

N° d'ordre : 1357

50376
1986
203

THESE

présentée à

l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois

pour obtenir le titre de

DOCTEUR de 3ème CYCLE

par

Marc DENIS

**SPECTROSCOPIE MILLIMETRIQUE ET
SUBMILLIMETRIQUE DE
PLASMAS MOLECULAIRES
A BASSE PRESSION EN PRESENCE
D'UN CONFINEMENT MAGNETIQUE
LONGITUDINAL**

Soutenue le 6 Novembre 1986 devant la Commission d'Examen

Membres du jury :

Président :	M. MACKE	Professeur - Lille I
Rapporteur :	M. DESTOMBES	Directeur de Recherche CNRS Lille I
Examineurs :	M. WERTHEIMER	Professeur Emérite - Lille I
	M. FLAUD	Directeur de Recherche CNRS Paris XI
	M. DEMAISON	Directeur de Recherche CNRS Lille I

U.F.R. de PHYSIQUE

50376
1986
203

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de Lille, Laboratoire associé au CNRS, dirigé par Monsieur le Professeur MACKE. Je ne peux oublier l'accueil de Monsieur le Professeur WERTHEIMER qui en fut le Directeur jusqu'en 1983. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma plus profonde gratitude.

Mes plus vifs remerciements vont à Monsieur Jean-Luc DESTOMBES, Directeur de Recherche au CNRS, qui m'a donné le sujet de ce travail et qui l'a suivi jusqu'à son terme avec un intérêt continu et une minutieuse patience.

Je tiens également à remercier Marcel BOGEY, Claire DEMUYNCK, Bernard LEMOINE et Hervé BOLVIN pour leur fructueuse et précieuse collaboration lors des différentes phases de mon travail.

Je remercie Bernard LEMOINE pour les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde amitié.

Ma reconnaissance va aussi à tous les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de participer à ma soutenance de thèse :

- Monsieur J.M. FLAUD, Directeur de Recherche au CNRS
- Monsieur R. WERTHEIMER, Professeur Emérite, Université Lille I
- Monsieur J. DEMAISON, Directeur de Recherche au CNRS
- Monsieur B. MACKE, Professeur, Université Lille I
- Monsieur J.L. DESTOMBES, Directeur de Recherche au CNRS.

Je ne saurais oublier Messieurs ROSSEELS, LAPAUW et GERARD dont l'intervention a été décisive pour la mise au point du dispositif expérimental.

Enfin, je ne sais comment m'acquitter vis à vis :

- de Madame BOEREZ pour tout son travail de dactylographie
- des services techniques de l'UFR et en particulier du personnel de l'Atelier de Mécanique et de Plomberie
- de Messieurs LECLUSE, KACZMAREK et TOURNOIS pour leur précieuse collaboration technique
- de Monsieur RAFFAUD pour la réalisation des illustrations
- de Messieurs FAUQUEMBERGUE et CAREY pour la reprographie de cette thèse.



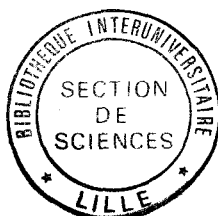


A mes parents

A mes amis

S O M M A I R E

<u>INTRODUCTION</u>	3
<u>CHAPITRE I : RAPPELS THEORIQUES</u>	11
I - Les plasmas	13
1) Notions générales	13
2) Classification des plasmas	13
II - Description macroscopique des gaz faiblement ionisés	15
1) Phénomène de diffusion ambipolaire (D.A.)	15
2) Quelques propriétés de la diffusion ambipolaire	17
a - Diffusion de plusieurs espèces	17
b - Influence d'une mobilité ionique variable sur la diffusion ambipolaire	18
III - Réactions chimiques dans les plasma	19
a) Généralités	20
b) Importance comparée des pertes par diffusion et par recom- binaison en volume	21
c) Mécanismes élémentaires de recombinaison	22
IV - Les décharges électriques dans un milieu gazeux	23
1) Définition d'une décharge. Les régimes de fonctionnement.	23
2) La décharge luminescente	27
V - La chimie du milieu interstellaire	31
<u>CHAPITRE II : LA CELLULE A CONFINEMENT MAGNETIQUE</u> LONGITUDINAL	35
I - Principe du confinement par un champ magnétique longitudinal	39
II - Dispositif de production du plasma	41
1) Le dispositif expérimental	41
2) Système d'ionisation du gaz	46
3) Alimentation en gaz et système de pompage	46
4) Dispositif du confinement magnétique longitudinal	47
III - Sources hyperfréquence et dispositifs de stabilisation. Détection et traitement du signal.....	45
1) Les sources hyperfréquence et leur dispositif de stabilisation en phase et de balayage	45
2) La chaîne de détection et de traitement du signal	56



<u>CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	59
I - Essais préliminaires	61
1) Caractéristique tension-courant	61
2) Evolution de l'intensité du signal en fonction du champ magnétique	63
3) Evolution de l'intensité du signal en fonction de la longueur de la lumière négative	67
II - Résultats expérimentaux	69
1) Etude de l'ion H_2D^+	69
2) Etude de l'ion H_3O^+	75
3) Etude de l'ion $HCONH^+$	81
4) Etude des ions $HOCO^+$ et $DOCO^+$	88
 <u>CONCLUSION</u>	 97
 <u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	 103
 <u>ANNEXES</u>	 111

INTRODUCTION

Les ions moléculaires sont impliqués dans quelques uns des problèmes les plus intéressants de la recherche. La prise en compte de leur importance dans divers systèmes tels que la haute atmosphère, les aurores, les décharges électriques et d'autres systèmes chimiques plus conventionnels, couplée à de récents progrès technologiques ont induit une nouvelle interaction entre les disciplines de la chimie physique, de l'astrophysique, de la physique atomique et de la physique des plasmas. La spectroscopie haute résolution (par haute résolution nous entendons que la structure rotationnelle est observée) constitue une des disciplines centrales de cette interaction.

Le but fondamental de l'étude à haute résolution du spectre des ions moléculaires est celui de la compréhension de leurs structures géométrique et électronique dont dépendent toutes les autres propriétés moléculaires. L'analyse de la structure rotationnelle donne directement les moments d'inertie, desquels on peut déduire la géométrie de la molécule.

Les études spectroscopiques d'ions moléculaires ont déjà révélé quelques caractéristiques intéressantes qui sont spécifiques de ces particules chargées (par exemple l'élargissement des raies par collisions (homogène) est environ d'une à deux fois celui des molécules neutres correspondantes : il est de 30 MHz/torr pour HCO^+ et de 20 MHz/torr pour HCN). Les réactions ion-molécule dominent par ailleurs la chimie des hautes atmosphères planétaires et influencent les propriétés de presque tous les plasmas que ce soit en laboratoire ou dans la nature.

Un des développements les plus intéressants de la précédente décennie a été la découverte d'une chimie complexe dans les nuages gazeux interstellaires. Les observations d'ions moléculaires en particulier ont fourni un support crucial à la théorie de Herbst et Klemperer (1) et de Watson (2) (3) qui considèrent la chimie de l'ion moléculaire comme le principal agent de synthèse de plus de soixante molécules maintenant découvertes dans ces régions. Il est sûr maintenant qu'un certain nombre d'ions moléculaires (de même que des radicaux libres) sont présents dans les nuages denses ($10^3 - 10^6 \text{ cm}^{-3}$).

L'interaction entre l'astronomie dans les domaines millimétrique, submillimétrique et infrarouge lointain et la spectroscopie d'ions moléculaires en laboratoire ne peut qu'être renforcée.

En vue d'identifier définitivement ces espèces par observations radioastronomiques, la détection de spectres précis en laboratoire est d'une grande utilité, voire essentielle dans certains cas.

La connaissance des propriétés des ions moléculaires reste réduite car seuls quelques uns ont été étudiés en laboratoire (Tableau I). Les ions ont en effet une durée de vie très courte dans la plupart des environnements car ils se recombinent efficacement avec les électrons ou diffusent rapidement sous l'influence de faibles champs électriques existant près des parois de la cellule d'absorption. Ainsi il est très difficile d'obtenir des concentrations élevées d'ions moléculaires.

Compte tenu de ce dernier élément, nous nous sommes donc intéressés à mettre au point un nouveau dispositif expérimental en vue d'optimiser la production de ces espèces instables que sont les ions moléculaires positifs.

Dans ce dispositif, développé initialement par De Lucia et coll.(4), nous utilisons un confinement magnétique homogène.

