=1)$ du complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$ (En bas) comparé au spectre théorique pour la même transition calculée à une température rotationnelle de 3 K (en haut). Le spectre théorique a été déplacé de $+0.38 \text{ cm}^{-1}$ pour superposer la première transition observée et *Ab initio* de chaque branche. L'état final de la branche Q est Π_i (parité opposée à Σ_e) et les branches P et R ont pour état final Π_e (même parité que Σ_e). La branche Q du spectre *ab initio* correspond à la branche Q de la transition $\Delta_{e/f}(j=2,k=2) \leftarrow \Sigma_e(j=1,k=1)$.

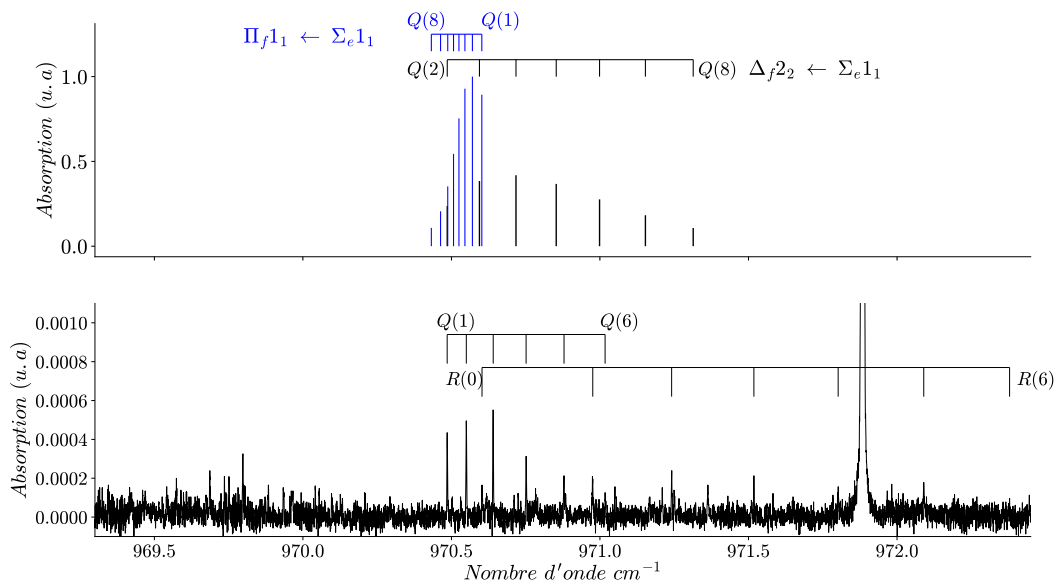


Figure 3.21 – En Haut : Spectre *Ab initio* de la branche Q des transitions $\Pi_{e/f,upper}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_e(j=1,k=1)$ (en bleu) et $\Delta_{e/f}(j=2,k=2) \leftarrow \Sigma_e(j=1,k=1)$ calculé à une température rotationnelle de 3 K (en noir). En bas : Spectre infrarouge en jet supersonique de la transition pour $\Pi_{e/f,upper}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_e(j=1,k=1)$ du complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$. La raie très intense à $971.88203 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la raie R(1,1) du NH_3 monomère.

L'analyse des transitions *Ab initio* dans cette région montre qu'une deuxième transition d'état final $\Delta_{e/f}(j=2,k=2)$ d'intensité 4 fois plus faible que la transition $\Pi_{e/f,upper}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_f(j=1,k=1)$ peut être observée dans cette région. Il est à noter que la branche Q de la transition *ab initio* $\Delta_{e/f}(j=2,k=2) \leftarrow \Sigma_e(j=1,k=1)$ (en noir sur la Figure 3.21, haut) reproduit mieux la branche Q de la transition observée que celle de la transition $\Pi_{e/f,upper}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_e(j=1,k=1)$ (en bleu sur Figure 3.21, haut) ce qui indique la présence d'un fort couplage entre les transitions $\Pi_{e/f,upper}$ et $\Delta_{e/f}$.

Comme précisé dans le paragraphe précédent, l'étude des intensités de transition pour le complexe $\text{NH}_3\text{-Kr}$ a permis de prédire les transitions observables dans les conditions expérimentales utilisées. Les 2 régions de la composante « Upper » sont également complexes à analyser, comme le confirme la prédiction théorique de plusieurs transitions en raison de la forte densité des états para fondamentaux (3 contenus dans 1.5 cm^{-1}) et de la température rotationnelle élevée. Dans la première région, 7 transitions sont attendues : $\Pi_{e/f,upper}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_f(j=1,k=1)$, $\Pi_{e/f,upper}(j=1,k=1) \leftarrow \Pi_f(j=1,k=1)$, $\Delta_{e/f}(j=2,k=2) \leftarrow \Sigma_f(j=1,k=1)$, $\Pi_{e/f,upper}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_e(j=1,k=1)$, $\Delta_{e/f}(j=2,k=2) \leftarrow \Sigma_e(j=1,k=1)$, $\Pi_{e/f,upper}(j=1,k=1) \leftarrow \Pi_e(j=1,k=1)$ et $\Sigma_e(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_e(j=1,k=1)$. L'état final de cette dernière transition se situe à -3.96 cm^{-1} plus bas en énergie et n'est pas représenté sur la Figure 3. 16. Le rapport entre les transitions la plus intense ($\Pi_{e/f,upper}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_f(j=1,k=1)$) et la moins intense ($\Pi_{e/f,upper}(j=1,k=1) \leftarrow \Pi_e(j=1,k=1)$) est 8/1.

Dans la seconde région, la situation est similaire avec 7 transitions attendues : $\Pi_{e/f,upper}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_f(j=1,k=1)$, $\Pi_{e/f,upper}(j=1,k=1) \leftarrow \Pi_f(j=1,k=1)$, $\Delta_{e/f}(j=2,k=1) \leftarrow \Sigma_f(j=1,k=1)$, $\Delta_{e/f}(j=2,k=1) \leftarrow \Pi_f(j=1,k=1)$, $\Pi_{e/f,upper}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_e(j=1,k=1)$, $\Pi_{e/f,upper}(j=1,k=1) \leftarrow \Pi_e(j=1,k=1)$ et $\Delta_{e/f}(j=2,k=1) \leftarrow \Pi_e(j=1,k=1)$. Le rapport entre la plus intense, ($\Pi_{e/f,upper}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_f(j=1,k=1)$) et la moins intense, ($\Delta_{e/f}(j=2,k=1) \leftarrow \Pi_e(j=1,k=1)$) des transitions est 10/1.

Finalement, Les centres de bandes des transitions observées et *Ab initio* des complexes $\text{NH}_3\text{-Ar}$ et $\text{NH}_3\text{-Kr}$ pour les états impliqués dans le dédoublement sont regroupés dans la Table 3.10.

Transition	$\text{NH}_3\text{-Ar}$		$\text{NH}_3\text{-Kr}$
	$\nu_0 (\text{cm}^{-1}) \text{ exp}$	$\nu_0 (\text{cm}^{-1}) \text{ calc}$	$\nu_0 (\text{cm}^{-1}) \text{ calc}$
$\Pi_{e/f,lower}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_f(j=1,k=1)$	937.6621	937.7821	937.903
$\Pi_{e/f,upper}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_f(j=1,k=1)$	970.4220	970.6340	970.504
$\Pi_{e/f,upper}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_f(j=1,k=1)$	974.4268	974.0468	974.869

Table 3.10 – Centres de bandes expérimentaux et théoriques des transitions para observées pour les complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$ et $\text{NH}_3\text{-Kr}$. Les fréquences expérimentales reportées correspondent à la transition Q(0) extrapolée pour déduire les centres de bandes.

Les énergies relatives entre les composantes « Lower » et « Upper » ont été déterminées expérimentalement (*Ab initio*), respectivement à 32.003 (32.05) et 36.008 (35.51) cm^{-1} pour le $\text{NH}_3\text{-Ar}$, ce qui est très proche de l'énergie de dédoublement du monomère de NH_3 libre (35.8 cm^{-1}). Cette tendance est également valable pour le complexe $\text{NH}_3\text{-Kr}$ dont les valeurs théoriques de dédoublement pour les composantes « Upper » et « Lower » sont égales à 32.17 et 36.35 cm^{-1} . Ces

observations sont contradictoires avec les études théoriques [125] qui prédisaient que le dédoublement pour l'état fondamental est conservé pour les états Σ et sensiblement réduit pour les états Π . Dans la section suivante, l'analyse des fonctions d'onde *Ab initio* des états VRT permettra une meilleure compréhension du dédoublement et des couplages de Coriolis.

III.2.3. Discussion

Le comportement différent à l'état vibrationnel excité des états Π peut être expliqué à l'aide des fonctions d'onde *Ab initio*. La fonction d'onde de l'état « Lower » du dédoublement dans l'état excité des complexes $\text{NH}_3\text{-GR}$ est quasi-exclusivement composée de la fonction d'onde symétrique (>99%) de l'inversion ce qui se traduit par un comportement vis-à-vis de l'inversion très similaire à celui du monomère seul même si l'état considéré est un état Π . La composante « Upper » est elle-même dédoublée en 2 états Π . Dans le niveau inférieur, impliqué dans la transition à 970.422 cm^{-1} , la fonction d'onde est composée à 65 % (57 %) de l'état symétrique et à 35% (43 %) de l'état antisymétrique pour le complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$ ($\text{NH}_3\text{-Kr}$). Pour le niveau supérieur, impliqué dans la transition à 974.4228 cm^{-1} , la fonction d'onde est composée à 43 % (67 %) de l'état symétrique et à 57 % (33 %) de l'état antisymétrique pour le complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$ ($\text{NH}_3\text{-Kr}$). Une conséquence de la fraction importante de l'état antisymétrique dans les fonctions d'onde des composantes « Upper » est que l'inversion tunnel peut être empêchée à cause de la localisation de la fonction d'onde dans l'un des deux puits du potentiel d'inversion. Dans cette situation, il est préférable d'utiliser une convention qui permette de montrer que l'inversion est empêchée par la complexation pour les états Π en se définissant par rapport aux deux niveaux de la composante « Upper ». Dans ce cas, le dédoublement est mesuré à environ 4 cm^{-1} pour le $\text{NH}_3\text{-Ar}$ (4.36 cm^{-1} pour le complexe $\text{NH}_3\text{-Kr}$).

La puissance prédictive du modèle utilisé pour le calcul des états VRT permet de décrire les couplages de Coriolis de façon performante. L'analyse des fonctions d'onde montre que les couplages sont très faibles pour les états $\Pi_{e/f,\text{lower}}(j=1,k=1)$ des complexes $\text{NH}_3\text{-Ar}$ et $\text{NH}_3\text{-Kr}$: ils sont séparés de -4.95 et -4.65 cm^{-1} de l'état $\Sigma_f(j=1,k=1)$, respectivement et leur pureté est au moins de 99.3 % pour tous les niveaux rotationnels. Les couplages augmentent dans le cas du niveau supérieur $\Pi_{e/f,\text{upper}}(j=1,k=1)$ qui est couplé à $\Sigma_f(j=1,k=1)$ (pas reporté sur la Figure 3.16) et à un état $\Delta_{e/f}(j=2,k=2)$. La composante Π dans le niveau supérieur $\Pi_{e/f,\text{upper}}(j=1,k=1)$ diminue de 99% ($J=1$) à 89.5% ($J=8$).

Le niveau inférieur $\Pi_{e/f,\text{upper}}(j=1,k=1)$, plus proche de l'état $\Delta_{e/f}(j=2,k=1)$ (environ 0.4 cm^{-1}) et d'un état $\Sigma_e(j=1,k=1)$ (pas reporté sur la Figure 3. 16) présente un couplage de Coriolis plus important. La Figure 3.22 illustre le poids respectif des états couplés dans l'état $\Pi_{e/f,\text{upper}}(j=1,k=1)$. L'augmentation des composantes Σ et Δ dans l'état $\Pi_{e/f,\text{upper}}(j=1,k=1)$ permet d'expliquer le contour du spectre expérimental $\text{NH}_3\text{-Ar}$ de la Figure 3.21. La branche Q de la transition implique l'état final $\Pi_f(j=1,k=1)$ dont la composante $\Delta_f(j=2,k=1)$ augmente de 18% ($J=0$) à 35% ($J=8$), ce qui peut expliquer le meilleur ajustement de la progression de la branche Q obtenu avec la transition $\Delta_{e/f}(j=2,k=2) \leftarrow \Sigma_e(j=1,k=1)$ pour les niveaux rotationnels de la transition attribuée à l'état excité $\Pi_{e/f,\text{upper}}(j=1,k=1)$. De plus, les branches P et R impliquent l'état final $\Pi_e(j=1,k=1)$ dont la somme des composantes $\Delta_e(j=2,k=1)$ et $\Sigma_e(j=1,k=1)$ augmentent progressivement de 20% ($J=2$) à 55% ($J=8$). Cette

augmentation du mélange des états couplés se traduit par une diminution des intensités des branches P et R qui deviennent difficiles à identifier. Les couplages entre les états Π et Δ contribuent donc à complexifier les attributions des transitions par l'apparition de transitions $\Delta \leftarrow \Sigma$ habituellement interdites par les règles de sélection.

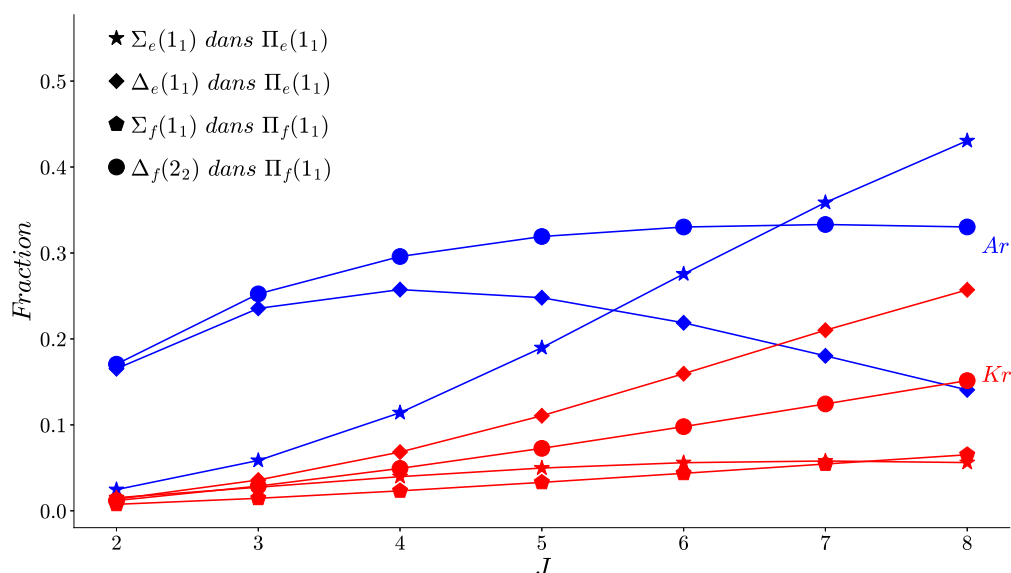


Figure 3.22 – Poids relatifs des états $\Sigma_e(j=1,k=1)$, $\Delta_e(j=2,k=1)$, $\Sigma_f(j=1,k=1)$ et $\Delta_{f,upper}(j=2,k=1)$ dans l'état $\Pi_{e/f,upper}(j=1,k=1)$ des complexes $\text{NH}_3\text{-Ar}$ et $\text{NH}_3\text{-Kr}$. Les fractions reportées sont issues du calcul *ab initio*.