	CO ⁺	HCO ⁺	HOC ⁺	DCO ⁺	DOC ⁺	N ₂ H ⁺	NO ⁺	OH ⁺	ArH ⁺	ArD ⁺	HeH ⁺	HCS ⁺	HCNH ⁺	DCNH ⁺
MM ou SM	0	0	0	0	+	0	+	0		+		0	+	+
IR	0	0				0					0	0	0	
RA	

0 : ions moléculaires observés par d'autres techniques

+ : ions moléculaires observés pour la 1ère fois grâce au confinement magnétique longitudinal

. : ions moléculaires observés par les Radio-Astronomes

TABLEAU I : Liste d'ions moléculaires susceptibles d'exister ou existant dans le milieu interstellaire.





	H_2D^+	NH_4^+	H_2F^+	H_3O^+	H_3S^+	H_2DO^+	$HOOC^+$	$DOCO^+$	$^{16}O_{18}^+$	KrD^+	$HeCN^+$	$NeCN^+$	NeH^+	$NeHe^+$	HC_3O^+
MM ou SM	+			+			+	+		0					
IR	0	0	0	0	0								0		
RA	?.			.			.								

0 : ions moléculaires observés par d'autres techniques

+ : ions moléculaires observés pour la 1ère fois grâce au confinement magnétique longitudinal

. : ions moléculaires observés par les Radio-Astronomes.

TABLEAU I (suite) : Liste d'ions moléculaires susceptibles d'exister ou existant dans le milieu interstellaire.

CHAPITRE I :
RAPPELS THEORIQUES

I - LES PLASMAS

Dans les années 1929 Langmuir et Tonks (5) ont introduit le mot plasma pour désigner un gaz ionisé électriquement neutre dans les tubes à décharges. Depuis, on continue à utiliser ce mot pour désigner un milieu gazeux partiellement ou totalement ionisé mais présentant globalement la neutralité électrique.

1) - NOTIONS GENERALES

Un gaz ionisé est un mélange ternaire de particules chargées contenant par unité de volume n_e électrons, n_{i+} ions positifs, n_{i-} ions négatifs et n_0 molécules ou fragments neutres. En général $n = n_e + n_{i-} = n_{i+}$ exprimant ainsi la neutralité macroscopique du gaz, conséquence des forces électrostatiques très intenses qui apparaissent dès que $n_e + n_{i-}$ devient différent de n_{i+} .

On définit un taux d'ionisation α tel que : $\alpha = \frac{n_{i+}}{n_0 + n_{i+}}$, déterminant la proportion du gaz ionisé.

L'état d'équilibre d'un gaz ionisé est caractérisé par les 3 grandeurs suivantes : le degré d'ionisation α , la densité des porteurs de charges $n = n_{i+} = n_e + n_{i-}$ et la température T . Cependant, l'ionisation est souvent due à la présence d'un champ électrique extérieur et en général le plasma n'est jamais en équilibre thermodynamique mais dans un état stationnaire caractérisé par les paramètres α , n et T_i , T_e , T_0 (respectivement températures ionique, électronique et moléculaire). En pratique le degré d'ionisation α varie de 10^{-10} pour des gaz peu ionisés à 1 pour des gaz entièrement ionisés.

2) - CLASSIFICATION DES PLASMAS

Si α est supérieur à 10^{-4} nous parlerons de plasmas fortement ionisés et si α est inférieur à 10^{-4} de plasmas faiblement ionisés. Les plasmas fortement ionisés sont surtout étudiés dans le domaine de la fusion thermonucléaire et de l'astrophysique où l'énergie moyenne des électrons est supérieure au KeV, correspondant à des températures électroniques T_e supérieures à 10^7 K. Quant aux plasmas faiblement ionisés à basse pression ($P < 0,1$ Torr)

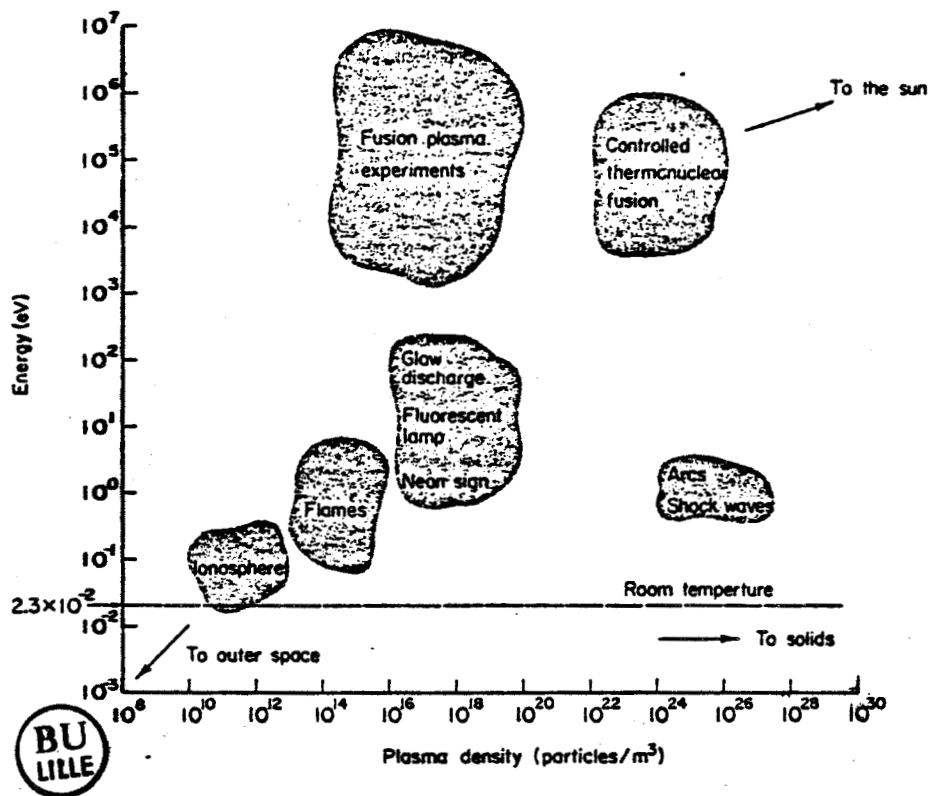


FIGURE 1 : Classification des plasmas en énergie et densité, d'après J. Shohet (6).

l'énergie moyenne des électrons y est souvent de l'ordre de quelques eV (soit T_e compris entre 10^4 à 10^5 K) ; ce sont les plasmas "froids". Un exemple typique de plasma froid est celui des décharges électriques dans un gaz basse pression.

Une classification des plasmas en fonction de l'énergie et de la densité est présentée figure 1.

II - DESCRIPTION MACROSCOPIQUE DES GAZ FAIBLEMENT IONISES

Ce paragraphe sera consacré à la description du phénomène de diffusion ambipolaire et de quelques unes de ses propriétés.

1) - PHENOMENE DE DIFFUSION AMBIPOLAIRE (D.A.)

Si l'on compare les mobilités et les coefficients de diffusion libre électronique et ionique, on trouve que $\mu_e \gg \mu_i$ et $D_e \gg D_i$. Les électrons sont donc plus mobiles et diffusent plus vite que les ions. Si

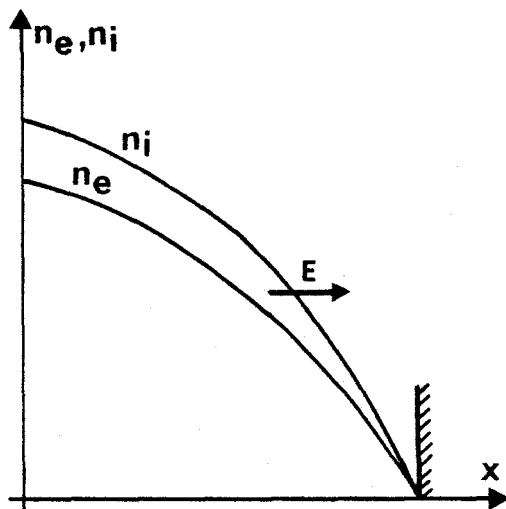


FIGURE 2 : Diffusion Ambipolaire au voisinage d'une paroi.

donc dans une région d'un plasma, par exemple au voisinage d'une paroi (figure 2), la densité de porteurs de charge varie, les électrons devraient dans cette partie du plasma, diffuser plus vite que les ions. Mais alors ils laisseraient derrière eux un surcroît d'ions rendant le plasma localement positif ; le champ électrique ainsi créé tend donc en fait à s'opposer à la diffusion des électrons ; les électrons sont retenus dans leur mouvement par la diffusion assez lente des ions ; les 2 catégories de particules diffusent solidairement ; c'est ce que l'on appelle le phénomène de diffusion ambipolaire.

Ce régime de diffusion peut être caractérisé par un coefficient D_a appelé coefficient de diffusion ambipolaire et s'exprimant comme suit :

$$D_a = \frac{D_e \mu_i + D_i \mu_e}{\mu_i + \mu_e}$$

Les études sur l'évolution de D_a en fonction de la pression et de la masse moléculaire pour divers gaz ont montré que :

- D_a décroît lorsque p augmente ($D_a \cdot p \cong \text{cte}$)
- D_a décroît lorsque la masse moléculaire augmente.

Dans le tableau II nous donnons à titre indicatif l'ordre de grandeur de D_a pour quelques gaz dans des conditions typiques de nos expériences.

(T,P)	$p = 10 \text{ mTorr}$	$p = 10 \text{ mTorr}$
Gaz	$T = 300 \text{ K}$	$T = 150 \text{ K}$
H_e	65000	29000
N_2	22000	9800
O_2^+	21600	9500
O_3^+	11000	4700

TABLEAU II : Ordre de grandeur de D_a (cm^2/s) pour quelques gaz dans des conditions typiques de nos expériences. D'après (7) (8) (9).

Durée de vie des ions

La durée de vie moyenne d'un ion, τ , peut être estimée à partir de la relation suivante :

$$\tau \sim \frac{x^2}{\pi^2 D}$$

où D (en cm^2/s) est le coefficient de diffusion d'un ion dans son gaz propre.

Le temps de séjour moyen d'un ion étant limité par la diffusion vers les parois du tube, x peut être pris égal au rayon du tube ($R = 2,5$ cm) qui fixe alors la limite de τ . Dans le tableau III nous donnons quelques ordres de grandeur de τ pour différents gaz.

$p = 10$ mTorr $T = 300$ K	$\tau(\mu s)$	$p = 10$ mTorr $T = 150$ K	$\tau(\mu s)$
$D(N_2) = 5000$	125	$D(N_2) = 2200$	60
$D(He) = 27000$	20	$D(He) = 12000$	8

TABLEAU III : *Durée de vie des ions dans quelques conditions expérimentales typiques.*

2) - QUELQUES PROPRIETES DE LA DIFFUSION AMBIPOLAIRE

a) Diffusion de plusieurs espèces

On montre que si l'on considère un mélange d'électrons et d'ions positifs, on obtient une valeur unique de D_a . Par contre si le plasma est constitué d'électrons et de deux types d'ions positifs, il y aura trois coefficients de diffusion différents (10)

$$(D_a)_e = \frac{(n_+)_1}{n_e} (D_a)_1 + \frac{(n_+)_2}{n_e} (D_a)_2$$

$$(D_a)_1 = (D_+)_1 \left(1 + \frac{T_e}{T_g}\right)$$

$$(D_a)_2 = (D_+)_2 \left(1 + \frac{T_e}{T_g}\right)$$

Ces équations montrent que la diffusion d'une espèce ionique n'est pas perturbée par la présence d'une seconde espèce ionique. Par contre $(D_a)_e$ varie suivant les concentrations relatives des différentes espèces.

b) Influence d'une mobilité ionique variable sur la Diffusion
Ambipolaire

Le coefficient de D.A. a été obtenu en supposant que la mobilité des ions positifs était une constante indépendante de l'énergie. Frost (11) a étudié l'évolution de la diffusion ambipolaire pour un long tube cylindrique dans le cas où cette hypothèse n'est plus valable. La figure 3 donne le rapport de $\frac{D_{ae}}{D_{ao}}$ (où D_{ao} est le coefficient défini au paragraphe II-1) en fonction de $\frac{au_m}{pR}$ où a est une constante caractéristique du gaz (tableau IV), u_m , l'énergie moyenne électronique, p la pression et R le rayon du tube de décharge.

Ion	Gas	a
He ⁺	He	0,040
Ne ⁺	Ne	0,040
Ar ⁺	A	0,0264

TABLEAU IV : Valeurs de a pour quelques gaz.

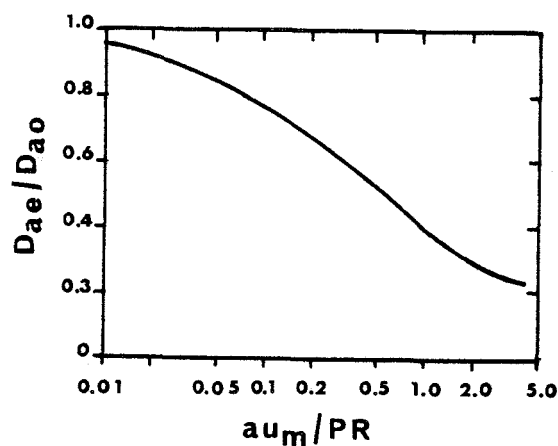


FIGURE 3 : Coefficient de D.A. effectif pour un long tube cylindrique (d'après 10).

La figure 4 ci-dessous montre la variation de densité de particules chargées en fonction du rayon du tube, calculée pour une mobilité ionique constante et variable (respectivement μ_c et μ_v).

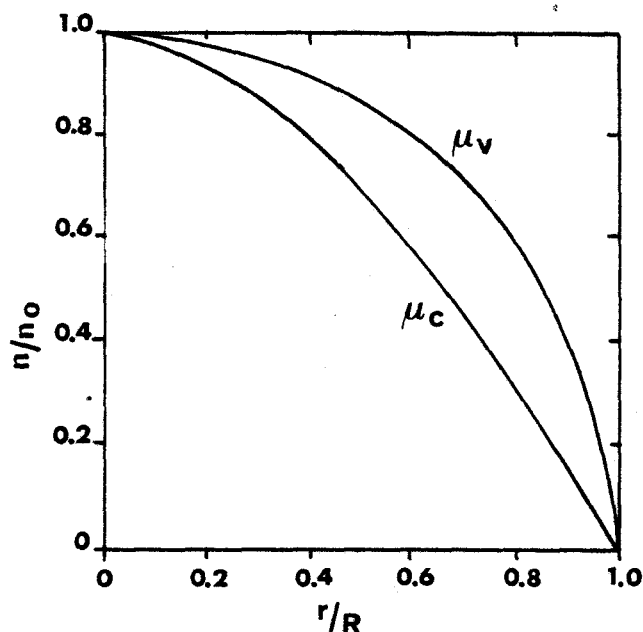


FIGURE 4 : Variation de la densité de particules chargées pour un long tube cylindrique (d'après 10).

III - REACTIONS CHIMIQUES DANS LES PLASMAS

Du fait de la présence d'un grand nombre de particules actives (électrons, ions, atomes, molécules excitées, radicaux libres ...) les processus élémentaires qui ont lieu dans les plasmas des décharges électriques dans les gaz peuvent déclencher une gamme très variée de réactions chimiques.

En général les réactions chimiques qui ont lieu lors des décharges électriques dans des gaz peuvent être classées en réactions aux électrodes et aux parois du tube de décharge, et en réactions dans le volume du gaz. Deux processus distincts ont également lieu : - d'une part la formation de nouvelles liaisons qui mènent à la création de certaines molécules électriquement neutres ou non

- d'autre part la destruction des liaisons existantes, de sorte qu'il se crée ainsi des molécules simples, des radicaux libres ou des ions.

PHENOMENES DE RECOMBINAISON EN VOLUME

a) - GENERALITES

Si la densité électronique dans un plasma est suffisamment élevée, les phénomènes de recombinaison entre particules chargées dans le volume du gaz peuvent devenir importants. Nous verrons ci-après que les mécanismes de recombinaison sont très divers : les recombinaisons pouvant être à deux ou à trois corps. Nous supposons pour l'instant que ces réactions se produisent en tous cas entre électrons et ions ; ceci élimine le cas des gaz électronégatifs où les ions négatifs jouent un rôle important.

Dans ces conditions le taux de disparition des électrons peut s'écrire :

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = - \alpha n_e n_i$$

où α est appelé coefficient de recombinaison ; si les réactions sont effectivement des réactions binaires électron-ion, α est alors un vrai taux de réaction binaire indépendant des densités et fonction essentiellement de la température électronique T_e . Si au contraire, des réactions à trois corps interviennent c'est un coefficient apparent qui est en général fonction des diverses densités en jeu (n_e , n_i , n_0) ainsi que de T_e .