La Figure 3.23 permet de tirer des conclusions importantes. La forte augmentation du mélange des états fondamentaux pour tous les complexes (15 et 20 % à $J = 8$ pour le complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$) permet d'affirmer que la présence de forts couplages de Coriolis à l'état fondamental est une spécificité des spectres para des complexes $\text{NH}_3\text{-GR}$ que nous avons pu enregistrer. En ce qui concerne le complexe $\text{NH}_3\text{-Kr}$, les couplages sont particulièrement importants. La population Σ_e dans l'état Π_e évolue de 5% à $J = 1$ à 29% à $J = 8$. En ce qui concerne les états des symétries f, ils sont mélangés à quasiment 50%. Dans ce cas, ces deux états peuvent être considérés comme un seul et même état. Les fortes intensités et densités des transitions *Ab initio* attendues dans les régions des composantes « Upper » du dédoublement et observées dans la région de la composante « Lower » s'expliquent par l'apparition de nombreuses transitions interdites à cause du dédoublement.

Finalement, le couplage à l'état fondamental est intense, surtout pour $\text{NH}_3\text{-Kr}$ en raison des très faibles écarts énergétiques. La Figure 3.23 illustre les couplages entre les états fondamentaux des complexes $\text{NH}_3\text{-Ne}$, $\text{NH}_3\text{-Ar}$, $\text{NH}_3\text{-Kr}$ et $\text{NH}_3\text{-Xe}$.

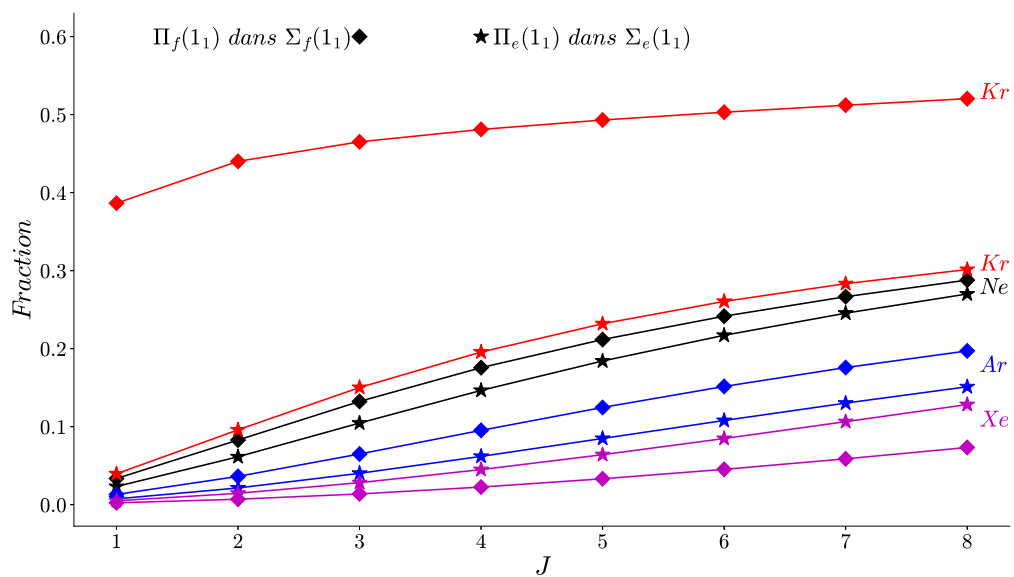


Figure 3.23 - Poids relatifs des états $\Pi_e(j=1,k=1)$ dans $\Sigma_e(j=1,k=1)$ et $\Pi_f(j=1,k=1)$ dans $\Sigma_f(j=1,k=1)$ à l'état fondamental pour les complexes $\text{NH}_3\text{-Ne}$, $\text{NH}_3\text{-Ar}$, $\text{NH}_3\text{-Kr}$ et $\text{NH}_3\text{-Xe}$.

Chapitre IV

Complexe de van der Waals H₂O-Kr

IV.1. Transitions para H ₂ O-Kr.....	124
IV.1.1. Transitions $\Pi_{e/f}(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$	125
IV.1.2. Transition ' $n=1, \Sigma_e(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$ '	127
IV.2. Transitions ortho H ₂ O-Kr.....	129
IV.2.1. Transition $\Pi_{e/f}(1_{10}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$	130
IV.2.2. Transitions $\Sigma_{e/f}(2_{12}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$ et $\Pi_{e/f}(2_{12}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$	131

La molécule d'eau est ubiquitaire car elle est impliquée dans de très nombreux processus physiques, chimiques, biologiques et atmosphériques (transfert radiatif). Un intérêt particulier est porté à l'eau en tant que solvant universel pour des molécules qu'elles soient apolaires, polaires ou ioniques. La rationalisation des phénomènes de solvatation est spécialement importante pour la compréhension de la dynamique des biomolécules dont l'interaction avec les molécules d'eau détermine les propriétés physico-chimiques et structurales[128]. Lors de cette interaction, les propriétés statiques et dynamiques de la molécule d'eau ainsi que du réseau de liaisons hydrogènes formé par l'association des molécules d'eau sont également modifiées. La compréhension globale des ces phénomènes nécessite l'étude approfondie des interactions intermoléculaires de la molécule d'eau. A cet effet, la spectroscopie infrarouge haute résolution en jet supersonique des complexes faiblement liés de l'eau apporte des informations précieuses et permet de caractériser la structure et la dynamique de l'eau complexée[129]. La détermination précise des paramètres spectroscopiques permet la construction de surfaces d'énergie potentielle multidimensionnelles du complexe capables de modéliser finement la dynamique interne de ces complexes et d'accéder à la compréhension du comportement de ces complexes à l'échelle moléculaire.

Parmi l'ensemble des complexes non covalents que la molécule d'eau peut former, les complexes binaires avec des gaz rares ne manquent pas d'intérêt. Les complexes H₂O-GR sont des systèmes modèles pour l'étude des interactions hydrophobes de l'eau notamment avec les biomolécules. Depuis plusieurs décennies, les complexes H₂O-GR (et leur isotopologues deutérés) ont été étudiés par spectroscopie haute résolution à l'état fondamental [46,48-55,130] et à l'état excité [56-68] et de nombreuses surfaces d'énergie potentielle (SEP) ont été construites [67,69-74].

Le complexe H₂O-Ar a été le complexe le plus étudié, aussi bien expérimentalement que théoriquement. Les premières mesures effectuées par spectroscopie laser dans l'infrarouge lointain [46,50] ont permis de caractériser la rovibration du complexe. Elles ont également permis de démontrer que le monomère d'eau se comporte comme un rotateur libre dans le complexe [46,47].

Voici maintenant quelques informations sur la notation des états rovibrationnels du complexe : la molécule d'eau est une toupie asymétrique caractérisée par les nombres quantiques j , k_a et k_c et un état est étiqueté par la notation $j_{k_a k_c}$. Les états du complexe sont caractérisés par le nombre quantique K , correspondant à la projection du moment angulaire du monomère j sur l'axe intermoléculaire et corrélient avec les états du monomère. Ils sont notés $K(j_{k_a k_c})$. Ces états sont étiquetés Σ , Π , Δ ,... pour des valeurs de $|K| = 0,1,2,\dots$ respectivement. Pour une valeur de j égale à 1, les états du monomère se dédoublent en deux états correspondant à des valeurs de K égales à 0 et 1 qui représentent des états Σ et Π , respectivement. Les états Π de parités e et f décrites par l'équation **I-32** sont dédoublés par l'interaction de Coriolis. La présence de deux atomes d'hydrogène équivalents dans la molécule d'eau définit deux fonctions d'onde de spin différentes. La fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange des atomes d'hydrogène, ce qui impose la symétrie de la fonction d'onde de spin en fonction du complexe. Ainsi pour un état antisymétrique, caractérisé par $(-1)^{k_a+k_c} = -1$ (k_a+k_c impair comme 1_{01}), la fonction d'onde de spin doit être symétrique (état ortho caractérisé par des spins parallèles). Dans le cas d'un état symétrique caractérisé par $(-1)^{k_a+k_c} = 1$ (k_a+k_c pair comme 0_{00}) la fonction d'onde de spin doit être antisymétrique (état para caractérisé par des spins antiparallèles). Finalement le nombre quantique caractérisant l'état vibrationnel du complexe de van der Waals est noté n . Les états excités avec un quanta sont notés $n=1, K(j_{k_a k_c})$.

De même que le complexe NH₃-GR, H₂O-GR est traité comme un système pseudo-diatomique décrit par l'équation I-57.

Les mesures dans le domaine micro-onde ont permis l'identification des états rotationnels peuplés en jet supersonique à basse température, soit les états para, $\Sigma(0_{00})$ et ortho, $\Sigma(1_{01})$ et $\Pi(1_{01})$ (séparés de 11.43 cm⁻¹) dans le cas du complexe H₂O-Ar [48] et pour les isotopologues Ar-D₂O et Ar-HDO[49]. Dans le domaine du lointain infrarouge (10 à 70 cm⁻¹) de nombreuses transitions ont été enregistrées [46,50-53] : les transitions para $\Sigma(1_{11}) \leftarrow \Sigma(0_{00})$, $\Pi(1_{11}) \leftarrow \Sigma(0_{00})$, $n=1, \Sigma(0_{00}) \leftarrow \Sigma(0_{00})$ et Les transitions ortho $\Pi(1_{01}) \leftarrow \Sigma(1_{01})$, $\Pi(1_{10}) \leftarrow \Sigma(1_{01})$, $n=1, \Sigma(1_{01}) \leftarrow \Sigma(1_{01})$, $n=1, \Pi(1_{10}) \leftarrow \Sigma(1_{01})$, $\Sigma(2_{12}) \leftarrow \Sigma(1_{01})$, $\Pi(2_{12}) \leftarrow \Sigma(1_{01})$, $\Sigma(1_{10}) \leftarrow \Pi(1_{01})$. Les analyses de ces transitions ont permis de mettre en évidence des couplages de Coriolis entre états tels que $\Delta K = 1$ (états Σ et Π) et issus du même état du rotateur libre $j_{k_a k_c}$ ainsi qu'un couplage angulaire-radial, ou de Fermi, entre états $K = 0$ (état Σ) issus de différents états du rotateur libre. Le couplage de Fermi est indépendant du nombre quantique rotationnel J . Il mélange les fonctions d'onde vibrationnelles des états fondamental et excité du complexe de van der Waals d'état rotationnel de même K et est modélisé par le paramètre de couplage α [51,64]. La détermination des paramètres spectroscopiques de couplage passe par la diagonalisation de la matrice suivante :

$$\begin{bmatrix} H_{\Sigma, n=1} & \alpha & 0 \\ \alpha & H_{\Sigma, n=0} & H_{cor} \\ 0 & H_{cor} & H_{\Pi, n=0} \end{bmatrix} \text{ ou } \begin{bmatrix} H_{\Pi, n=1} & \alpha & 0 \\ \alpha & H_{\Pi, n=0} & H_{cor} \\ 0 & H_{cor} & H_{\Sigma, n=0} \end{bmatrix} \quad \text{IV-1}$$

Où $H_{\Sigma, n=0}$, $H_{\Sigma, n=1}$, $H_{\Pi, n=0}$ et $H_{\Pi, n=1}$ sont les Hamiltoniens pseudo-diatomiques (I-57) des états $\Sigma, n=0$, $\Sigma, n=1$, $\Pi, n=0$ et $\Pi, n=1$. Les termes H_{cor} correspondent à l'élément de matrice de couplage de Coriolis exprimé par l'équation I-64 qui couplent les états $\Sigma, n=0$ et $\Pi, n=0$. Le terme α du couplage angulaire-radial couple soit les états $\Sigma, n=0$, $\Sigma, n=1$ (matrice à gauche) soit les états $\Pi, n=0$ et $\Pi, n=1$ (matrice à droite). Ces couplages ont plusieurs conséquences sur les états impliqués [44]. D'abord le couplage de Fermi (des états $\Sigma, n=0$, $\Sigma, n=1$) provoque la répulsion des états couplés. Dans le cas de NH₃-Ar [44] à l'état fondamental des états couplés perturbés sont séparés d'environ 8 cm⁻¹ contre 3 cm⁻¹ lorsqu'il sont déperturbés. D'un point de vue structurel, ce mélange aboutit à l'élongation de la liaison de van der Waals dans l'état $\Sigma, n=0$. La superposition des couplages de Coriolis entre les états $\Sigma, n=0$ et $\Pi, n=0$ et des couplages angulaire-radial entre les états $\Sigma, n=0$ et $\Sigma, n=1$ entraîne la perturbation de l'état $\Pi_{e/f}, n=0$ et affecte le dédoublement des états de parité e/f . Une dernière conséquence est l'augmentation de l'intensité des états vibrationnellement excités $n = 1$ du complexe par couplage de Fermi avec des états $n = 0$.

Le complexe a été également très étudié dans la région du mode ν_2 (pliage HOH) et plusieurs transitions ont été observées [59,61]. La première étude [59] a permis d'identifier 3 transitions para et 4 transitions ortho entre 1595 et 1640 cm⁻¹. Ces transitions impliquent 2 états excités ortho $\Sigma(1_{10})$ et $\Pi(1_{10})$ et 3 états para $\Sigma(1_{10})$, $\Pi(1_{10})$ et $n=1, \Sigma(0_{00})$. Dans le cas des états para, un couplage de Coriolis a été mis en évidence, décrit par l'équation I-63. Dans le cas des transitions ortho, le modèle de l'équation I-63 n'est pas prédictif à cause de l'existence d'un couplage angulaire-radial entre les états $\Sigma(1_{11})$ et $\Sigma(0_{00})$.

Une étude plus récente a permis [61] l'observation de 9 bandes supplémentaires dont 5 attribuées sans ambiguïté. Concernant les états ortho, les états $n=1, \Sigma(1_{01})$, $n=1, \Pi(1_{01})$, $\Sigma(2_{12})$,

$\Pi(2_{12})$, $n=1, \Sigma(2_{12})$, $n=1, \Pi(2_{12})$ ont été identifiés. Une transition observée autour de 1662 cm^{-1} a été attribuée à une transition para impliquant l'état excité noté ' $n=1, \Sigma(1_{11})$ '. Il est à noter que les états ortho $\Sigma(2_{12})$, $\Pi(2_{12})$ d'une part et les états ortho $n=1, \Sigma(1_{01})$, $n=1, \Pi(1_{01})$ d'autre part ont été ajustés avec l'Hamiltonien **I-63**, sans que l'introduction du couplage de Fermi ne soit nécessaire.

Expérimentalement, l'observation des transitions du complexe de van der Waals de l'eau (et isotopologues deutérés) impliquant le Krypton est plus délicate à cause de la présence de 4 isotopes avec une abondance naturelle supérieure à 10 % (^{82}Kr : 11.6%, ^{83}Kr : 11.5 %, ^{84}Kr : 57%, ^{86}Kr : 17.3 %). Expérimentalement, les mesures réalisées avec SPIRALES montrent une intensité plus élevée de 30 % pour les transitions du complexe $\text{H}_2\text{O-Ar}$ par rapport à $\text{H}_2\text{O-Kr}$, alors que le complexe $\text{H}_2\text{O-Kr}$ se forme plus facilement grâce à une énergie de liaison de 169.98 cm^{-1} [72] contre 141.8 cm^{-1} pour $\text{H}_2\text{O-Ar}$ [131]. La détermination des surfaces d'énergie potentielle pour les complexes $\text{H}_2\text{O-Ar}$ et $\text{H}_2\text{O-Kr}$ ont également montré que le complexe $\text{H}_2\text{O-Kr}$ est plus rigide. En effet les SEP des complexes $\text{H}_2\text{O-Kr}$ présentent deux barrières à la rotation dans le plan de la molécule d'eau pour l'angle θ égal à 0° et 180° où θ est l'angle d'Euler dans le repère (R, θ, ϕ) . Dans le cas du complexe $\text{H}_2\text{O-Ar}$ [131], les deux barrières sont égales à 20.5 et 26.4 cm^{-1} et s'élèvent à 24.3 et 30.7 cm^{-1} dans le cas du complexe $\text{H}_2\text{O-Kr}$ [72]. Ces barrières énergétiques élevées sont à l'origine d'un couplage angulaire-radial plus important.