Quoiqu'il en soit on peut écrire dans un plasma neutre le terme de recombinaison sous la forme :

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = - \alpha n_e^2$$

C'est un terme non linéaire par rapport à la densité n_e : son importance est d'autant plus grande que n_e est plus grand ; d'où les deux conclusions générales suivantes :

- les phénomènes de recombinaison en volume ne sont importants que dans les plasmas suffisamment denses
- la recombinaison en volume lorsqu'elle est importante tend à uniformiser spatialement la densité n_e .

b) - IMPORTANCE COMPAREE DES PERTES PAR DIFFUSION ET PAR RECOMBINAISON EN VOLUME

Il est indispensable de se faire une idée des domaines de densité pour lesquels les pertes par phénomènes de recombinaison en volume sont importantes par rapport à celles par diffusion.

En égalant l'expression du taux de pertes par diffusion à celle du taux de pertes par recombinaison en volume, on peut obtenir une condition qui va définir les densités électroniques critiques (*) qui séparent les deux domaines de recombinaison

$$\alpha n_e^2 = \frac{D_a}{\Lambda^2} n_e$$

où Λ est la longueur de diffusion dans le mode fondamental.

En utilisant l'expression approchée du coefficient de diffusion ambipolaire, $D_a \cong D_i \left(1 + \frac{T_0}{T_i}\right)$, de la relation d'Einstein, $\frac{D_i}{\mu_i} = \frac{kT_i}{q_i}$ et en introduisant la mobilité réduite μ_{i0} , on a : $n_e n_0 \Lambda^2 \alpha = \frac{\mu_{i0} n_L}{q_i} (kT_e + kT_i)$.

En pratique les mobilités réduites μ_{i0} sont de l'ordre de $10 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. En introduisant cette valeur moyenne et en supposant $kT_i = kT_e = 2\text{eV}$ la formule ci-dessus devient :

$$n_e n_0 \Lambda^2 \alpha \sim 10^{21}$$

Les coefficients de recombinaison α variant de 10^{-7} à $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, l'on peut donc établir le tableau V qui fournit les valeurs critiques de n_e pour quelques cas typiques.

(*) Ce calcul n'est qu'un calcul d'ordre de grandeur.

$\alpha(\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$	$n_0 \Lambda^2$	$p = 10 \text{ mTorr}$ $\Lambda = 3 \text{ cm}$ $n_0 = 310^{14} \text{ cm}^{-3}$	$p = 1 \text{ Torr}$ $\Lambda = 1 \text{ cm}$ $n_0 = 310^{16} \text{ cm}^{-3}$
10^{-7}		10^{14}	$3 \cdot 10^{11}$
10^{-10}		10^{17}	$3 \cdot 10^{14}$
10^{-12}		10^{19}	$3 \cdot 10^{16}$

TABLEAU V : *Ordre de grandeur des valeurs critiques de n_e pour lesquelles la recombinaison en volume devient importante ($\mu_{i0} = 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $kT_e = kT_i = 2 \text{ eV}$).*

Les pressions généralement utilisées dans nos expériences étant voisines de 10 mTorr, 10^{14} cm^{-3} semble être la valeur critique minimale de n_e . Pour toute densité électronique inférieure à 10^{14} cm^{-3} nous serons donc dans le cas où les pertes par diffusion seront importantes par rapport à celles par recombinaison en volume. Les densités n_e observées dans nos conditions étant de l'ordre de 10^{10} à 10^{11} cm^{-3} , nous serons donc dans un régime de pertes par diffusion.

c) - MECANISMES ELEMENTAIRES DE RECOMBINAISON

Les mécanismes de recombinaison sont extrêmement variés. L'étude de ces derniers est un sujet en pleine évolution. Nous nous contenterons de dresser le tableau des divers mécanismes et de la terminologie qui les accompagnent.

Nous avons inclus dans ce tableau les réactions d'attachement.

a) Recombinaison électronique

- radiative : $e + M^+ \rightarrow M(f) + h\nu$
- par collision triple eei : $e + e + M^+ \rightarrow M(f) + e$

- radiative collisionnelle : combinaison des deux précédentes + transition
- dissociative : $e + AB^+ \rightarrow A(f) + B(e)$
- par collision triple eio : $e + A^+ + B \rightarrow A(f) + B(e)$

β) Attachement

- radiatif : $e + A \rightarrow A^- + h\nu$
- dissociatif : $e + AB \rightarrow A^- + B$
- par collision triple : $e + AB + X \rightarrow AB^- + X$

γ) Recombinaison ionique

- à deux corps : $A^- + B^+ \rightarrow A(f) + B(e)$
- à trois corps : $X^- + Y^+ + Z \rightarrow X + Y + Z$

Les indices f et e sont relatifs aux états quantiques des différents corps (respectivement fondamental ou excité).

IV - LES DECHARGES ELECTRIQUES DANS UN MILIEU GAZEUX

Il est utile de connaître les mécanismes régissant le fonctionnement d'une décharge électrique. C'est ce que propose ce paragraphe. Mais les processus participant au fonctionnement de la décharge sont en réalité des phénomènes complexes, et tous ne sont pas encore expliqués : la structure en anneaux de la colonne positive, l'influence des matériaux et de la géométrie de la cathode en sont quelques exemples. Aussi, nous nous limiterons à une description principalement phénoménologique de la décharge à courant continu.

1) - DEFINITION D'UNE DECHARGE. LES REGIMES DE FONCTIONNEMENT

Si dans un gaz, au moyen d'un mécanisme quelconque, apparaissent des charges libres (électrons, ions positifs ou négatifs), le gaz devient conducteur et le terme de décharge électrique s'applique à tous les mécanismes de passage du courant dans celui-ci.

L'application d'une tension continue entre deux électrodes reste néanmoins la méthode la plus classique pour réaliser une décharge et nous la prendrons en exemple.

a) Caractéristique courant-tension d'une décharge électrique

Soit un tube non conducteur rempli d'un gaz sous une pression moyenne de l'ordre de 1 Torr, et muni d'électrodes à ses extrémités.

L'application d'une tension continue entre les électrodes fait passer à travers le tube un courant électrique qui n'est limité que par la résistance du gaz se trouvant entre les électrodes (résistance interne) et par la résistance de charge montée en série dans le circuit extérieur (figure 5).

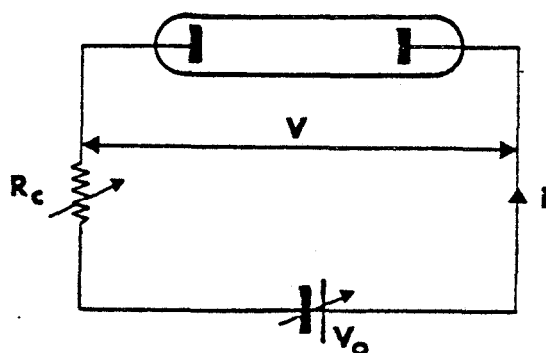
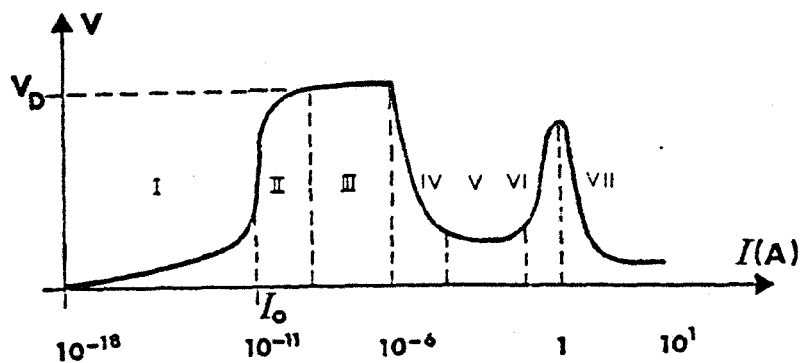


FIGURE 5 : Réalisation d'une décharge à courant continu.

En ajustant les valeurs R_c et V_o , on peut faire varier l'intensité du courant I depuis des valeurs très faibles de l'ordre de 10^{-18} A jusqu'à quelques 10 A. Et à chaque valeur de I correspond une valeur V de la tension aux bornes du tube ce qui définit la caractéristique tension-courant de la décharge dont l'allure est représentée sur la figure 6.

Sur la caractéristique de la décharge apparaissent plusieurs régimes de fonctionnement. Ils seront décrits dans ce chapitre à l'exclusion des décharges sombres qui correspondent aux courants les plus faibles.