Les états fondamentaux para $\Sigma(0_{00})$ et ortho $\Sigma(1_{01})$ du complexe $\text{H}_2\text{O-Kr}$ et de ses isotopologues ont été caractérisés par spectroscopie micro-onde [54]. La constante de force k_s de la liaison du complexe $\text{H}_2\text{O-Kr}$ montre également une plus grande rigidité de la coordonnée radiale: k_s est égal à $0.0106 \text{ m dyn} \cdot \text{Å}^{-1}$ pour l'état $\Sigma(0_{00})$ avec une distance Kr-O de 3.82 Å contre $0.00902 \text{ m dyn} \cdot \text{Å}^{-1}$ pour $\text{H}_2\text{O-Ar}$ avec une distance Ar-O de 3.63 Å . Une étude dans le domaine de la première harmonique de l'élongation OH [65] (2OH) réalisée en jet supersonique à une température rotationnelle relativement élevée (18K) a permis l'identification des états fondamentaux ortho $\Pi(1_{01})$ et $\Pi(1_{10})$ respectivement situés 12.192 et 21.549 cm^{-1} plus hauts que l'état $\Sigma(1_{01})$. Les auteurs ont également mis en évidence un couplage de Coriolis entre les états fondamentaux $\Sigma(1_{01})$ et $\Pi(1_{01})$ (déjà identifiés pour $\text{H}_2\text{O-Ar}$) et extrait la constante de couplage β , déterminée à 3287.82 MHz . Cette valeur s'écarte nettement de la valeur idéale pour un état du complexe corrélé avec un état $j = 1$ du monomère et qui devrait correspondre à $2B$ (4688 MHz) où B est la constante rotationnelle de l'état $\Pi(1_{01})$. Cet écart au comportement idéal peut s'expliquer soit (i) parce que les états du monomère j_{kakc} sont considérablement mélangés et donc que le nombre quantique j n'est plus un bon nombre quantique soit (ii) parce qu'il existe un couplage avec un autre état non observé [68]. Il est à noter que ce même couplage dans le cas du complexe $\text{H}_2\text{O-Ar}$ vérifie approximativement la condition $\beta = 2B$ [61,74].

Bien que l'analyse des états fondamentaux mette en évidence une différence d'amplitude de couplage entre les complexes $\text{H}_2\text{O-Ar}$ et $\text{H}_2\text{O-Kr}$, elle montre également une forte similarité des écarts énergétiques à l'état fondamental. Par exemple, l'écart entre les états $\Sigma(1_{01})$ et $\Pi(1_{01})$ est de 11.428 et 12.192 cm^{-1} , celui entre les états $\Sigma(1_{01})$ et $\Pi(1_{10})$ est de 21.162 et 21.549 cm^{-1} , pour les complexes $\text{H}_2\text{O-Ar}$ et $\text{H}_2\text{O-Kr}$ respectivement. Les complexes $\text{D}_2\text{O-Ar}$ et $\text{D}_2\text{O-Kr}$ suivent la même tendance dans les états fondamentaux et excité [63]. A l'état vibrationnel excité, il existe une forte similarité du diagramme d'énergie des états rovibrationnels. Les états Para $\Pi(1_{10})$ de la vibration ν_2 observés pour les deux complexes sont à 1192.6911 et $1193.3164 \text{ cm}^{-1}$ pour $\text{D}_2\text{O-Ar}$ et $\text{D}_2\text{O-Kr}$

respectivement. L'écart en énergie entre les états ortho $\Sigma(1_{11})$ et $\Pi(1_{11})$ est de 1.71 et de 1.48 cm^{-1} , pour $\text{D}_2\text{O-Ar}$ et $\text{D}_2\text{O-Kr}$ respectivement et les énergies de transition sont d'environ 1199 cm^{-1} . Il est à noter que le rapport entre la constante de couplage β entre les états $\Sigma(1_{11})$ et $\Pi(1_{11})$ et la grandeur $2B$ est d'environ 64% pour les 2 complexes.

A la lumière de toutes les similarités entre les diagrammes énergétiques et les couplages au sein des complexes $\text{D}_2\text{O-Ar}$ et $\text{D}_2\text{O-Kr}$ à l'état excité et des complexes $\text{H}_2\text{O-Ar}$ et $\text{H}_2\text{O-Kr}$ à l'état fondamental, il est raisonnable de supposer que ces similarités peuvent être transposées à l'état excité entre les complexes $\text{H}_2\text{O-Ar}$ et $\text{H}_2\text{O-Kr}$. Cette hypothèse permet d'attribuer les transitions observées pour le complexe $\text{H}_2\text{O-Kr}$ par analogie avec les transitions du complexe $\text{H}_2\text{O-Ar}$ [59,61]. Dans le cadre de ces travaux de thèse une étude du complexe $\text{H}_2\text{O-Kr}$ à l'aide du montage SPIRALES a été menée dans la région du mode ν_2 entre 1620 et 1660 cm^{-1} . Parmi les 5 bandes observées, les 2 transitions $\Pi_{e/f}(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$ et ' $n=1, \Sigma_e(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$ ' sont des bandes para et les 3 transitions $\Pi_{e/f}(1_{10}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$, $\Sigma_e(2_{12}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$ et $\Pi_{e/f}(2_{12}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$ sont des bandes ortho. Toutes les bandes observées ont été attribuées par analogie avec les transitions du complexe $\text{H}_2\text{O-Ar}$. Ces attributions sont validées par le très faible écart ($< 1 \text{ cm}^{-1}$) entre les centres de bandes des transitions observées pour les deux complexes.

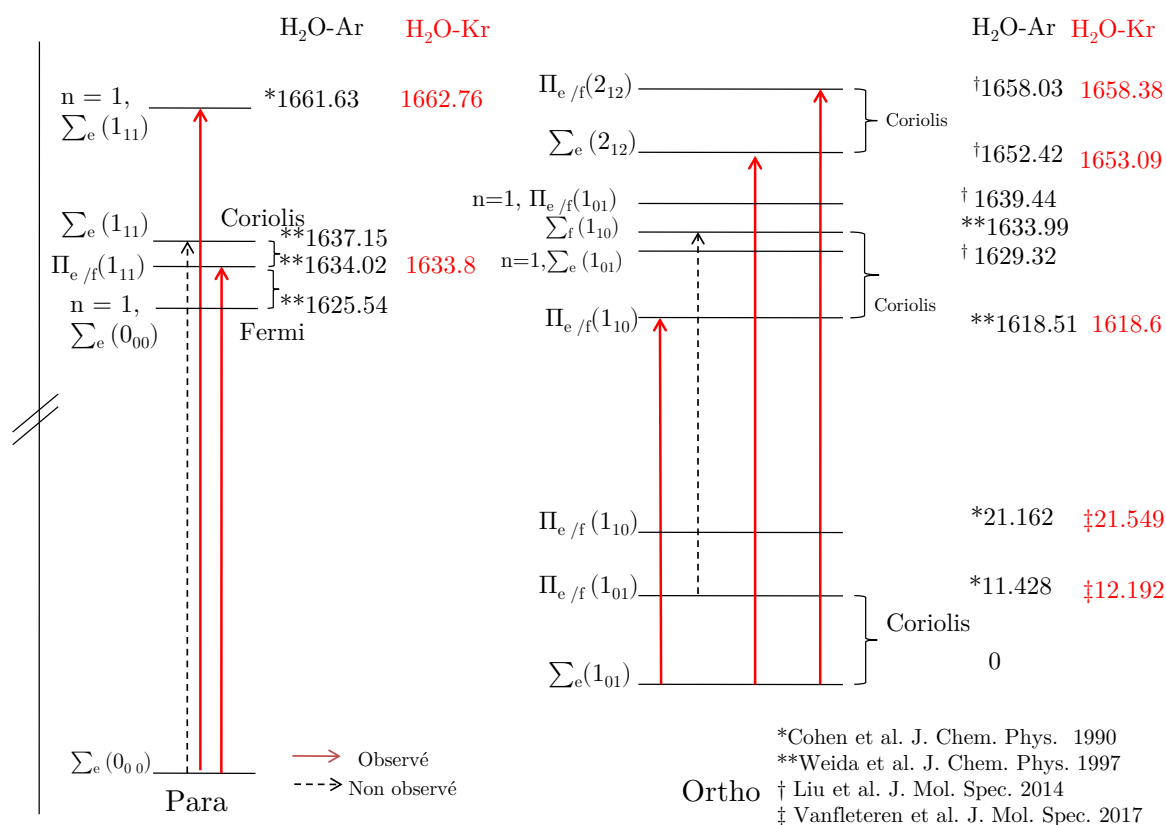


Figure 4. 1 - Diagramme des états rotationnels para et ortho pour les niveaux vibrationnels $\nu_2 = 0$ et $\nu_2 = 1$ des complexes $\text{H}_2\text{O-Ar}$ et $\text{H}_2\text{O-Kr}$. Les transitions observées à l'aide du montage SPIRALES sont représentées par les flèches rouges. Les flèches en pointillés représentent les transitions non observées dont l'état excité est couplé aux états observés expérimentalement. Les énergies (cm^{-1}) sont données relativement au niveau de référence à l'état fondamental. L'état fondamental de référence est l'état le plus bas en énergie, soit l'état vibrationnel fondamental $\Sigma_e(0_{00})$ pour les états para et $\Sigma_e(1_{01})$ pour les états ortho. Les énergies reportées (en noir pour $\text{H}_2\text{O-Ar}$ et rouge pour $\text{H}_2\text{O-Kr}$) correspondent aux centres de bandes des transitions observées expérimentalement. Les accolades entre états montrent les couplages qui existent entre les états rovibrationnels (Coriolis ou Fermi).

La Figure 4. 1 représente le diagramme d'énergie des états rovibrationnels pour les complexes H₂O-Ar et H₂O-Kr. Les transitions observées dans le cadre de ces travaux sont représentées par des flèches rouges. Toutes les transitions attribuées avec certitude impliquent des états excités couplés (accollades). Les transitions ortho $\Pi(2_{12})\leftarrow\Sigma(1_{01})$ et $\Sigma(2_{12})\leftarrow\Sigma(1_{01})$ sont les seules transitions dont les états excités couplés ont été observés. Les mesures ont été réalisées avec un mélange gazeux composé de 1.5 bar Kr/10.5 bar Ne et à pression de vapeur d'eau à température ambiante (24 Torr) avec la fente multicanaux. Le parcours de la source laser est réalisé sous caisson à atmosphère contrôlée (azote sec). L'analyse des spectres montre que la température rotationnelle peut être estimée à 5.5(1.0) K. La Table4. 1 rassemble les fréquences des raies rovibrationnelles pour les 5 transitions observées.

Transition	$\Pi_{e/f}(1_{10})\leftarrow\Sigma_e(1_{01})$	$\Pi_{e/f}(1_{11})\leftarrow\Sigma_e(0_{00})$	$\Sigma_e(2_{12})\leftarrow\Sigma_e(1_{01})$	$\Pi_{e/f}(2_{12})\leftarrow\Sigma_e(1_{01})$	'n=1, $\Sigma_e(1_{11})\leftarrow\Sigma_e(0_{00})$ '
P(2)	1617.8628	1633.4317	-	-	1662.5976
P(3)	1617.7198	1633.2617	-	1657.9301	1662.4338
P(4)	1617.5823	1633.0857	-	1657.7899	1662.2665
P(5)	1617.4505	1632.9034	1652.0798	1657.6501	1662.0953
P(6)	1617.325	1632.7149	1651.8128	1657.5117	1661.9212
P(7)	1617.2057	1632.5193	1651.5292	1657.3706	1661.7445
P(8)	1617.0923	1632.3176	1651.2293	1657.2230	1661.5673
P(9)	1616.9852	-	1650.9140	1657.0682	1661.3888
P(10)	1616.8844	-	1650.5852	1656.9010	1661.2110
P(11)	1616.7905	-	1650.2451	-	1661.0343
P(12)	-	-	1649.8944	-	-
Q(1)	1618.1712	-	-	1658.3759	-
Q(2)	1618.1779	-	-	1658.3710	-
Q(3)	1618.1881	1633.7598	-	1658.3629	-
Q(4)	1618.2016	1633.7624	-	1658.3530	-
Q(5)	1618.2189	1633.7653	-	1658.3400	-
Q(6)	1618.2394	1633.7684	-	1658.3248	-
Q(7)	1618.2634	1633.772	-	1658.3069	-
Q(8)	1618.291	1633.7762	-	1658.2866	-
Q(9)	1618.322	1633.7806	-	1658.2645	-
Q(10)	1618.3566	1633.7854	-	1658.2397	-
Q(11)	1618.395	1633.7909	-	1658.2126	-
Q(12)	-	-	-	1658.1831	-
Q(13)	-	-	-	1658.1519	-
Q(14)	-	-	-	1658.1181	-
Q(15)	-	-	-	1658.0812	-
R(0)	1618.3289	1633.9071	-	1658.5403	-
R(1)	1618.496	1634.0527	-	1658.7058	-
R(2)	1618.6694	1634.1929	1653.4123	1658.8758	1663.2110
R(3)	1618.848	1634.3268	1653.4752	1659.0468	1663.3527
R(4)	1619.0321	1634.4535	1653.5188	1659.2187	1663.4922
R(5)	1619.2228	1634.5735	1653.5448	1659.3869	1663.6277
R(6)	1619.418	1634.6867	1653.5538	1659.5491	1663.7606
R(7)	1619.6205	1634.7924	1653.5475	1659.7028	1663.8958
R(8)	1619.828	1634.8907	1653.5276	1659.8445	-
R(9)	1620.0413	1634.9805	1653.4949	1659.9711	-
R(10)	1620.2597	1635.0632	1653.4502	1660.0809	-
R(11)	1620.4845	1635.1365	1653.4123	1660.1698	-
R(12)	-	-	-	1660.2379	-

Table4. 1 - Liste des fréquences de transitions des bandes para $\Pi_{e/f}(1_{11})\leftarrow\Sigma_e(0_{00})$ et n=1, $\Sigma_e(1_{11})\leftarrow\Sigma_e(0_{00})$, et ortho $\Pi_{e/f}(1_{11})\leftarrow\Sigma_e(0_{00})$, $\Sigma_e(1_{10})\leftarrow\Sigma_e(1_{01})$ et $\Pi_{e/f}(1_{10})\leftarrow\Sigma_e(1_{01})$ pour le complexe H₂O-Kr.

Le but de ce chapitre est de présenter les analyses rovibrationnelles réalisées sur le complexe H₂O-Kr dans la région du mode ν_2 de H₂O. Les paramètres spectroscopiques sont obtenus à l'aide du modèle I-57. Dans le cas des états $\Pi_{e/f}$, un jeu de paramètres spectroscopiques est extrait pour chaque parité e et f . Les grandeurs $(B'_e + B'_f)/2$, $(B'_f - B'_e)/2$, $(D'_{f+} + D'_{e-})/2$ et $(D'_{f-} - D'_{e+})/2$ sont également calculées. Les grandeurs $(B'_e + B'_f)/2$ et $(D'_{f+} + D'_{e-})/2$ correspondent aux constantes rotationnelles et de distorsion moyennes. Les quantités $(B'_f - B'_e)/2$ et $(D'_{f-} - D'_{e+})/2$ correspondent aux constantes $q/2$ et $q_D/2$ du modèle I-60.

IV.1. Transitions para H₂O-Kr

Les transitions para observées sont situées dans les régions 1632.3-1635.2 cm⁻¹ et 1661.0-1663.9 cm⁻¹. La Table 4.2 rassemble les paramètres spectroscopiques des transitions $\Pi_{e/f}(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$ et ' $n=1, \Sigma_e(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$ ' extraits à partir des simulations des contours rovibrationnels dans l'approximation pseudo-diatomique avec l'équation I-57. La transition $\Pi_{e/f}(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$ a été analysée en séparant l'état Π_e perturbé correspondant à l'état final des branches P et R et l'état Π_f non perturbé correspondant à l'état final de la branche Q.

Fondamental		
$\Sigma_e(0_{00})$ [54]		
B'' (MHz)	2373.1900	
D'' (MHz)	0.04899	
Excité		
	$\Pi_{e/f}(1_{11})$	$n=1, \Sigma_e(1_{11})$
$\nu_{0,e}$ (cm ⁻¹)	1633.7548(2)	1662.755(2)
$\nu_{0,f}$ (cm ⁻¹)	1633.7560(2)	-
B'_e (MHz)	2283.505(344)	2310.9(5.5)
B'_f (MHz)	2383.086(398)	-
D'_e (MHz)	0.113(6)	-0.0797(0.125)
D'_f (MHz)	0.0774	-
$H'_e(10^6)$ (MHz)	98(26)	274(77)
$H'_f(10^6)$ (MHz)	102(30)	-
# raies (e)	19	17
# raies (f)	9	-
RMS(MHz) (e)	8.1	82.6
RMS(MHz) (f)	2.7	-
$(B'_e + B'_f)/2$ (MHz)	2333.30	-
$(B'_f - B'_e)/2$ (MHz)	49.79	-
$(D'_{f+} + D'_{e-})/2$ (MHz)	0.0952	-
$(D'_{f-} - D'_{e+})/2$ (MHz)	-0.017	-

Table 4.2 - Table des constantes spectroscopiques pour les transitions $\nu_2=1 \leftarrow 0$ para $\Pi_{e/f}(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$ et $n=1, \Sigma_e(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$ du complexe H₂O-Kr. Les constantes spectroscopiques des états fondamentaux ont été déterminées par des études micro-ondes [54].

IV.1.1. Transitions $\Pi_{e/f}(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$

La première transition, $\Pi_{e/f}(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$, implique un état excité $\Pi_{e/f}(1_{10})$ couplé avec un état $\Sigma(1_{10})$ plus haut en énergie (3.04 cm^{-1} dans le cas de $\text{H}_2\text{O-Ar}$ [59]). L'état $\Pi_{e/f}(1_{10})$ est donc dédoublé. Dans la présente étude, la transition $\Sigma(1_{10}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$ n'a pas été observée. Il est donc impossible d'extraire la constante β de couplage de Coriolis. Il est cependant possible de mesurer les effets d'un tel couplage. En effet, les composantes e et f de l'état $\Pi_{e/f}(1_{10})$ couplé à l'état $\Sigma(1_{10})$ seront caractérisées par des constantes spectroscopiques différentes. De plus, le centre de bande de l'état perturbé (e ou f) va être repoussé par l'état $\Sigma(1_{10})$ ce qui permet d'en déterminer la position relative. La Figure 4. 2 montre le spectre de la transition $\Pi_{e/f}(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$.

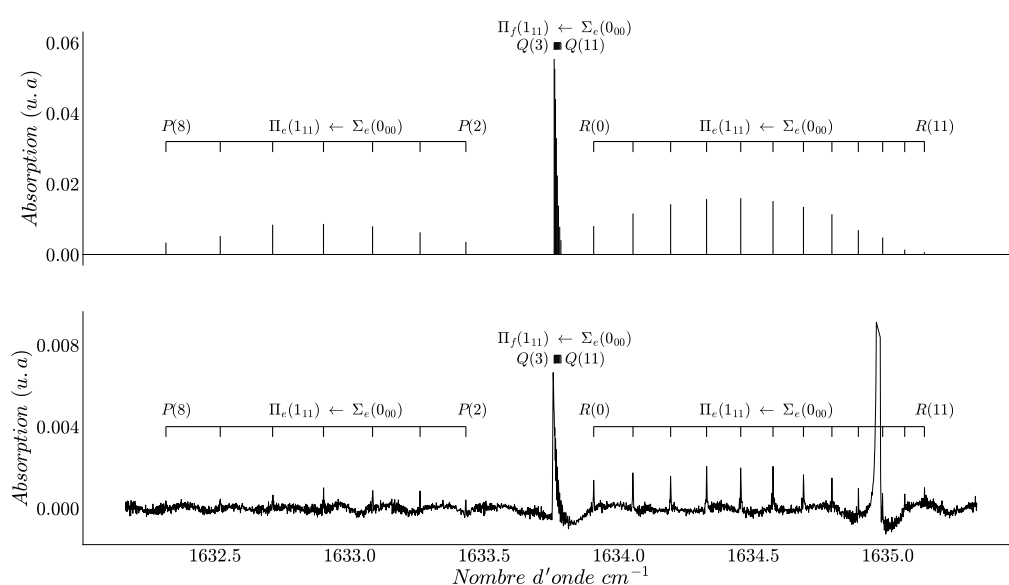


Figure 4. 2 – Spectre infrarouge en jet supersonique de la transition para $\Pi_{e/f}(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$ du complexe $\text{H}_2\text{O-Kr}$ (En bas) comparé au spectre simulé de la même transition, calculé à une température rotationnelle de 5.5 K (en haut). L'état final de la branche Q est Π_f (parité opposée à Σ_e) tandis que les branches P et R ont pour état final Π_e (même parité que Σ_e).

Le couplage de Coriolis est mis en évidence par la diminution et l'augmentation de l'écart entre transitions dans les branches R et P (parité e), respectivement. L'état perturbé par le couplage est donc l'état $\Pi_e(1_{11})$. La branche Q (parité f) montre un très fort resserrement qui s'explique par les valeurs très proches des constantes rotationnelles de l'état excité $\Pi_f(1_{11})$ ($B'_f = 2383.086 \text{ MHz}$) et de l'état fondamental ($B'' = 2373.190 \text{ MHz}$). La Figure 4.3 montre une vue élargie de la branche Q de la transition $\Pi_{e/f}(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$.

Le centre de bande de l'état de parité f est très légèrement au-dessus (0.0012 cm^{-1}) de l'énergie de l'état e . De plus la constante rotationnelle de l'état e est plus faible de 99.58 MHz par rapport à celle de l'état f . Cela se traduit par une plus faible progression des niveaux rotationnels de l'état e . Une énergie plus basse pour l'état $\Pi_e(1_{11})$ ainsi qu'une progression rotationnelle plus resserrée par rapport à l'état Π_e montrent que l'état couplé $\Sigma_e(1_{11})$ est plus haut en énergie que $\Pi_{e/f}(1_{11})$.

Le positionnement relatif de l'état $\Sigma_e(1_{11})$ est similaire pour le complexe H₂O-Ar [59] avec des constantes rotationnelles égales à 2997.706 MHz (très proche de celle de l'état fondamental, 2988.22 MHz) et 2763.885 MHz pour les états $\Pi_f(1_{11})$ et $\Pi_e(1_{11})$ respectivement. Le rapport B'_e/B'_f des constantes rotationnelles des états Π_e et Π_f est égal à 92% et 95% pour les complexes H₂O-Ar et H₂O-Kr, respectivement. Ces grandeurs montrent que l'amplitude des couplages avec l'état $\Sigma(1_{10})$ est assez similaire pour les deux complexes.

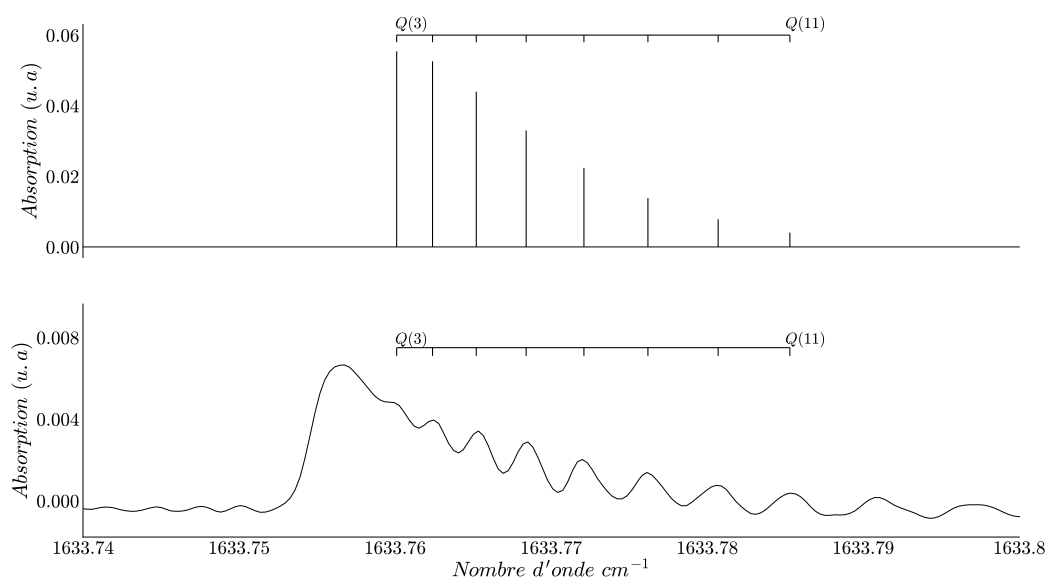


Figure 4.3 - Zoom de la branche Q du spectre de la transition $\Pi_{e/f}(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$ du complexe H₂O-Kr. En haut : spectre simulé (PGopher). L'état final de la branche Q est Π_f (parité opposée à Σ_e).

L'analyse du complexe H₂O-Ar [59] pour cette transition a mis en évidence un couplage de Coriolis entre les états $\Pi_{e/f}(1_{11})$ et $\Sigma_e(1_{11})$ ainsi qu'un couplage de Fermi entre les états $\Sigma_e(1_{11})$ et $n=1, \Sigma_e(0_{00})$. Dans un premier temps seul le couplage de Coriolis entre les états $\Pi_{e/f}(1_{11})$ et $\Sigma_e(1_{11})$ a été pris en compte (suivant le modèle **I-63**) pour l'analyse des transitions observées du complexe H₂O-Ar. Ce modèle permet de reproduire les observations avec une précision satisfaisante. Cependant la valeur ajustée de la grandeur β est égale à 78% de $2B'$ (valeur attendue théoriquement). Ceci suggère que le modèle utilisé est insuffisant et qu'il existe un couplage supplémentaire avec l'état excité Σ , état final de la transition observée expérimentalement à 1625.54 cm^{-1} . Pour prendre en compte cette perturbation, un couplage de Fermi entre les deux états Σ a été considéré et l'ajustement des constantes spectroscopiques a été réalisé à l'aide de l'équation IV-1. Ce couplage de Fermi entraîne une forte perturbation des états $\Sigma_e(1_{11})$ et $n=1, \Sigma_e(0_{00})$, qui sont mélangés à hauteur de 23% (de l'état perturbateur dans l'état majoritaire). Il en résulte une forte répulsion entre ces états : la comparaison des énergies perturbées, égales à 1625.54 et 1637.15 cm^{-1} pour les états $n=1, \Sigma_e(0_{00})$ et $\Sigma_e(1_{11})$ avec les énergies déperturbées égales à 1628.72 et 1633.99 cm^{-1} ($\Sigma_e(1_{11})$ passe en dessous de l'état $\Pi_{e/f}(1_{11})$ à 1634.12 cm^{-1}) souligne la force de ce couplage.

Bien que les transitions $n=1, \Sigma_e(0_{00})$ et $\Sigma_e(1_{11})$ n'ont pas été observées dans la présente étude du complexe H₂O-Kr, nous pouvons cependant conclure que les couplages sont du même ordre de

grandeur que pour le complexe H₂O-Ar en nous basant sur le fait que pour les deux complexes, il a été mis en évidence que l'état $\Sigma_e(1_{11})$ de H₂O-Kr est plus haut en énergie que l'état $\Pi_{e/f}(1_{11})$.

IV.1.2. Transition ' $n=1, \Sigma_e(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$ '

Une bande observée à environ 1662 cm⁻¹ dans le spectre du mode ν_2 du complexe H₂O-Ar a été attribuée à une transition para avec un état final étiqueté ' $n=1, \Sigma_e(1_{11})$ '. La Figure 4. 4 montre un spectre similaire pour le complexe H₂O-Kr dans la région 1660.5-1664.5 cm⁻¹.

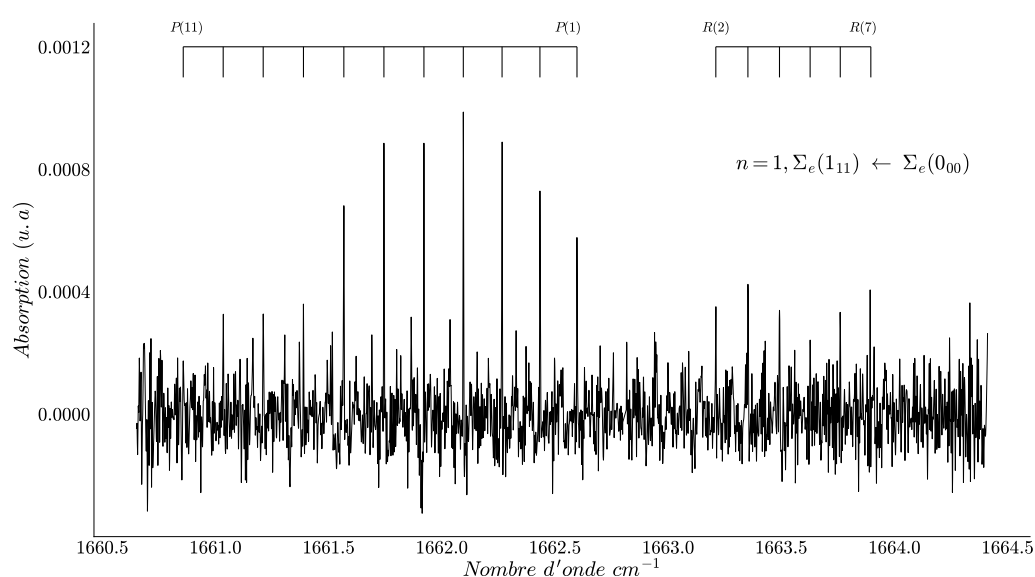


Figure4. 4 - Spectre infrarouge en jet supersonique de la transition para ' $n=1, \Sigma_e(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$ ' Du complexe H₂O-Kr dans le région 1660.5-1664.5 cm⁻¹.

L'utilisation du modèle I-57 pour analyser cette transition conduit à une forte erreur rms comme montré dans la Table 4.2. Sur la figure 4.5, on constate que l'amplitude de cette erreur varie différemment selon les branches P et R. Enfin la valeur négative de la constante de distorsion suggère la présence d'un couplage important. Pour réduire l'erreur rms, un ajustement séparé des branches P et R a été réalisé.