Décharges sombres	}	Région I	: Décharge non autonome (DNA) sans multiplication électronique (ME).
		Région II	: Décharge non autonome avec multiplication électronique
		Région III	: Décharge de Townsend
Décharges lumineuses	}	Région IV	: Décharge subnormale
		Région V	: Décharge normale
		Région VI	: Décharge anormale
		Région VII	: Transition
		Région VIII	: Décharge d'arc.

FIGURE 6 : Caractéristique courant-tension et différents régimes de la décharge à courant continu d'après (12).

b) Points de fonctionnement. Critère de stabilité de Kaufmann

La courbe représentative de la caractéristique n'est pas monotone et le point de fonctionnement de la décharge correspond à l'intersection de la caractéristique avec la droite de charge d'équation :

$$V = V_0 - R_C I \quad (1)$$

où I est le courant traversant la décharge

V est la tension aux bornes des électrodes.

Il arrive donc que plusieurs points de fonctionnement soient ainsi déterminés dont certains sont stables et d'autres instables (figure 7).

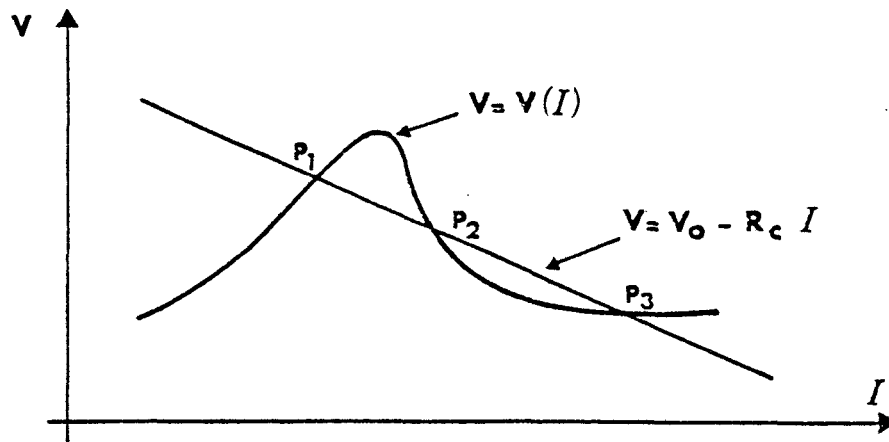


FIGURE 7 : Intersection de la droite de charge et de la caractéristique $V-I$ de la décharge

P_1 et P_3 : points stables

P_2 : points instables.

d'après (12).

Appliquons au système une perturbation de faible intensité et de courte durée. Il se produit alors une variation δI du courant électrique qui conduit à une variation δV de la tension aux bornes de la décharge telle que :

$$\delta V = \left(\frac{dV}{dI} \right) \delta I \quad (2)$$

où $\frac{dV}{dI}$ est la pente de la caractéristique au point de coordonnées (I, V) ainsi qu'à une force électromotrice d'auto-induction :

$$\Delta V_0 = -L \frac{d(\delta I)}{dt}$$

où L est l'inductance du circuit.

L'équation de la droite de charge s'écrit alors :

$$V + \delta V = V_0 + \Delta V_0 - R_c (I + \delta I)$$

d'où il vient en retranchant les deux équations (1) et (2)

$$L \cdot \frac{d\delta I}{dt} = - \left(R_c + \frac{dV}{dI} \right) \delta I$$

La solution de cette dernière équation fournit l'intensité du courant traversant la décharge :

$$I + \delta I \cdot \exp \left[-\frac{1}{L} \left(R_C + \frac{dV}{dI} \right) t \right]$$

De sorte qu'une variation initiale δI du courant entrainera une nouvelle augmentation si :

$$R_C + \frac{dV}{dI} < 0$$

ou s'annulera si : $R_C + \frac{dV}{dI} > 0$ (3)

Dans le premier cas, l'état est instable. Il correspond aux points de la caractéristique où la pente $\left(\frac{dV}{dI}\right)$ est négative et supérieure en valeur absolue à la pente (R_C) de la droite de charge.

Dans le second cas, l'état est stable. Il correspond aux points de la caractéristique où la pente est soit positive, soit inférieure en valeur absolue à la pente de la droite de charge.

La condition écrite en (3) est connue sous le nom de critère de Kaufmann.

Ainsi, il est possible par un choix convenable de R_C et V_0 d'atteindre chaque point de la caractéristique avec un fonctionnement stable.

2) - LA DECHARGE LUMINESCENTE

a) Structure de la décharge lumineuse

Les régions cathodiques d'une décharge lumineuse typique sont constituées par : (figure 8)

- l'espace d'Aston, couche mince et complètement sombre
- la lueur cathodique couche mince, faiblement lumineuse et diffuse vers l'anode

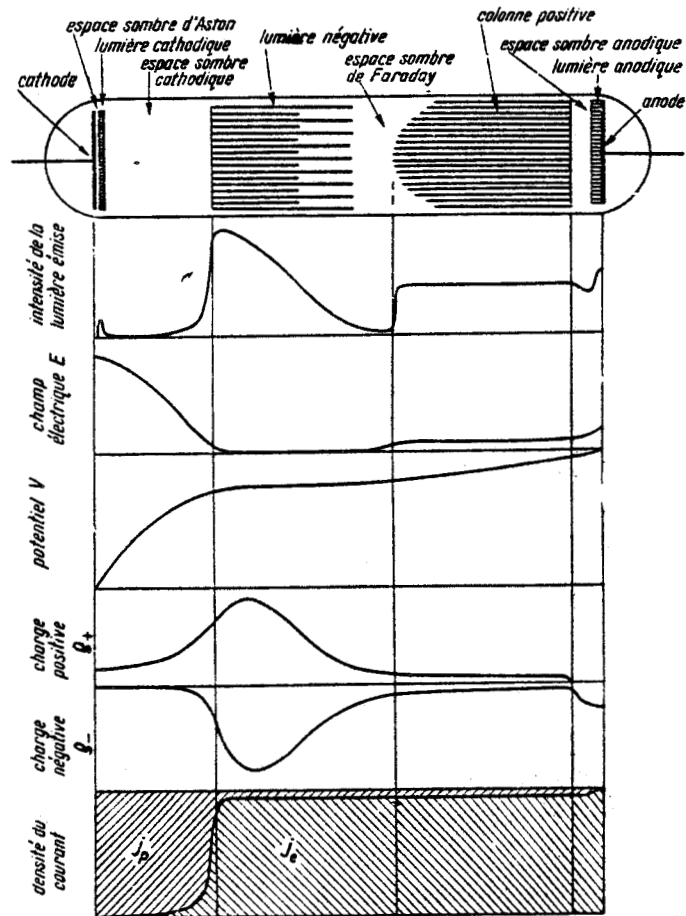


FIGURE 8 : Classification de la décharge lumineuse (d'après 12)

- l'espace sombre cathodique (espace de Hittorf ou de Crookes) : cette région émet une très petite quantité de lumière
- la lueur négative, partie la plus brillante de la décharge. L'épaisseur de la lumière négative est comparable à celle de l'espace sombre cathodique (\sim quelques cm) et sa couleur est caractéristique pour chaque gaz.

- L'espace sombre de Faraday (région de faible luminosité). Sa longueur augmente avec le rayon du tube.
- La colonne positive constitue le plasma de la décharge luminescente.

Elle se présente sous la forme d'une longue colonne lumineuse de couleur caractéristique pour chaque gaz. Dans beaucoup de cas, cette partie n'est pas homogène, mais elle se présente sous la forme de stries fixes ou mobiles.

Les régions voisines de l'anode dans une décharge luminescente typique sont :

- l'espace sombre anodique. L'épaisseur de cet espace est faible, mais à basse pression (1 mTorr) peut devenir appréciable.
- la lueur anodique augmente généralement avec la diminution de pression, présentant des formes et des couleurs spécifiques, fonctions du matériau et de la géométrie de l'anode, ainsi que d'autres paramètres de la décharge. La lueur anodique est spécialement étendue dans les gaz électronégatifs.