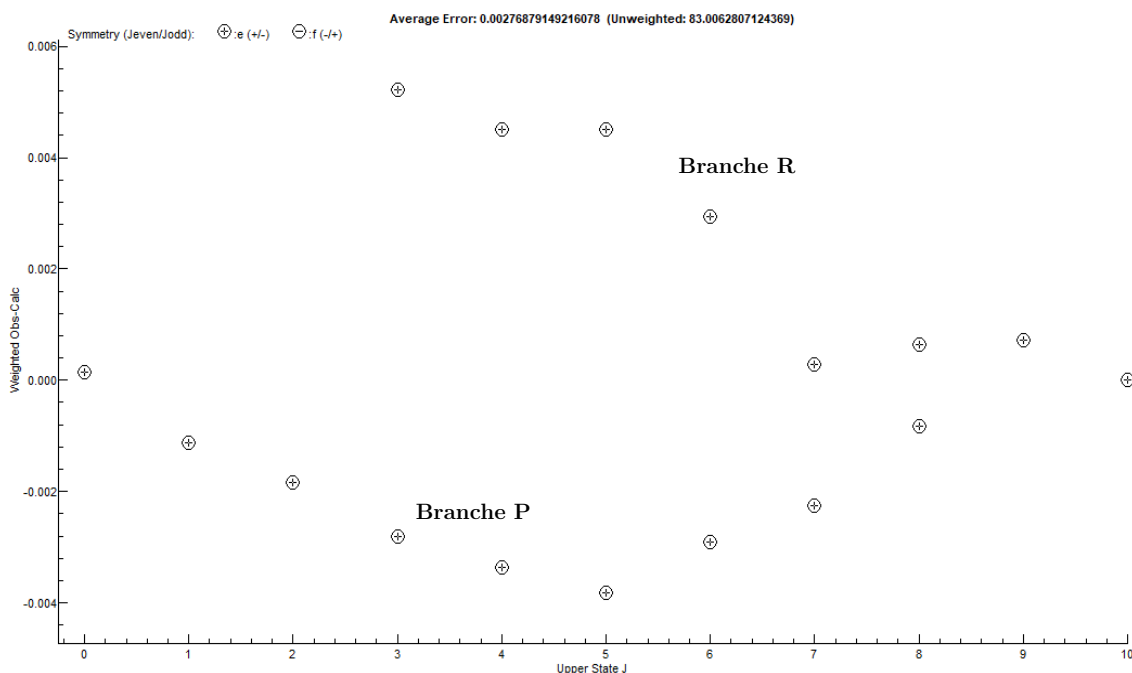


Figure4. 5 – Erreur rms de l’ajustement de la transition ‘ $n=1, \Sigma_e(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$ ’ en fonction du nombre quantique rotationnel J de l’état excité de la transition.

	$n=1, \Sigma_e(1_{11}), P$	$n=1, \Sigma_e(1_{11}), R$
ν_0 (cm^{-1})	1662.7554(2)	1662.7448(123)
B'	2307.200(1.01)	2308.829(7.16)
D'	-0.148(9)	-0.99(77)
# raies	11	5
RMS	29.0	30.5

Table4. 3 - Table des constantes spectroscopiques des branches R et P de la transition para $\nu_2=1 \leftarrow 0$ ‘ $n=1, \Sigma_e(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$ ’ pour le complexe $\text{H}_2\text{O-Kr}$.

La Table4. 3 rassemble les paramètres spectroscopiques des branches P et R. Les constantes rotationnelles des branches R et P sont légèrement différentes (1.6 MHz). La constante de distorsion des branches R et P sont également négatives. Une autre possibilité est une mauvaise attribution des transitions. Dans le cas de la transition $\Pi_{e/f}(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$ attribuée sans ambiguïté la combinaison différence R(3) – P(5) caractérisant l’état fondamental $\Sigma_e(0_{00})$ est égale à 1.42 cm^{-1} . Dans le cas de la transition ‘ $n=1, \Sigma_e(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$ ’, la combinaison différence R(3) – P(5) est égale à 1.26 cm^{-1} . Plus généralement, aucune combinaison différence des raies attribuées à la bande ‘ $n=1, \Sigma_e(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$ ’ ne correspond à l’écart de 1.42 cm^{-1} mesuré entre les raies R(3) et P(5) pour l’état $\Sigma_e(0_{00})$, ni à celle de l’état ortho $\Sigma_e(1_{01})$ fondamental mesuré à 1.396 cm^{-1} .

Deux hypothèses peuvent être invoquées pour expliquer ces observations :

- soit il s’agit d’un autre état que l’état fondamental de la transition. Cependant compte tenu de la basse température rotationnelle mesurée expérimentalement (5.5K), il n’est pas sûr que la température vibrationnelle du jet soit suffisamment élevée pour qu’un autre état para soit accessible

à part l'état $\Pi_{e/f}(1_{01})$, situé 12 cm^{-1} plus haut en énergie. De plus, la bande observée a le contour caractéristique d'une transition $\Sigma \leftarrow \Sigma$.

- soit les branches attribuées P et R correspondent en fait à deux branches R (1660.5 à 1662.5 cm^{-1}) et P (1663.0 à 1664.5 cm^{-1}). Cette hypothèse est soutenue par une différence importante entre les constantes rotationnelles des deux branches. Pour vérifier cette dernière hypothèse il serait nécessaire de faire des mesures dans une gamme plus élargie que celle qui a été étudiée.

IV.2. Transitions ortho H₂O-Kr

Les transitions ortho observées du complexe H₂O-Ar dans la région du mode ν_2 ont toutes été attribuées sans ambiguïté, guidées par les études réalisées dans l'infrarouge lointain [74]. Des couplages de Coriolis ont également été mis en évidence par l'utilisation du modèle I-60. Les paramètres spectroscopiques (obtenus avec le modèle I-57) des trois transitions observées du complexe H₂O-Kr sont rassemblés dans la Table 4.4.

Fondamental			
$\Sigma_e(1_{01})$ [54]			
B'' (MHz)	2327.7364		
D'' (MHz)	0.03538		
Excité			
	$\Pi_{e/f}(1_{10})$	$\Sigma_e(2_{12})$	$\Pi_{e/f}(2_{12})$
$\nu_{0,e}$ (cm ⁻¹)	1618.16791(15)	1653.0870(9)	1658.3797(3)
$\nu_{0,f}$ (cm ⁻¹)	1618.16770(7)	-	1658.3786(1)
B'_e (MHz)	2416.348(306)	1969.590(1.5)	2412.062(472)
B'_f (MHz)	2379.375(152)	-	2288.62(17)
D'_e (MHz)	0.028(5)	-0.50(2)	0.787(6)
D'_f (MHz)	0.0306(30)	-	0.021(2)
H_e' (10 ⁶) (MHz)	-20(22)	-941(100)	839(25)
H_f' (10 ⁶) (MHz)	2.6(1.4)	-	-23(5)
# raies (e)	22	17	21
# raies (f)	11	-	15
RMS(MHz) (e)	7.4	14.9	12.4
RMS(MHz) (f)	1.9	-	5.0
$(B'_e + B'_f)/2$	2397.86	-	2350.34
$(B'_f - B'_e)/2$	-18.48	-	-61.72
$(D'_f + D'_e)/2$	0.0293	-	0.404
$(D'_f - D'_e)/2$	0.0026	-	0.383

Table 4.4 - Table des constantes spectroscopiques pour les transitions ortho $\nu_2=1 \leftarrow 0 \Pi_{e/f}(1_{10}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$, $\Sigma_{e/f}(2_{12}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$, $\Pi_{e/f}(2_{12}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$ du complexe H₂O-Kr. Les constantes spectroscopiques de l'état fondamental ont été déterminées par des études micro-ondes[54].

IV.2.1. Transition $\Pi_{e/f}(1_{10}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$

Les études infrarouge du complexe H₂O-Ar avaient permis d'identifier 3 bandes supplémentaires par rapport à l'étude du complexe H₂O-Kr présentée dans cette thèse. La transition $\Sigma(1_{10}) \leftarrow \Pi_{e/f}(1_{01})$ [59] observée dans la région 1620.9 et 1623.5 cm⁻¹ implique un état excité centré à 1633.99 cm⁻¹. L'analyse des bandes $\Sigma(1_{10}) \leftarrow \Pi_{e/f}(1_{01})$ et $\Pi_{e/f}(1_{10}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$ a démontré l'existence d'un couplage de Coriolis entre les états excités $\Pi_{e/f}(1_{01})$ et $\Sigma_e(1_{01})$. La constante de couplage β s'élève à 5666.08 MHz, ce qui représente 93.5% de $2B'$ [59] (de l'état $\Pi_{e/f}(1_{01})$). Cette contribution proche de la valeur théorique indique que les couplages additionnels impliquant ces états sont assez faibles.

Deux autres transitions du complexe H₂O-Ar $n=1, \Sigma_e(1_{01}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$ et $n=1, \Pi_e(1_{01}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$ ont été observées [61] à environ 1629 cm⁻¹ et 1639 cm⁻¹, respectivement. L'analyse de ces transitions a également révélé l'existence d'un couplage de Coriolis entre ces deux états. La constante de couplage β s'élève à 4985 MHz ce qui représente 92.4% de $2B'$ [61] (de l'état $n=1, \Pi_e(1_{01})$) ce qui est du même ordre de grandeur que dans le cas de la transition $\Pi_{e/f}(1_{10}) \leftarrow \Sigma(1_{01})$. La possibilité d'un faible couplage de Fermi entre l'état $\Sigma(1_{10})$ et l'état $n=1, \Sigma_e(1_{01})$ est étayée par deux valeurs de paramètres inhabituelles (i) une constante de distorsion négative de l'état $n=1, \Sigma_e(1_{01})$ obtenu à l'aide du modèle l-60 et (ii) des constantes H' trop élevées pour les états $n=1, \Sigma_e(1_{01})$, $\Sigma(1_{10})$ et $\Pi_e(1_{01})$. Dans la présente étude, la transition $\Pi_{e/f}(1_{10}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$ a été observée pour le complexe H₂O-Kr. La Figure 4.6 montre le spectre de cette transition mesurée entre 1617 et 1621 cm⁻¹.

La constante rotationnelle de l'état e est plus élevée de 36.97 MHz par rapport à celle de l'état f . Cette séparation indique que la perturbation est moins importante pour les états considérés, en comparaison des couplages des états para $\Pi_{e/f}(1_{11})$ et $\Sigma_e(1_{11})$. Le couplage plus faible est dû à un écart énergétique plus élevé entre les états $\Pi_{e/f}(1_{10})$ et $\Sigma(1_{10})$ (15 cm⁻¹ contre 3 cm⁻¹ dans le cas des états $\Pi_{e/f}(1_{11})$ et $\Sigma_e(1_{11})$).

Le même raisonnement que pour la transition para $\Pi_{e/f}(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$ peut s'appliquer ici : cette fois, Le centre de bande de l'état de parité e est très légèrement au-dessus (0.0002 cm⁻¹) de l'énergie de l'état f , et la constante de l'état $\Pi_f(1_{10})$ a une progression rotationnelle plus faible que celle de l'état $\Pi_e(1_{10})$ car la constante rotationnelle de l'état de parité f est plus basse. Cette progression plus faible s'explique par l'interaction avec l'état $\Sigma(1_{10})$, plus haut en énergie dont la parité est nécessairement f .

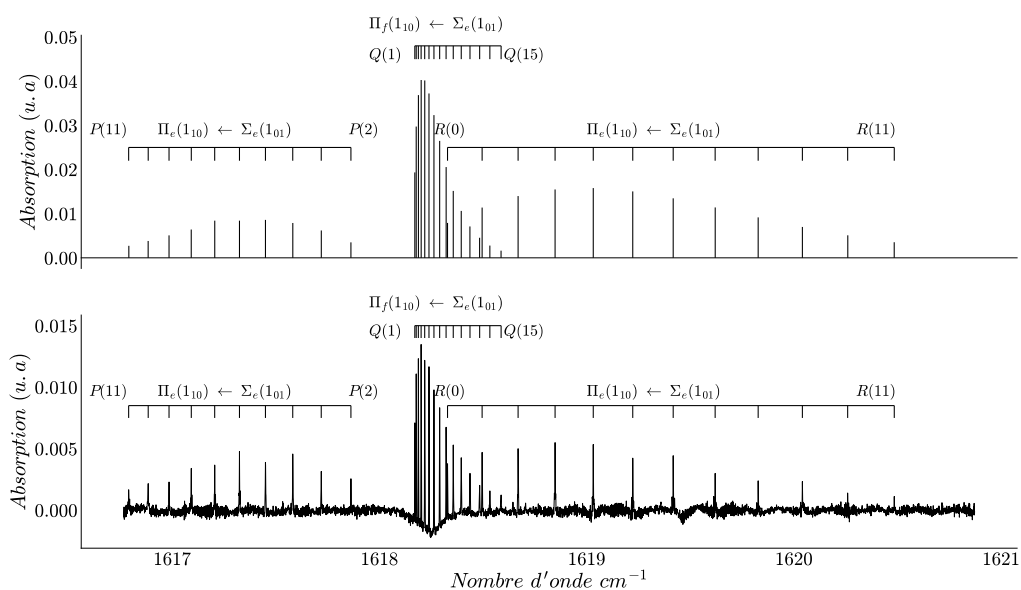


Figure 4.6 - Spectre infrarouge en jet supersonique de la transition ortho $\Pi_{e/f}(1_{10}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$ du complexe $\text{H}_2\text{O-Kr}$ (En bas) comparé au spectre simulé pour la même transition calculée à une température rotationnelle de 5.5 K (en haut). L'état final de la branche Q est Π_f (parité opposée à Σ_e) et les branches P et R ont pour état final Π_e (même parité que Σ_e).

Pour compléter cette analyse, il est nécessaire d'observer la transition $\Sigma_f(1_{10}) \leftarrow \Pi_{e/f}(1_{01})$ pour le complexe $\text{H}_2\text{O-Kr}$. L'état fondamental $\Pi_{e/f}(1_{01})$ de cette transition est plus élevé de 11 cm^{-1} que l'état $\Sigma_e(1_{01})$. Des conditions expérimentales permettant d'atteindre des températures vibrationnelles plus élevées doivent être explorées pour observer une transition partant de l'état $\Pi_{e/f}(1_{01})$. A noter que l'étude dans la région des harmoniques [65] du complexe $\text{H}_2\text{O-Kr}$ a montré qu'une température rotationnelle de 18 K avait permis d'observer une transition partant de l'état $\Pi_{e/f}(1_{01})$.

IV.2.2. Transitions $\Sigma_{e/f}(2_{12}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$ et $\Pi_{e/f}(2_{12}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$

Les transitions $\Sigma_e(2_{12}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$ et $\Pi_{e/f}(2_{12}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$ ont été observées dans les régions $1649.8\text{-}1653.6 \text{ cm}^{-1}$ et $1656.9\text{-}1660.3 \text{ cm}^{-1}$, respectivement. Un couplage de Coriolis entre les états $\Sigma_e(2_{12})$ et $\Pi_{e/f}(2_{12})$ a été mis en évidence dans le cas du complexe $\text{H}_2\text{O-Ar}$.

La Figure 4.77 montre le spectre de la transition $\Sigma_e(2_{12}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$ pour le complexe $\text{H}_2\text{O-Kr}$. Cette transition montre un retournement de la branche R au niveau de la raie R(6). Ce retournement est également présent pour la même transition du complexe $\text{H}_2\text{O-Ar}$ au niveau de la raie R(4). Les constantes spectroscopiques obtenues avec le modèle I-57 mettent en évidence un couplage important. En effet la constante de distorsion est négative et la constante H' a une valeur anormalement élevée (d'un facteur 47 par rapport à l'état ortho $\Pi_{e/f}(1_{01})$). Le couplage de Coriolis

est également démontré par l'erreur importante obtenue avec l'équation I-57, prouvant que ce modèle est inadapté.

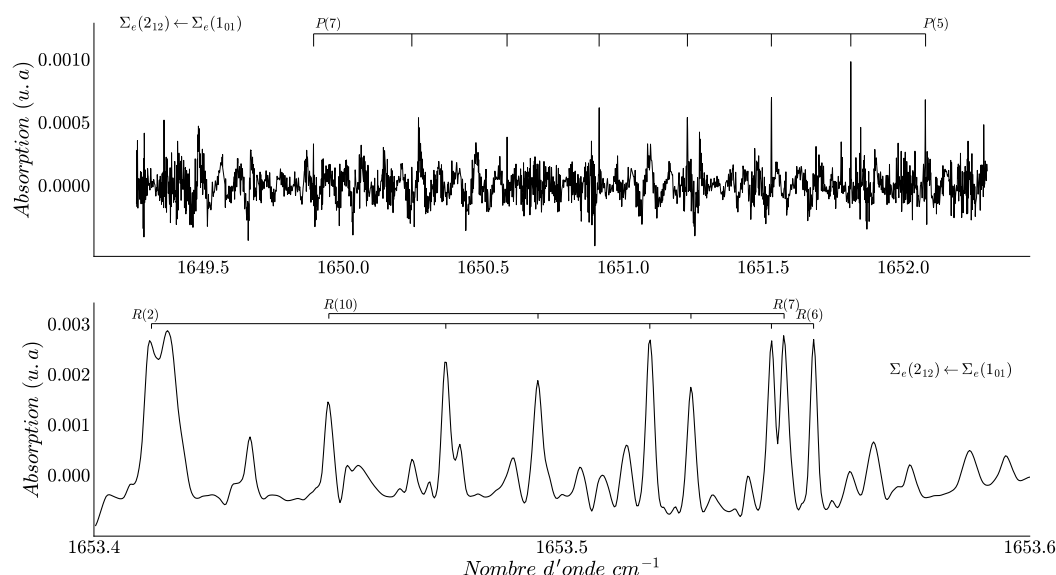


Figure 4.7 - Spectre infrarouge en jet supersonique de la transition ortho $\Sigma_{e/f}(2_{12}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$ du complexe $\text{H}_2\text{O-Kr}$. En bas Branche R . En haut : Branche P.

La Figure 4.8 montre le spectre de la transition $\Pi_{e/f}(2_{12}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$ pour le complexe $\text{H}_2\text{O-Kr}$. La forte variation des écarts en fréquence entre les raies des branches R et P de la transition suggère que le couplage de Coriolis intervient entre les états de parité e . Bien que les centres de bandes des états e et f de l'état $\Pi_{e/f}(2_{12})$ soient très proches, les constantes rotationnelles extraites à l'aide de l'équation I-57 montre que le couplage de Coriolis est important. En effet la différence $B'_e - B'_f$ entre les constantes rotationnelles des états e et f est positive et égale à 123 MHz. La forte progression des niveaux rotationnels de la parité e de $\Pi_{e/f}(2_{12})$ (conséquence d'une constante rotationnelle plus élevée) peut être expliquée par une interaction avec l'état $\Sigma_e(2_{12})$ de parité e , plus bas en énergie. La valeur élevée de la constante H' mesurée pour l'état perturbé $\Pi_{e/f}(2_{12})$ de parité e , comparée à celle de l'état de parité f non perturbé (36) confirme la présence du couplage $\Pi_e(2_{12}) / \Sigma_e(2_{12})$. Il est à noter que le dédoublement, correspondant à la différence des constantes rotationnelles des états e et f , est nettement plus important pour l'état $\Pi_{e/f}(2_{12})$ que pour l'état $\Pi_{e/f}(1_{10})$. Ceci est dû à un couplage plus important pour l'état $\Pi_{e/f}(2_{12})$ dont l'écart avec l'état perturbateur $\Sigma_e(2_{12})$ est de 5.29 cm^{-1} contre 15 cm^{-1} pour l'état $\Pi_{e/f}(1_{10})$.

En résumé, les constantes rotationnelles des états en interaction $\Sigma_e(2_{12})$ et $\Pi_{e/f}(2_{12})$ de parité e mesurées à partir du modèle I-57 montrent un couplage de Coriolis entre ces deux états. L'observation de deux transitions permet d'utiliser le modèle I-63 dans le but d'extraire la constante de couplage β . La Table 4.5 rassemble les paramètres spectroscopiques obtenus avec l'équation I-63.

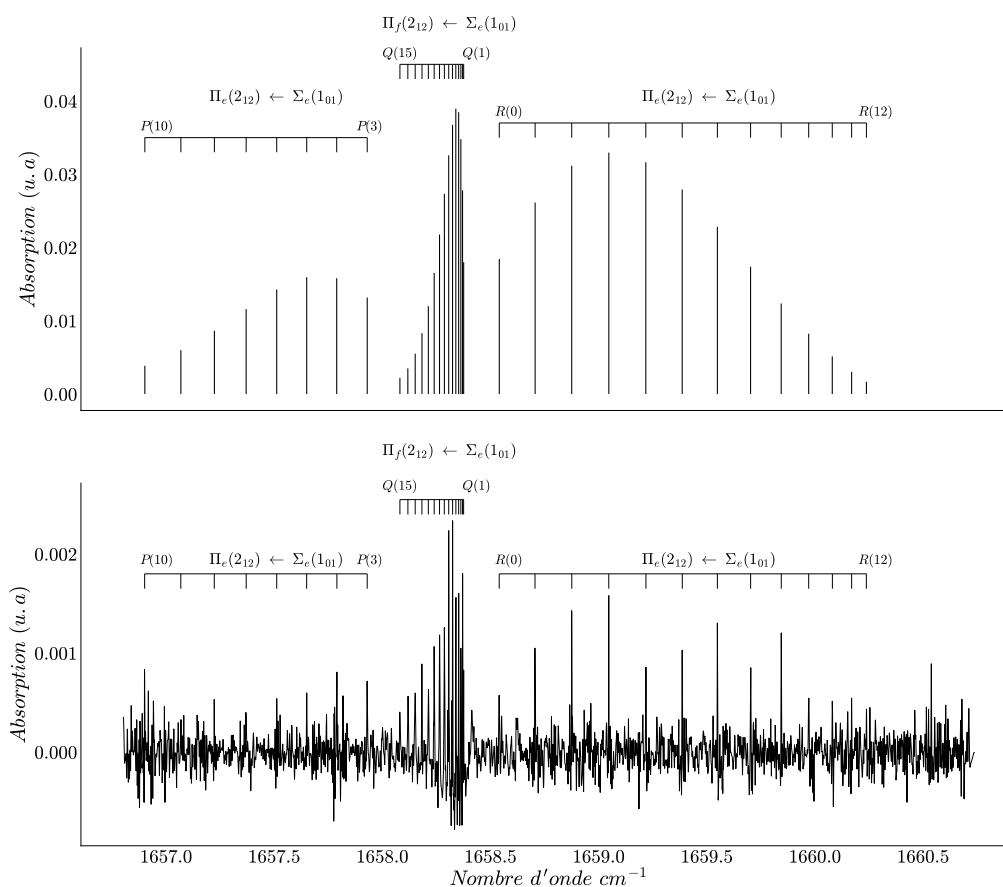


Figure4. 8 - Spectre infrarouge en jet supersonique de la transition ortho $\Pi_{e/f}(2_{12}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$ du complexe $\text{H}_2\text{O-Kr}$ (En bas) comparé au spectre simulé pour la même transition calculée à une température rotationnelle de 5.5 K (en haut). L'état final de la branche Q est Π_f (parité opposée à Σ_e) et les branches P et R ont pour état final Π_e (même parité que Σ_e).

	$\Sigma_e(2_{12})$	$\Pi_{e/f}(2_{12})$
$\nu_{0,e} (\text{cm}^{-1})$	1653.0877(16)	1658.3778(6)
B'_e	2078.420(2.81)	2305.054(1.44)
D'_e	-0.329(42)	0.64(2)
$H_e'(10^6)$	-503(19)	457(97)
β		5937.18(26.92)
# raies		39
RMS(MHz)		16.52

Table4. 5 - Table des constantes spectroscopiques pour les transitions ortho $\nu_2=1 \leftarrow 0 \Pi_{e/f}(2_{12}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$ et $\Sigma_{e/f}(2_{12}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$ du complexe $\text{H}_2\text{O-Kr}$ prenant en compte le couplage de Coriolis. Les constantes spectroscopiques de l'état fondamental ont été déterminées par des études micro-ondes.

L'ajustement a été obtenu avec toutes les raies R et P ainsi que 5 raies Q à J faible (J=1-5). L'insertion de raies Q(J) avec J>5 dégrade la précision de l'ajustement. Dans le cas des états du rotateur libre pour lesquels le moment angulaire du monomère j est égal à 2, la constante de Coriolis

vérifie approximativement la relation $\beta = 2B\sqrt{3}$ [74]. La constante de couplage de Coriolis obtenue est de 5937.18 MHz ce qui correspond à 74% de $2B\sqrt{3}$. De plus, la constante de distorsion de l'état $\Sigma_e(2_{12})$ demeure négative. Ces éléments indiquent la présence d'un couplage supplémentaire. Les mêmes tendances sont observées pour les constantes spectroscopiques (obtenues avec le même modèle) des mêmes états dans le cas du complexe H₂O-Ar. Là encore, la constante de distorsion de l'état $\Sigma_e(2_{12})$ est négative et la constante de couplage correspond à 29% de $2B\sqrt{3}$ ce qui indique un couplage additionnel beaucoup plus important dans le cas de H₂O-Ar.

Etant donné la dégradation observée sur la précision du fit global $\Sigma_e(2_{12})/\Pi_{e/f}(2_{12})$ de H₂O-Kr lorsque sont introduites des raies Q(J) à J élevé, il semble naturel de supposer que l'état $\Pi_{e/f}(2_{12})$ de parité f , impliqué dans la branche Q, participe à ce couplage supplémentaire non identifié. Cette perturbation peut être (i) soit liée à un couplage de Coriolis, dans ce cas l'état perturbateur à considérer est un état Σ de parité f , (ii) soit liée à un couplage de Fermi, dans ce cas l'état perturbateur à considérer est un état Π . Dans l'éventualité de ce dernier couplage, les deux parités e et f de l'état $\Pi_{e/f}(2_{12})$ sont probablement affectées par la perturbation.

Conclusion

La série de complexes $\text{NH}_3\text{-GR}$ ($\text{GR}=\text{Ne, Ar, Kr, Xe}$) et le complexe $\text{H}_2\text{O-Kr}$ ont été étudiés par le montage SPIRALES, un spectromètre laser infrarouge haute résolution autour de 10 et 6 μm couplé à un jet supersonique pulsé.

Le premier chapitre a rappelé les notions théoriques nécessaires aux études de spectroscopie infrarouge haute résolution des complexes de van der Waals. L'Hamiltonien rovibrationnel de la molécule diatomique a été détaillé et utilisé comme base conceptuelle pour le développement de l'Hamiltonien des complexes de van der Waals. Nous nous sommes intéressés aux complexes $\text{NH}_3\text{-GR}$ et $\text{H}_2\text{O-Kr}$ qui se comportent quasiment comme des molécules diatomiques et sont donc traités dans le cadre du modèle pseudo-diatomique pour les complexes faiblement liés. Pour ces complexes le couplage de Coriolis a des conséquences importantes sur les états de vibration-rotation. Les origines physiques de ce couplage ainsi que les modèles utilisés pour analyser les spectres perturbés par des couplages de Coriolis forts ont été discutés.

Dans le second chapitre le montage SPIRALES est décrit en détail. L'étude des profils des grandeurs thermodynamiques relatives (densité, pression et température) montre que l'utilisation d'une configuration planaire plutôt que axisymétrique pour l'expansion permet de sonder des densités de complexes plus élevées (grâce à une divergence plus faible de l'expansion) ainsi que des régions du jet avec des températures plus homogènes ce qui se traduit par une diminution de la largeur Doppler. Pour améliorer les performances de l'expansion planaire générée à partir d'une vanne solénoïde pulsée avec orifice circulaire, une fente équipée d'un distributeur de gaz multicanaux a été implémentée. Cet élément garantit une répartition uniforme du gaz le long de la fente. Les lames adaptées sur la face avant du bloc permettent alors une expansion à fort caractère planaire ce qui se traduit par une amélioration des performances de détection. La première amélioration vient de la diminution des largeurs de raies rotationnelles (75 à 42 MHz) grâce à l'homogénéisation des températures sondées dans le jet (réduction du gradient de température dans le jet). La seconde amélioration est due à l'augmentation de la densité de complexes sondés grâce à la diminution de la divergence du jet. Globalement la résolution et la sensibilité de détection ont été améliorées. Les propriétés du jet pulsé planaire sont exploitées grâce à la combinaison d'une source laser EC-QCL de faible largeur spectrale et d'un dispositif optique multipassages. Le balayage en fréquence par la modulation de la taille de la cavité externe à l'aide de l'élément piézo-électrique transducteur (PZT) de la source laser permet d'atteindre une résolution d'environ 0.0015 cm^{-1} et d'éliminer les sources de bruit d'origine acoustique et mécanique. Le dispositif multipassages a été réglé pour que la distribution spatiale des trajets optiques se rapproche de la géométrie planaire du jet, soit un rectangle allongé, pour l'optimisation du croisement.

L'étude des complexes $\text{NH}_3\text{-GR}$ dans la région du mode d'inversion entre 937 et 975 cm^{-1} est présentée dans le troisième chapitre. La transition ortho $\Pi_{e/f}(j=1, k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0, k=0)$ a été observée pour toute la série ainsi que la transition $\Sigma_f(j=1, k=0) \leftarrow \Sigma_f(j=0, k=0)$ (excepté pour Xe). La sensibilité et la résolution du montage a permis également d'observer les spectres des quatre isotopes du Kr (^{82}Kr , ^{83}Kr , ^{84}Kr , ^{86}Kr) du complexe $\text{NH}_3\text{-Kr}$. Les états excités de ces deux transitions sont couplés par une

interaction de Coriolis. Pour prendre en compte ce couplage, l'analyse des spectres a été réalisée à l'aide d'un modèle spécifique qui permet la détermination de l'écart énergétique correspondant au dédoublement de l'état $\Pi_{e/f}(j=1, k=0)$ modélisé par la constante q . Les résultats obtenus montrent une décroissance de la constante q dans la série NH₃-GR (GR = Ne, Ar, Kr) et une légère augmentation pour le complexe NH₃-Xe (84.1 MHz pour NH₃-Xe contre 66.2 MHz pour NH₃-Kr). La fréquence de vibration du complexe NH₃-Xe calculée à partir des grandeurs spectroscopiques obtenues par ajustement décroît fortement dans l'état excité contrairement à NH₃-GR (GR = Ne, Ar, Kr). De plus, la comparaison avec les grandeurs spectroscopiques *Ab initio* montre que la constante q obtenue par ajustement des spectres est surestimée pour le complexe NH₃-Xe et devrait être pratiquement constante en fonction de J. Pour analyser le comportement de la grandeur q expérimentale celle-ci a été exprimée en fonction des fréquences de transitions R(J) et Q(J) et de la constante rotationnelle B'. Dans le cas des complexes NH₃-GR (GR = Ne, Ar, Kr) les comportements des grandeurs q *Ab initio* et expérimental en fonction de J sont très similaires. Dans le cas du complexe NH₃-Xe la meilleure approximation de la constante rotationnelle B' pour reproduire au mieux le comportement *Ab initio* de la constante q s'écarte d'environ 3 % de la valeur expérimentale mesurée en considérant seulement l'état e non perturbé. Les dissemblances entre les résultats *Ab initio* et expérimentaux relevées pour la constante de dédoublement q indiquent que le modèle d'ajustement est incomplet dans le cas du complexe NH₃-Xe. L'existence d'un couplage supplémentaire impliquant l'état excité $\Pi_{e/f}(j=1, k=0)$ pourrait expliquer ce désaccord.