Dans notre dispositif expérimental nous avons utilisé une cathode creuse. Nous décrirons donc le mécanisme de la décharge luminescence anormale qui du point de vue théorique s'apparente à l'effet de cathode creuse. Aussi afin de ne pas alourdir la présentation du mécanisme de la décharge, nous ne nous intéresserons pas à la colonne positive qui dans notre cas ne présente pas d'intérêt et utiliserons un modèle simple pour décrire les différentes zones qui nous concernent.

b) Mécanisme de la décharge

Les électrons quittant la cathode avec une énergie de quelques électron-volts, sont rapidement accélérés par le champ intense régnant au voisinage de la cathode et forment un faisceau quasi monocinétique. Sur un trajet très court, ils gagnent l'énergie correspondant au maximum de la section efficace d'excitation électronique et la première lueur cathodique apparaît très nettement : l'épaisseur de cette région est très petite, l'énergie des électrons dépassant très vite celle correspondant au maximum de la

section efficace d'excitation électronique. Les électrons qui ont produit des excitations et qui ont donc perdu presque toute leur énergie sont de nouveau accélérés, engendrant quelques couches lumineuses de ce genre de plus en plus faibles. Après la traversée de l'espace sombre cathodique, ceux-ci deviennent ultérieurement trop énergétiques pour produire une excitation importante du gaz. Ce faisceau d'électrons primaires (d'énergies de l'ordre de celle correspondant à la chute cathodique) va produire une ionisation intense dans une région appelée lumière négative. De nombreux électrons secondaires sont ainsi formés, d'énergie beaucoup plus petite, mais néanmoins suffisante aussi bien pour provoquer une excitation importante des atomes ou molécules du gaz que pour provoquer de nouvelles ionisations. Il se forme alors dans cette région un plasma pratiquement équipotentiel. Weizel, Rompe et Schön (13) ont mis en évidence dans ce plasma l'existence de trois groupes d'électrons distincts, les électrons primaires, secondaires et ultimes :

- le groupe des électrons primaires (quelques dizaines d'eV) qui sont en faible nombre, forme le faisceau qui vient de la chute cathodique

- les électrons secondaires ayant une énergie moyenne de 5 à 10 eV sont plus nombreux et produisent l'excitation et l'ionisation du gaz. Ce groupe d'électrons est produit par plusieurs processus : ionisation produite par les primaires, recombinaison électron-ion en présence d'un troisième électron qui reçoit l'énergie de recombinaison, interaction des primaires et des ultimes à la suite de laquelle l'énergie cinétique de ces derniers augmente

- enfin le groupe des ultimes (électrons thermalisés à la température du plasma) est le plus dense et a une distribution maxwellienne correspondant à une énergie moyenne de l'ordre de l'eV.

Pour indication nous donnons les mesures de densités relevées par Francis (14) en 1956 dans une décharge dans du Néon ($p = 1$ torr) : $5 \cdot 10^6$, $5 \cdot 10^7$, $4 \cdot 10^9$ respectivement pour les primaires, les secondaires et les ultimes.

Ainsi, dans la lueur négative, les faisceaux monoénergétiques d'électrons disparaissent graduellement au profit d'un mouvement désordonné. un gradient élevé de concentration attire les électrons de la lueur négative

vers l'espace sombre de Faraday, qui peut être considéré comme une répétition de l'espace sombre cathodique. La différence essentielle entre ces deux espaces consiste en ce que le nombre d'excitations est réduit dans l'espace sombre cathodique, l'énergie des électrons étant trop élevée, et dans l'espace de Faraday l'énergie des électrons étant trop faible. Après une distance relativement grande parcourue dans le champ faible de l'espace sombre de Faraday, les électrons commencent à acquérir de nouveau l'énergie suffisante pour exciter et ioniser le gaz, ce qui marque l'apparition de la colonne positive.

V - LA CHIMIE DU MILIEU INTERSTELLAIRE

Dans le milieu interstellaire, la chimie suit des voies originales. Les réactions mettent à profit la présence d'atomes ionisés d'une part, de poussières interstellaires d'autre part.

Pour former une molécule, il ne suffit pas que 2 atomes se rencontrent. Plusieurs autres conditions doivent être réunies. Les premières ont trait à des arguments énergétiques. La température du milieu interstellaire étant très basse, les réactions endothermiques ne peuvent se produire et seules les réactions exothermiques peuvent avoir lieu. Mais dans ce cas, l'excès d'énergie qui résulte de la formation de la molécule doit pouvoir être évacué, faute de quoi la molécule se redissocie aussitôt formée. La seule façon pour la molécule qui est en train de se former de perdre son énergie et de se stabiliser est d'émettre un photon qui l'évacue. Mais cette transition d'un niveau excité au fondamental est souvent elle-même interdite par des règles de sélection.

En revanche, cette difficulté que présentent presque toutes les réactions d'association directe ($A+B \rightarrow AB$) n'existe pas dans des réactions du type $A+B \rightarrow C+D$: en effet, l'excès d'énergie peut être emporté sous forme d'énergie cinétique par les fragments moléculaires C et D.

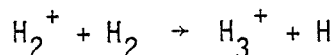
Dans les conditions précédentes encore faut-il que les atomes vainquent une force répulsive (barrière d'activation) qui peut exister même si la réaction est exothermique. Mais l'existence de barrières d'activation pour la plupart des réactions entre atomes et molécules neutres, devient un obstacle

insurmontable aux basses températures interstellaires et à quelques exceptions près ces réactions seront inefficaces.

Les réactions ions-atomes ou ions-molécules ne présentent presque jamais de barrière d'activation, aussi la chimie interstellaire en phase gazeuse est-elle essentiellement une chimie ionique.

Dans le milieu interstellaire diffus, les photons ultraviolets provenant des étoiles chaudes ionisent presque entièrement le carbone, le soufre, le silicium et tous les métaux mais pas l'oxygène et l'azote. Les ions C^+ , les plus abondants, sont le point de départ de la chimie. Dans les grands nuages interstellaires, opaque aux ultraviolets, l'ionisation par les rayons cosmiques prend le relais et produit surtout H^+ , H_2^+ et He^+ car H , H_2 et He sont plus abondants qu'aucune autre particule.

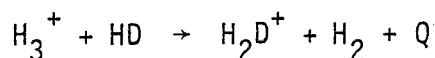
Ces dernières années ont vu se construire des modèles de chimie interstellaire qui reproduisent assez bien l'abondance observée des molécules les plus simples, la formation des plus complexes étant moins bien comprise. La découverte de HCO^+ , prédite depuis longtemps par ces modèles, a montré de façon fort satisfaisante que les idées de base de la chimie interstellaire ionique sont correctes. Cet ion moléculaire se forme par la chaîne de réactions :



Un des grands succès de la chimie ionique est l'explication de l'abondance anormale de certaines espèces moléculaires deutérées par rapport à leurs correspondants hydrogénés.

Dans le milieu interstellaire, le deutérium est présent à raison d'un atome pour environ 10^5 atomes d'Hydrogène. Cependant des molécules deutérées comme DCN, DCO⁺ etc. ne sont que 100 à 1000 fois moins abondantes que leurs correspondants hydrogénés HCN, HCO⁺ etc ...

L'explication a été fournie en 1977 par le français Guélin et les américains Langer, Snell et Wootten (15). Dans le cas de DCO^+ , un intermédiaire obligé est la molécule H_3^+ ; or il existe une réaction d'échange isotopique rapide qui remplace H par D dans H_3^+ :



Cette réaction est favorisée à basse température et H_2D^+ se forme en abondance au détriment de H_3^+ et de HD (réservoir quasi-inépuisable de deutérium).

Suivant le même schéma conduisant de H_3^+ à HCO^+ , H_2D^+ conduit à son homologue DCO^+ .

La surabondance de H_2D^+ permet donc de prédire un rapport $\text{DCO}^+/\text{HCO}^+$ supérieur à celui de D/H.

Cette chaîne de réactions est régulée par la présence d'électrons libres qui se recombinent avec HCO^+ et DCO^+ pour redonner de l'hydrogène, du deutérium et du monoxyde de Carbone. Le rapport d'abondance observé $\text{DCO}^+/\text{HCO}^+$ donne donc directement les indications sur l'abondance de ces électrons dans les nuages interstellaires : on trouve qu'il en existe moins d'un pour 10^8 molécules d'hydrogène (16).

Bien que la chimie ionique n'explique pas tout et qu'il faille admettre que d'autres formes de réactions existent (par exemple réactions autour des grains de poussières), celle-ci constitue néanmoins une hypothèse renforcée par de nombreux succès d'interprétation. Cela renforce évidemment notre intérêt à développer les études spectroscopiques sur des ions afin de permettre leur identification en milieu interstellaire.

CHAPITRE II :
LA CELLULE A CONFINEMENT
MAGNETIQUE LONGITUDINAL

Ce deuxième chapitre est consacré à la description de la technique de production d'ions moléculaires en laboratoire développée initialement par De Lucia et al. (4). Dans ce dispositif, nous utilisons un champ magnétique longitudinal pour modifier les paramètres physiques d'une décharge lumineuse.

De plus, le comportement des raies en fonction du champ magnétique peut être utilisé pour discriminer les signaux provenant d'espèces ioniques de ceux issus de molécules neutres (le comportement des raies en fonction du champ magnétique étant présenté dans le paragraphe I-2 du chapitre III).

Dans un premier paragraphe, nous allons donner le principe du confinement magnétique. La description du dispositif expérimental fera l'objet du second, tandis que le paragraphe III sera consacré aux dispositifs de stabilisation des sources hyperfréquences, de détection et de traitement du signal utilisés.

I - PRINCIPE DU CONFINEMENT PAR UN CHAMP MAGNETIQUE LONGITUDINAL

Comme nous l'avons vu précédemment dans la description de la décharge luminescente, le phénomène d'ionisation dans la lumière négative transforme la nature du mouvement électronique : la structure quasi-monocinétique dans la zone cathodique devenant désordonnée après la lumière négative. De plus les mesures de densité électronique relevée par De Lucia ($n_e \approx 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) sont inférieures à la densité électronique critique pour laquelle les pertes en volume sont supérieures à celles par diffusion. Nous nous situons donc dans le régime de pertes par diffusion ambipolaire et nous allons montrer comment un champ magnétique longitudinal peut confiner les électrons ionisants.

Quand la densité d'électrons et d'ions dans un plasma devient assez grande ($n_i \approx n_e > 10^8 \text{ cm}^{-3}$) leur répulsion mutuelle d'origine coulombienne affecte leur diffusion libre (cette modification pouvant être discutée en terme d'un champ radial créé par une charge d'espace). On se trouve alors dans le régime de diffusion ambipolaire caractérisé par le coefficient D_a .

Hoyaux (17) a montré que les mobilités des électrons et des ions qui sont respectivement μ_e et μ_i en l'absence de champ magnétique sont corrigés au second ordre par la courbure de leurs trajets et qu'ils deviennent :

$$\mu_e^\perp = \mu_e / \left| 1 + (\mu_e)^2 B^2 \right|$$

$$\mu_i^\perp = \mu_i / \left| 1 + (\mu_i)^2 B^2 \right|$$

Ce sont les mobilités appelées "perpendiculaires" c'est-à-dire les mobilités effectives quand la "force de dérive" (le champ électrique) est perpendiculaire aux lignes du champ magnétique. Les mobilités appelées "parallèles" sont inchangées.

Dans ces conditions, le coefficient de diffusion ambipolaire devient :

$$D_a^\perp = \frac{D_a}{1 + \mu_e \mu_i B^2}$$

et par suite le flux radial de porteurs de charge s'exprime maintenant :

$$\Gamma_r = - \frac{D_a}{b_a} \frac{\partial n}{\partial r} \quad \text{où } b_a = 1 + \mu_e \mu_i B^2$$

Le flux longitudinal $\Gamma_z = - D_a \frac{\partial n}{\partial z}$ quant à lui n'est pas modifié.

Dans leurs travaux, Birckerton et Von Engel (18) ont mesuré la composante radiale du champ électrique et ont constaté une diminution de celui-ci en présence d'un champ magnétique longitudinal (figure 9).

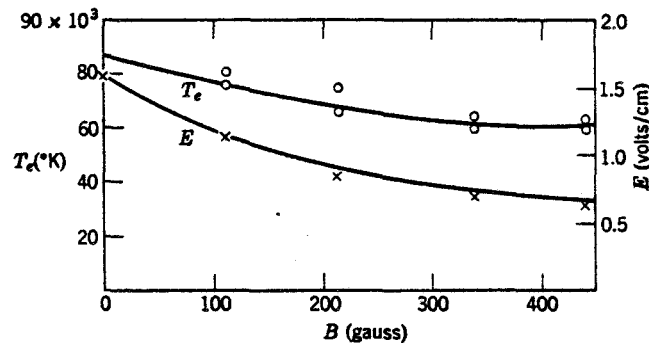


FIGURE 9 : Champ électrique radial et température électronique en fonction d'un champ magnétique.

L'application d'un champ magnétique longitudinal produit donc une limitation du mouvement latéral des électrons diffusés à la suite des collisions ionisantes. Les pertes par recombinaison sur les parois, relativement faible dans la zone cathodique mais importantes à partir de la lumière négative sont alors réduites ; on assiste alors à l'allongement de la lumière négative.

En conclusion et comme l'avait montré Simon (19) et (20), si le champ magnétique est suffisamment intense, il arrive un moment où les électrons se déplacent virtuellement le long des lignes de forces magnétiques.

Dans ces conditions, on a $\mu_{\perp}^e \ll \mu^e$ et les électrons ont tendance à rejoindre l'anode plutôt que les parois. Au contraire, les ions positifs à cause de leur masse ne voient pas leurs trajectoires incurvées comme celles des électrons. Dans ce cas on a $\mu_{\perp}^i \sim \mu_i$.

II - DISPOSITIF DE PRODUCTION DU PLASMA

Cette partie du chapitre est consacrée à la description du dispositif expérimental développé à Lille et permettant d'optimiser la production en ions positifs.

Il s'agit principalement de la description :

- de la cellule d'absorption proprement dite
- de l'alimentation en gaz
- du système de pompage
- du système d'excitation du gaz
- du système de confinement.

1) - LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL

La figure 10 montre une vue d'ensemble de la cellule d'absorption que nous avons mise au point pour la production et l'étude spectroscopique d'ions moléculaires positifs.

Un tube en pyrex à double enveloppe (respectivement de 50 mm et de 78 mm de diamètre intérieur) de 1050 mm de long est connecté par l'intermédiaire d'un raccord évasé à une croix en pyrex où s'effectuent les opérations suivantes :

- mesure de pression
- alimentation électrique de l'anode
- sortie de pompage
- détection du signal avec un détecteur InSb (Advanced Kinetics type IRD4) dont le principe de fonctionnement est décrit dans (21).