Dans le cas des transitions para, la région 937-939.5 cm⁻¹ correspondant à l'état inférieur du dédoublement de l'inversion tunnel, Π_{lower} , a été sondée pour les complexes NH₃-Ar et NH₃-Kr. Les régions 970.2-972 cm⁻¹ et 974.1-976.1 cm⁻¹ correspondant aux composantes dédoublées de l'état supérieur de l'inversion, Π_{upper} , ont été enregistrées uniquement pour le complexe NH₃-Ar. En utilisant ces conventions, on définit deux dédoublements l'un à environ 32 cm⁻¹ le second à 36 cm⁻¹ ce qui suggère que l'inversion n'est pas perturbée dans le complexe NH₃-Ar à l'état excité comparée au monomère NH₃ seul (35.8 cm⁻¹). Les couplages forts présents dans les états fondamental et excité provoquent une forte distorsion des spectres rovibrationnels qui complique considérablement l'attribution. L'attribution des spectres est dans ce cas guidée par les spectres théoriques obtenus à partir d'une surface d'énergie potentielle. Les états fondamentaux $\Sigma_f(j=1, k=1)$ et $\Sigma_e(j=1, k=1)$ impliqués dans les transitions observées sont couplés avec des états $\Pi_{e/f}(j=1, k=1)$ proches en énergie. Cependant l'analyse des populations des fonctions d'onde montre qu'une fraction importante de l'état antisymétrique est présente dans les fonctions d'onde des composantes « Upper ». La conséquence est que l'inversion tunnel peut être empêchée à cause de la localisation de la fonction d'onde dans l'un des deux puits du potentiel d'inversion. Dans cette situation, il est préférable d'utiliser une convention qui permette de montrer que l'inversion est empêchée par la complexation pour les états Π en se définissant par rapport aux deux niveaux de la composante « Upper » séparées de 4 cm⁻¹, en bon accord avec la valeur de 4.36 cm⁻¹ obtenue par les calculs *Ab initio*.

Dans le cas du complexe NH₃-Ar, le couplage de Coriolis a une conséquence supplémentaire sur l'attribution des spectres. En effet, la comparaison des spectres expérimental et *Ab initio* montre

dans la région $\Pi_{e/f,upper}$ montre qu'une partie de la transition attribuée à $\Pi_{e/f,upper}(j=1,k=1) \leftarrow \Sigma_e(j=1,k=1)$ est mieux reproduite par la branche Q de la transition $\Delta_{e/f}(j=2,k=2) \leftarrow \Sigma_e(j=1,k=1)$, ce qui prouve la présence de couplages Π/Δ . Les conséquences de ces couplages sont nettement plus importantes pour le complexe $\text{NH}_3\text{-Kr}$. Expérimentalement la région $937\text{-}939.5\text{ cm}^{-1}$ sondée pour $\text{NH}_3\text{-Kr}$ montre une très forte superposition de bandes. Cette superposition due à une forte proximité des états fondamentaux contenus dans une gamme énergétique de 0.8 cm^{-1} est à l'origine de nombreux couplages de Coriolis (les coefficients de mélange peuvent atteindre 50%) et une population des états rovibrationnels fondamentaux très similaires. La comparaison entre spectres *Ab initio* et expérimentaux suggère la présence de 4 transitions avec une intensité notable dans cette région et jusqu'à 7 transitions dans chacune des régions des 2 composantes $\Pi_{e/f,upper}$.

Le dernier chapitre est dédié à l'étude du complexe $\text{H}_2\text{O-Kr}$ dans la région du mode de pliage entre 1620 et 1660 cm^{-1} . Les nombreuses similitudes entre les diagrammes énergétiques et les couplages au sein des complexes $\text{D}_2\text{O-Ar}$ et $\text{D}_2\text{O-Kr}$ à l'état excité et des complexes $\text{H}_2\text{O-Ar}$ et $\text{H}_2\text{O-Kr}$ à l'état fondamental ont permis de transposer les attributions des transitions et la présence de couplages entre les états excités des complexes $\text{H}_2\text{O-Ar}$ et $\text{H}_2\text{O-Kr}$. Cinq transitions ont été observées, deux à des transitions para $\Pi_{e/f}(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$ et ' $n=1, \Sigma_e(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$ ', trois correspondent à des transitions ortho $\Pi_{e/f}(1_{10}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$, $\Sigma_e(2_{12}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$ et $\Pi_{e/f}(2_{12}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$. Les états excités dans les transitions observées sont tous couplés à un autre état via l'interaction de Coriolis. Seules les transitions $\Sigma_e(2_{12}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$ et $\Pi_{e/f}(2_{12}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$ impliquant des états excités couplés ont été observées.

Les transitions para $\Pi_{e/f}(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$ et ' $n=1, \Sigma_e(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$ ' et la transitions ortho $\Pi_{e/f}(1_{10}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$, $\Sigma_e(2_{12}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$ et $\Pi_{e/f}(2_{12}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$ ont été analysées avec le modèle pseudo-diatomique sans couplage en séparant les états de parité e et f associés aux branches P/R ou Q, respectivement en fonction de la parité de l'état fondamental. Les ajustements obtenus montrent que le modèle effectif est suffisant pour la description des états ortho $\Pi_{e/f}(1_{11})$, $\Pi_{e/f}(1_{10})$ et $\Pi_{e/f}(2_{12})$ ce qui montre que le couplage de Coriolis reste relativement faible. La valeur des constantes B' des états perturbés est également cohérente avec la position relative en fréquence de l'état perturbateur. Dans le cas des états $n=1, \Sigma_e(1_{11})$ et $\Sigma_e(2_{12})$ le modèle effectif aboutit à des constantes de distorsion négatives ce qui suggère la présence de couplages ou une mauvaise attribution. Dans le cas de l'état $n=1, \Sigma_e(1_{11}) \leftarrow \Sigma_e(0_{00})$, l'erreur rms montre un comportement différent pour les branches P et R de la transition, ce qui est cohérent avec une mauvaise attribution de la bande. L'attribution la plus probable dans ce cas est que les branches observées correspondent aux branches R et P de deux bandes différentes. Pour la transition $\Sigma_e(2_{12}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$, un ajustement prenant en compte le couplage de Coriolis avec l'état $\Pi_{e/f}(2_{12}) \leftarrow \Sigma_e(1_{01})$ a été réalisé. La constante du couplage de Coriolis obtenue correspond à 74% de $2B\sqrt{3}$ (valeur théorique de la constante de Coriolis pour un état $j=2$ du rotateur libre dans le modèle pseudo-diatomique) et la constante de distorsion demeure négative pour l'état $\Sigma_e(2_{12})$. Ces éléments indiquent la présence de couplages supplémentaires à prendre en compte pour cet état.

Les travaux réalisés pendant cette thèse ont démontré que le montage SPIRALES allie haute résolution et forte sensibilité. Ces caractéristiques permettent de détecter et d'étudier des complexes faiblement liés mais également des molécules lourdes polyatomiques peu volatiles à température ambiante. C'est le cas des hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAPs), famille de molécules d'intérêt astrophysique pour lesquelles les données infrarouges sont rares. Des études en laboratoire ont montré que les HAPs pourraient être les briques fondamentales dans les processus de condensation de grains de poussière cosmique au sein des environnements circumstellaires. La connaissance précise de leur structure rotationnelle dans des états excités peut contribuer à la détection de ces molécules par radio astronomie grâce à la haute résolution spectrale et la meilleure détection atteinte aujourd'hui par les instruments de détection.

Les complexes faiblement liés impliquant des HAPs et d'autres partenaires du milieu interstellaire suscitent également un intérêt croissant car ils comblent le fossé entre les gaz moléculaires et les poussières carbonées à l'état solide. Les hétéro-complexes impliquant une molécule de HAP et plusieurs molécules de H₂O sont particulièrement intéressants à étudier, d'une part en raison de l'ubiquité de l'eau dans l'univers et de son rôle dans la chimie du milieu interstellaire, d'autre part parce que la présence supposée des HAPs dans les glaces interstellaires influencerait la structure de l'eau et sa réactivité.

Du point de vue instrumental la sensibilité du montage SPIRALES peut encore être améliorée en combinant le déplacement de la longueur d'onde de la source laser par modulation mécanique (100 Hz max) du piézoélectrique fixé sur le réseau de la cavité externe (utilisé pour ces travaux de thèse) et l'application d'une double modulation sinusoïdale beaucoup plus rapide en fréquence (10 kHz- 2 MHz) et en amplitude du courant d'injection de la QCL, avec comme technique d'acquisition la détection synchrone. Cette méthode a déjà été mise en œuvre sur un montage de jet continu couplé à un spectromètre laser avec des sources EC-QCL identiques à celles que nous avons utilisées[24].

Finalement, nous souhaiterions équiper le montage SPIRALES de sources lasers infrarouges accordables de technologies différentes. Malgré les performances élevées offertes par les sources EC-QCL de la société Daylight Solutions, nous avons pu constater que ces sources sont encore des prototypes dont la durée de vie varie fortement suivant le chip implanté. Les performances de pureté spectrale de la source EC-QCL utilisée dans la région 930-990 cm⁻¹ pour les expériences sur les complexes NH₃-GR se sont rapidement dégradées au cours du temps, nous privant des investigations dans la région de l'état excité $\Pi_{e/f,upper}(j=1,k=1)$ pour les complexes NH₃-Ne et NH₃-Kr, notamment. En l'absence désormais d'une source laser opérationnelle dans la région du mode d'inversion de NH₃, le projet sur les complexes NH₃-GR ne sera pas poursuivi après cette thèse.

Bibliographie

- [1] A.R.W. McKellar, *Faraday Discussions of the Chemical Society* 73 (1982) 89.
- [2] A.R.W. McKellar, H.L. Welsh, *Canadian Journal of Physics* 50 (1972) 1458.
- [3] M. Herman, R. Georges, M. Hepp, D. Hurtmans, *International Reviews in Physical Chemistry* 19 (2000) 277.
- [4] T.R. Dyke, B.J. Howard, W. Klemperer, *The Journal of Chemical Physics* 56 (1972) 2442.
- [5] D.L. Snavely, S.D. Colson, K.B. Wiberg, *The Journal of Chemical Physics* 74 (1981) 6975.
- [6] A.C. Legon, P.D. Soper, W.H. Flygare, *The Journal of Chemical Physics* 74 (1981) 4944.
- [7] A.C. Legon, P.D. Soper, W.H. Flygare, *The Journal of Chemical Physics* 74 (1981) 4936.
- [8] E.J. Campbell, W.G. Read, J.A. Shea, *Chemical Physics Letters* 94 (1983) 69.
- [9] W.G. Read, E.J. Campbell, *The Journal of Chemical Physics* 78 (1983) 6515.
- [10] P.D. Soper, A.C. Legon, W.G. Read, W.H. Flygare, *The Journal of Chemical Physics* 76 (1982) 292.
- [11] A.C. Legon, D.J. Millen, *Chemical Reviews* 86 (1986) 635.
- [12] G. Fischer, R.E. Miller, P.F. Vohralik, R.O. Watts, *The Journal of Chemical Physics* 83 (1985) 1471.
- [13] G. Magerl, W. Schupita, E. Bonek, *IEEE Journal of Quantum Electronics* 18 (1982) 1214.
- [14] G.T. Fraser, A.S. Pine, W.A. Kreiner, *The Journal of Chemical Physics* 94 (1991) 7061.
- [15] M.D. Brookes, C. Xia, J. Tang, J.A. Anstey, B.G. Fulsom, K.-X. Au Yong, J.M. King, A.R.W. McKellar, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 60 (2004) 3235.
- [16] J. Faist, F. Capasso, D.L. Sivco, C. Sirtori, A.L. Hutchinson, A.Y. Cho, *Science* 264 (1994) 553.
- [17] C.M. Lovejoy, D.J. Nesbitt, *Chemical Physics Letters* 146 (1988) 582.
- [18] *Handbook of High-resolution Spectroscopy*.
- [19] P. Asselin, P. Soulard, G. Tarrago, N. Lacombe, L. Manceron, *The Journal of Chemical Physics* 104 (1996) 4427.
- [20] D. Kaur, A.M. de Souza, J. Wanna, S.A. Hammad, L. Mercorelli, D.S. Perry, *Appl. Opt.* 29 (1990) 119.
- [21] J.B. McManus, P.L. Kebabian, M.S. Zahniser, *Appl. Opt.* 34 (1995) 3336.
- [22] R.F. Meads, C.L. Hartz, R.R. Lucchese, J.W. Bevan, *Chemical Physics Letters* 206 (1993) 488.
- [23] H.H. Martina, in: S.-V.B. Heidelberg (Ed.), *Infrared Spectroscopy of Molecular Clusters*, 2002, p. 7.
- [24] A.L. McIntosh, Z. Wang, R.R. Lucchese, J.W. Bevan, *Infrared Physics & Technology* 45 (2004) 301.
- [25] P. Asselin, A. Potapov, A.C. Turner, V. Boudon, L. Bruel, M.-A. Gaveau, M. Mons, *Physical Chemistry Chemical Physics* 19 (2017) 17224.
- [26] A. Jabri, Y. Belkhodja, Y. Berger, I. Kleiner, P. Asselin, *Journal of Molecular Spectroscopy* 349 (2018) 32.
- [27] P. Asselin, A.C. Turner, L. Bruel, V. Brenner, M.-A. Gaveau, M. Mons, *Physical Chemistry Chemical Physics* 20 (2018) 28105.
- [28] B.J. Howard, A.S. Pine, *Chemical Physics Letters* 122 (1985) 1.
- [29] G.T. Fraser, A.S. Pine, *The Journal of Chemical Physics* 85 (1986) 2502.
- [30] D.T. Anderson, S. Davis, D.J. Nesbitt, *The Journal of Chemical Physics* 107 (1997) 1115.
- [31] Z.S. Huang, K.W. Jucks, R.E. Miller, *The Journal of Chemical Physics* 85 (1986) 6905.
- [32] R.W. Randall, M.A. Walsh, B.J. Howard, *Faraday Discussions of the Chemical Society* 85 (1988) 13.
- [33] G.T. Fraser, A.S. Pine, R.D. Suenram, *The Journal of Chemical Physics* 88 (1988) 6157.
- [34] T.A. Hu, E.L. Chappell, S.W. Sharpe, *The Journal of Chemical Physics* 98 (1993) 6162.
- [35] G.D. Hayman, J. Hodge, B.J. Howard, J.S. Muentner, T.R. Dyke, *The Journal of Chemical Physics* 86 (1987) 1670.
- [36] Z. Abusara, L. Borvayeh, N. Moazzen-Ahmadi, A.R.W. McKellar, *The Journal of Chemical Physics* 125 (2006) 144306.
- [37]

- [38] T.E. Gough, M. Mengel, P.A. Rowntree, G. Scoles, *The Journal of Chemical Physics* 83 (1985) 4958.
- [39] D.D. Nelson, G.T. Fraser, W. Klemperer, *Science* 238 (1987) 1670.
- [40] C.A. Schmuttenmaer, J.G. Loeser, R.J. Saykally, *The Journal of Chemical Physics* 101 (1994) 139.
- [41] E. Zwart, H. Linnartz, W.L. Meerts, G.T. Fraser, D.D.N. Jr., W. Klemperer, *The Journal of Chemical Physics* 95 (1991) 793.
- [42] D.D.N. Jr., G.T. Fraser, K.I. Peterson, K. Zhao, W. Klemperer, F.J. Lovas, R.D. Suenram, *The Journal of Chemical Physics* 85 (1986) 5512.
- [43] G.T. Fraser, D.D.N. Jr., A. Charo, W. Klemperer, *The Journal of Chemical Physics* 82 (1985) 2535.
- [44] C.A. Schmuttenmaer, R.C. Cohen, J.G. Loeser, R.J. Saykally, *The Journal of Chemical Physics* 95 (1991) 9.
- [45] C.A. Schmuttenmaer, R.C. Cohen, R.J. Saykally, *The Journal of Chemical Physics* 101 (1994) 146.
- [46] R.C. Cohen, K.L. Busarow, Y.T. Lee, R.J. Saykally, *The Journal of Chemical Physics* 92 (1990) 169.
- [47] J.M. Hutson, in: N. Halberstadt, K.C. Janda (Eds.), *Dynamics of Polyatomic Van der Waals Complexes*, Springer US, New York, NY, 1990, p. 67.
- [48] G.T. Fraser, F.J. Lovas, R.D. Suenram, K. Matsumura, *Journal of Molecular Spectroscopy* 144 (1990) 97.
- [49] T.C. Germann, H.S. Gutowsky, *The Journal of Chemical Physics* 98 (1993) 5235.
- [50] R.C. Cohen, K.L. Busarow, K.B. Laughlin, G.A. Blake, M. Havenith, Y.T. Lee, R.J. Saykally, *The Journal of Chemical Physics* 89 (1988) 4494.
- [51] R.C. Cohen, R.J. Saykally, *The Journal of Chemical Physics* 95 (1991) 7891.
- [52] S. Suzuki, R.E. Bumgarner, P.A. Stockman, P.G. Green, G.A. Blake, *The Journal of Chemical Physics* 94 (1991) 824.
- [53] E. Zwart, W.L. Meerts, *Chemical Physics* 151 (1991) 407.
- [54] J. Van Wijngaarden, W. Jäger, *Molecular Physics* 98 (2000) 1575.
- [55] Q. Wen, W. Jäger, *The Journal of Physical Chemistry A* 110 (2006) 7560.
- [56] R. Lascola, D.J. Nesbitt, *The Journal of Chemical Physics* 95 (1991) 7917.
- [57] D.J. Nesbitt, R. Lascola, *The Journal of Chemical Physics* 97 (1992) 8096.
- [58] S. Kuma, M.N. Slipchenko, T. Momose, A.F. Vilesov, *The Journal of Physical Chemistry A* 114 (2010) 9022.
- [59] M.J. Weida, D.J. Nesbitt, *The Journal of Chemical Physics* 106 (1997) 3078.
- [60] D. Verdes, H. Linnartz, *Chemical Physics Letters* 355 (2002) 538.
- [61] X. Liu, Y. Xu, *Journal of Molecular Spectroscopy* 301 (2014) 1.
- [62] J.T. Stewart, B.J. McCall, *Journal of Molecular Spectroscopy* 282 (2012) 34.
- [63] S. Li, R. Zheng, Y. Zhu, C. Duan, *Journal of Molecular Spectroscopy* 272 (2012) 27.
- [64] X. Liu, D. Hou, J. Thomas, H. Li, Y. Xu, *Journal of Molecular Spectroscopy* 330 (2016) 236.
- [65] T. Vanfleteren, T. Földes, A. Rizopoulos, M. Herman, *Journal of Molecular Spectroscopy* 342 (2017) 92.
- [66] K. Didriche, T. Földes, *The Journal of Chemical Physics* 138 (2013) 104307.
- [67] T. Vanfleteren, T. Földes, M. Herman, J. Liévin, J. Loreau, L.H. Coudert, *The Journal of Chemical Physics* 147 (2017) 014302.
- [68] S. Li, R. Zheng, Y. Zhu, C. Duan, *The Journal of Chemical Physics* 135 (2011) 134304.
- [69] S. Wang, S. He, L. Dai, E. Feng, W. Huang, *The Journal of Chemical Physics* 142 (2015) 224307.
- [70] D. Hou, Y.-T. Ma, X.-L. Zhang, H. Li, *The Journal of Chemical Physics* 144 (2016) 014301.
- [71] X. Sun, Y. Hu, H. Zhu, *The Journal of Chemical Physics* 138 (2013) 204312.
- [72] J. Lei, Y. Zhou, D. Xie, H. Zhu, *The Journal of Chemical Physics* 137 (2012) 224314.
- [73] L. Wang, M. Yang, *The Journal of Chemical Physics* 129 (2008) 174305.
- [74] R.C. Cohen, R.J. Saykally, *The Journal of Chemical Physics* 98 (1993) 6007.

- [75] A.D. Buckingham, P.W. Fowler, A.J. Stone, *International Reviews in Physical Chemistry* 5 (1986) 107.
- [76] J.I. Musher, A.T. Amos, *Physical Review* 164 (1967) 31.
- [77] M. Born, R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* 389 (1927) 457.
- [78] J.M. Brown, A. Carrington, *Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecules*, Cambridge University Press, Cambridge, 2003.
- [79] H. Lefebvre-Brion, R.W. Field, in: H. Lefebvre-Brion, R.W. Field (Eds.), *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules*, Academic Press, San Diego, 2004, p. 275.
- [80] H. Lefebvre-Brion, R.W. Field, in: H. Lefebvre-Brion, R.W. Field (Eds.), *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules*, Academic Press, San Diego, 2004, p. 87.
- [81] J.M. Brown, J.T. Hougen, K.P. Huber, J.W.C. Johns, I. Kopp, H. Lefebvre-Brion, A.J. Merer, D.A. Ramsay, J. Rostas, R.N. Zare, *Journal of Molecular Spectroscopy* 55 (1975) 500.
- [82] R.W. Field, *Spectra and Dynamics of Small Molecules: Alexander von Humboldt Lectures*, Springer International Publishing, Cham, 2015, p. 1.
- [83] R.W. Field, *Spectra and Dynamics of Small Molecules: Alexander von Humboldt Lectures*, Springer International Publishing, Cham, 2015, p. 47.
- [84] H. Lefebvre-Brion, R.W. Field, in: H. Lefebvre-Brion, R.W. Field (Eds.), *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules*, Academic Press, San Diego, 2004, p. 61.
- [85] A. van der Avoird, P.E.S. Wormer, R. Moszynski, *Chemical Reviews* 94 (1994) 1931.
- [86] S. Bratož, M.L. Martin, *The Journal of Chemical Physics* 42 (1965) 1051.
- [87] R. Moszynski, T.G.A. Heijmen, P.E.S. Wormer, A. van der Avoird, in: P.-O. Löwdin, J.R. Sabin, M.C. Zerner, J. Karwowski, M. Karelson (Eds.), *Advances in Quantum Chemistry*, Academic Press, 1997, p. 119.
- [88] C.M. Lovejoy, M.D. Schuder, D.J. Nesbitt, *The Journal of Chemical Physics* 85 (1986) 4890.
- [89] H. Lefebvre-Brion, R.W. Field, in: H. Lefebvre-Brion, R.W. Field (Eds.), *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules*, Academic Press, San Diego, 2004, p. 347.
- [90] J. Han, Z. Wang, A.L. McIntosh, R.R. Lucchese, J.W. Bevan, *The Journal of Chemical Physics* 100 (1994) 7101.
- [91] T. Häber, U. Schmitt, M. A. Suhm, *Physical Chemistry Chemical Physics* 1 (1999) 5573.
- [92] R. Georges, G. Durry, M. Bach, R. Pétrisse, R. Jost, M. Herman, *Chemical Physics Letters* 246 (1995) 601.
- [93] M. Cirtog, P. Asselin, P. Soulard, B. Madebène, M.E. Alikhani, *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010) 12299.
- [94] P. Asselin, P. Soulard, B. Madebène, M. Goubet, T.R. Huet, R. Georges, O. Pirali, P. Roy, *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014) 4797.
- [95] P. Asselin, M. Goubet, M. Lewerenz, P. Soulard, J.P. Perchard, *The Journal of Chemical Physics* 121 (2004) 5241.
- [96] P. Asselin, M. Goubet, Z. Latajka, P. Soulard, M. Lewerenz, *Physical Chemistry Chemical Physics* 7 (2005) 592.
- [97] O.F. Hagena, *Surface Science* 106 (1981) 101.
- [98] M.A. Gaveau, M. Mons, L. Bruel, A. Potapov, A.C. Turner, V. Boudon, P. Asselin, *AIP Conference Proceedings* 2132 (2019) 030004.
- [99] A. Zadornaya, P. Creemers, K. Dockx, R. Ferrer, L.P. Gaffney, W. Gins, C. Granados, M. Huyse, Y. Kudryavtsev, M. Laatiaoui, E. Mogilevskiy, S. Raeder, S. Sels, P. Van den Bergh, P. Van Duppen, M. Verlinde, E. Verstraelen, M. Nabuurs, D. Reynaerts, P. Papadakis, *Physical Review X* 8 (2018) 041008.
- [100] P. Asselin, Y. Belkhodja, A. Jabri, A. Potapov, J. Loreau, A. Van Der Avoird, *Molecular Physics* 116 (2018) 3642
- [101] R.S. Ruoff, T.D. Klots, T. Emilsson, H.S. Gutowsky, *The Journal of Chemical Physics* 93 (1990) 3142.
- [102] D. Golomb, R.E. Good, R.F. Brown, *The Journal of Chemical Physics* 52 (1970) 1545.

- [103] M. Goubet, S. Bteich, T.R. Huet, O. Pirali, P. Asselin, P. Soulard, A. Jabri, P. Roy, R. Georges, The Jet-Cooled High-Resolution IR Spectrum of Formic Acid Cyclic Dimer, 72nd International Symposium on Molecular Spectroscopy, 2017, p. WD03.
- [104] P. Birza, T. Motylewski, D. Khoroshev, A. Chirokolava, H. Linnartz, J.P. Maier, *Chemical Physics* 283 (2002) 119.
- [105] R.C. Cohen, R.J. Saykally, *The Journal of Physical Chemistry* 96 (1992) 1024.
- [106] M. Dehghany, M. Afshari, N. Moazzen-Ahmadi, A.R.W. McKellar, *The Journal of Chemical Physics* 130 (2009) 044303.
- [107] G.T. Fraser, R.D. Suenram, *The Journal of Chemical Physics* 96 (1992) 7287.
- [108] G. Springholz, T. Schwarzl, W. Heiss, in: A. Krier (Ed.), *Mid-infrared Semiconductor Optoelectronics*, Springer London, London, 2006, p. 265.
- [109] M.B. Panish, *Science* 208 (1980) 916.
- [110] G. Wysocki, R. Lewicki, R.F. Curl, F.K. Tittel, L. Diehl, F. Capasso, M. Troccoli, G. Hofler, D. Bour, S. Corzine, R. Maulini, M. Giovannini, J. Faist, *Applied Physics B* 92 (2008) 305.
- [111] P. Asselin, Y. Berger, T.R. Huet, L. Margulès, R. Motiyenko, R.J. Hendricks, M.R. Tarbutt, S.K. Tokunaga, B. Darquié, *Physical Chemistry Chemical Physics* 19 (2017) 4576.
- [112] G.D. Hayman, J. Hodge, B.J. Howard, J.S. Muentner, T.R. Dyke, *Chemical Physics Letters* 118 (1985) 12.
- [113] C.M. Lovejoy, M.D. Schuder, D.J. Nesbitt, *Chemical Physics Letters* 127 (1986) 374.
- [114] A.D. Piante, E.J. Campbell, S.J. Buelow, *Review of Scientific Instruments* 60 (1989) 858.
- [115] S.W. Sharpe, Y.P. Zeng, C. Wittig, R.A. Beaudet, *The Journal of Chemical Physics* 92 (1990) 943.
- [116] I. Pak, M. Hepp, D.A. Roth, G. Winnewisser, *Review of Scientific Instruments* 68 (1997) 1668.
- [117] I.E. Gordon, L.S. Rothman, C. Hill, R.V. Kochanov, Y. Tan, P.F. Bernath, M. Birk, V. Boudon, A. Campargue, K.V. Chance, B.J. Drouin, J.M. Flaud, R.R. Gamache, J.T. Hodges, D. Jacquemart, V.I. Perevalov, A. Perrin, K.P. Shine, M.A.H. Smith, J. Tennyson, G.C. Toon, H. Tran, V.G. Tyuterev, A. Barbe, A.G. Császár, V.M. Devi, T. Furtenbacher, J.J. Harrison, J.M. Hartmann, A. Jolly, T.J. Johnson, T. Karman, I. Kleiner, A.A. Kyuberis, J. Loos, O.M. Lyulin, S.T. Massie, S.N. Mikhailenko, N. Moazzen-Ahmadi, H.S.P. Müller, O.V. Naumenko, A.V. Nikitin, O.L. Polyansky, M. Rey, M. Rotger, S.W. Sharpe, K. Sung, E. Starikova, S.A. Tashkun, J.V. Auwera, G. Wagner, J. Wilzewski, P. Wcisło, S. Yu, E.J. Zak, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 203 (2017) 3.
- [118] B.H. A. Bizzarri, S. Stolte, J. Reuss, *Z. Phys. D - Atoms, Molecules and Clusters* 10 (1988) 291.
- [119] J.v. Wijngaarden, W. Jäger, *The Journal of Chemical Physics* 115 (2001) 6504.
- [120] J. Van Wijngaarden, W. JÄGer, *Molecular Physics* 99 (2001) 1215.
- [121] Q. Wen, W. Jäger, *The Journal of Chemical Physics* 128 (2008) 204309.
- [122] T. Vanfleteren, T. Földes, J. Liévin, M. Herman, *Molecular Physics* 113 (2015) 3934.
- [123] F. Pirani, L.F. Roncaratti, L. Belpassi, F. Tarantelli, D. Cappelletti, *The Journal of Chemical Physics* 135 (2011) 194301.
- [124] J. Loreau, A.v.d. Avoird, *The Journal of Chemical Physics* 143 (2015) 184303.
- [125] J. Loreau, J. Liévin, Y. Scribano, A.v.d. Avoird, *The Journal of Chemical Physics* 141 (2014) 224303.
- [126] C.M. Western, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 186 (2017) 221.
- [127] M.P. Ziemkiewicz, C. Pluetzer, M. Wojcik, J. Loreau, A.v.d. Avoird, D.J. Nesbitt, *The Journal of Chemical Physics* 146 (2017) 104204.
- [128] E.G. Robertson, J.P. Simons, *Physical Chemistry Chemical Physics* 3 (2001) 1.
- [129] A. Potapov, P. Asselin, *International Reviews in Physical Chemistry* 33 (2014) 275.
- [130] L. Zou, S.L. Widicus Weaver, *Journal of Molecular Spectroscopy* 324 (2016) 12.
- [131] J. Makarewicz, *The Journal of Chemical Physics* 129 (2008) 184310.