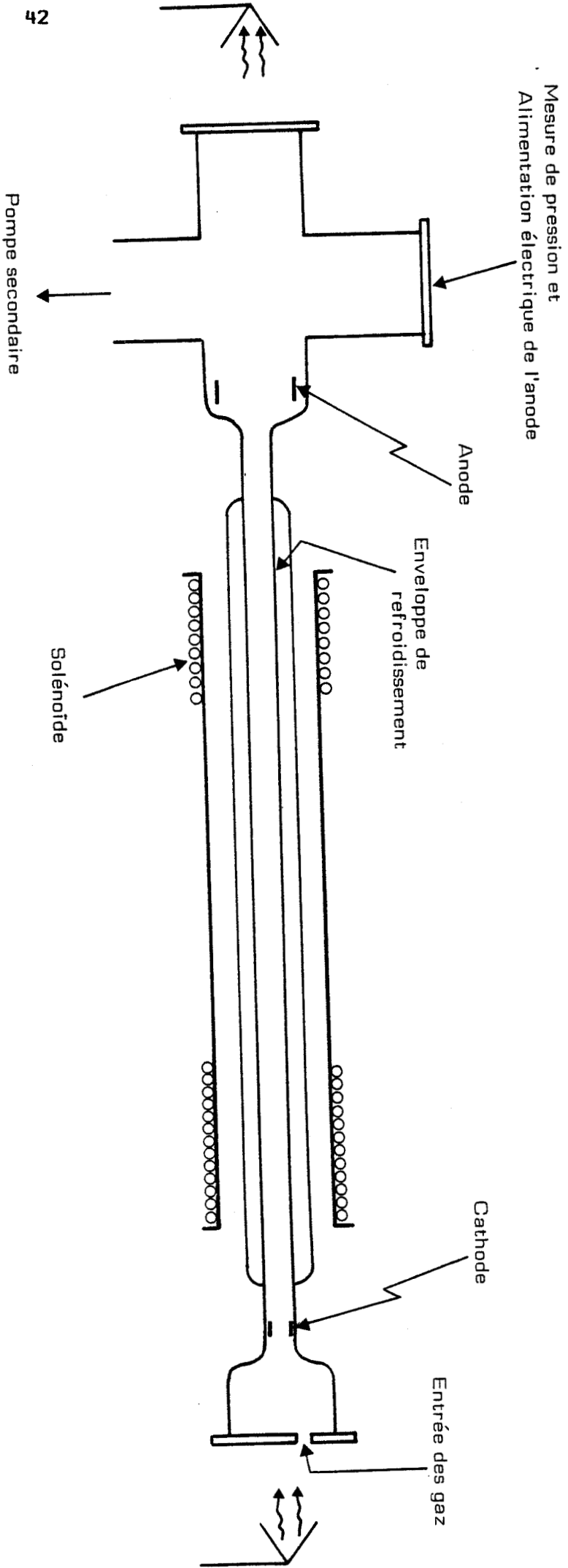
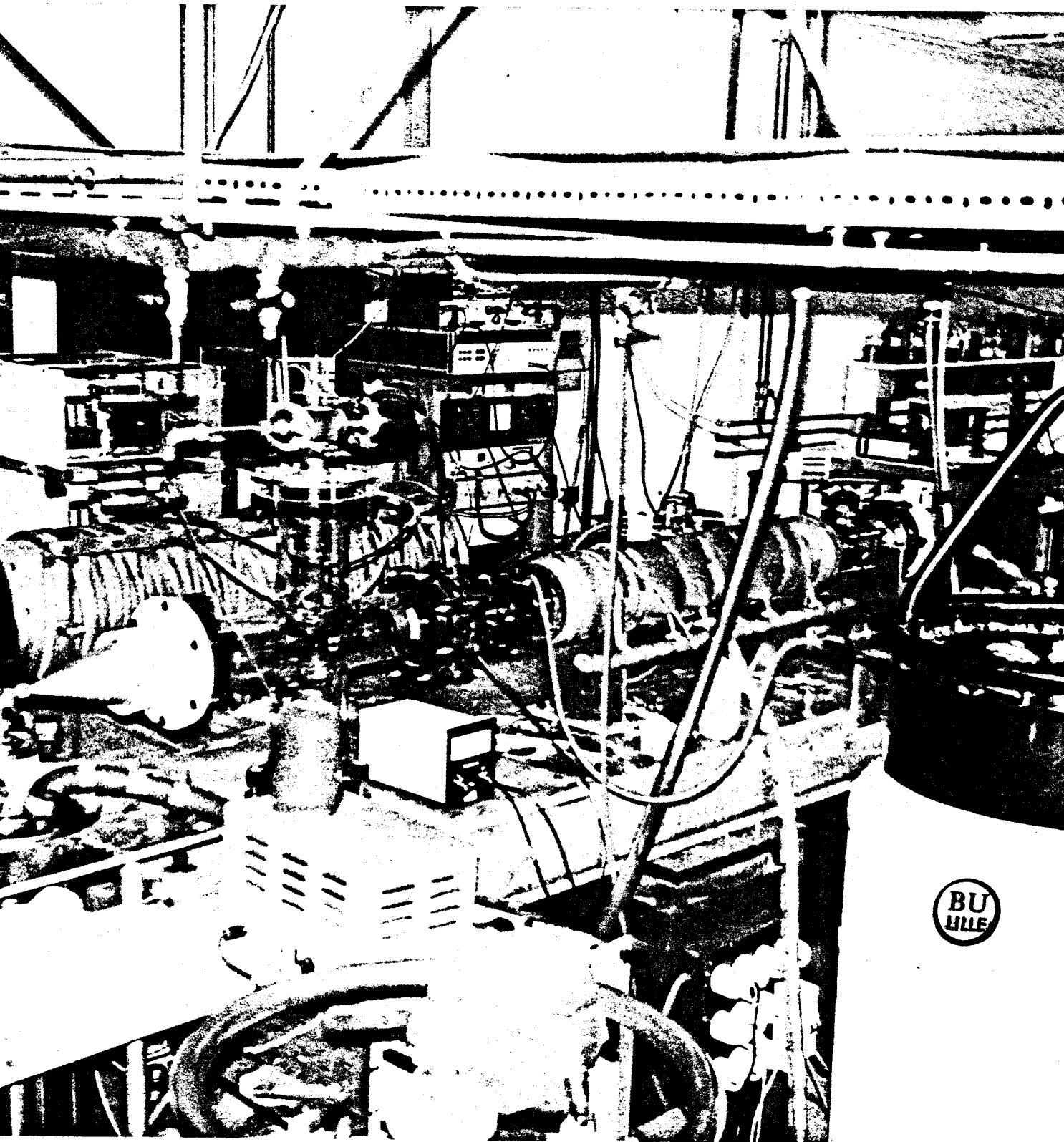
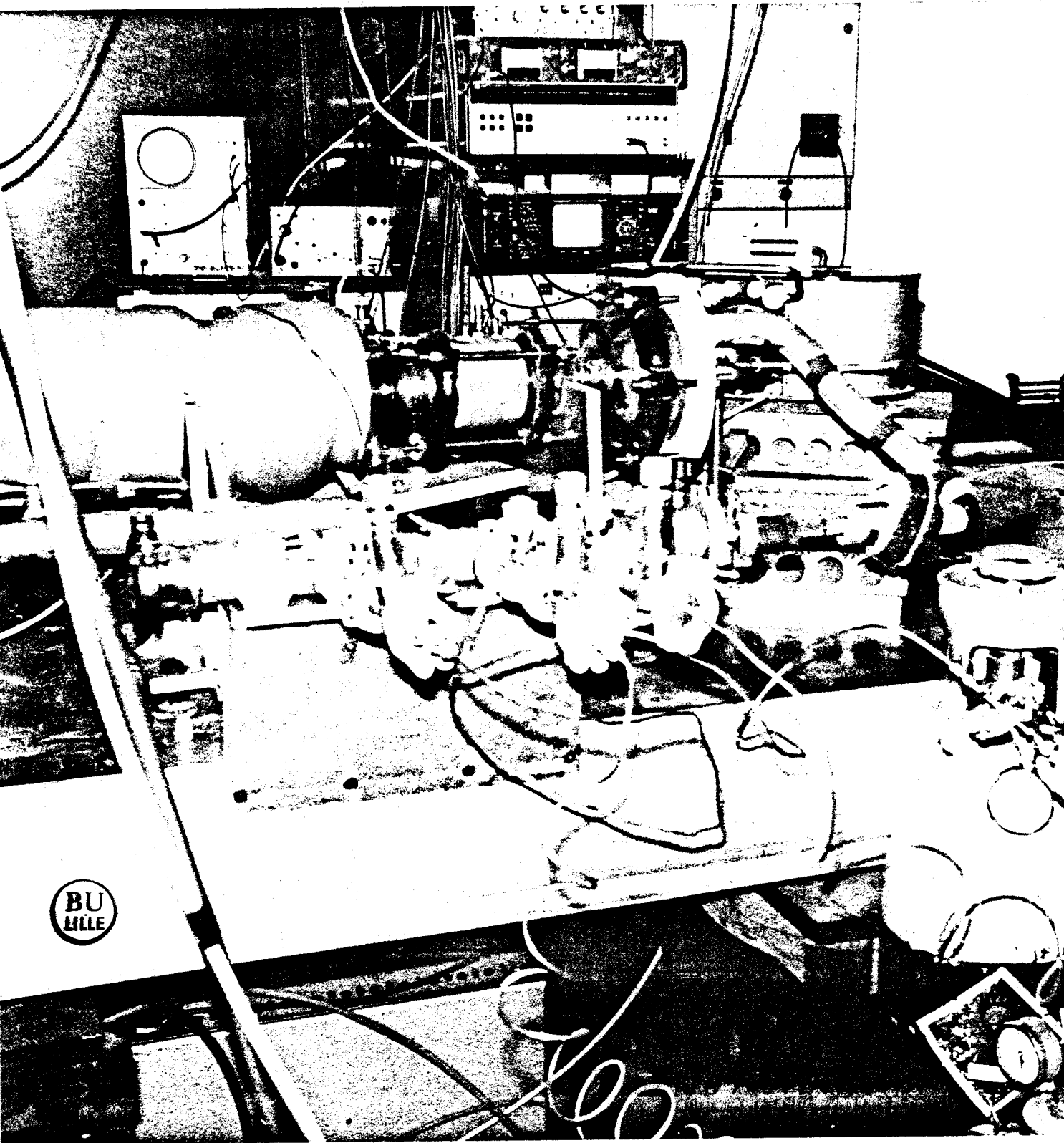


FIGURE 10 : Schématisation du dispositif expérimental.





Pour l'observation du plasma, des fenêtres en PTFE (transparentes aux ondes millimétriques et submillimétriques) sont prévues sur les extrémités de la cellule.

Le refroidissement du gaz (en vue de peupler les niveaux d'énergie les plus bas) est assuré par une circulation d'alcool éthylique ou d'azote liquide dans la double enveloppe. La gamme de température de refroidissement accessible est alors soit égale à -196°C soit comprise entre la température ambiante et -70°C .

La figure 11 schématise le principe du refroidissement par circulation d'alcool éthylique.

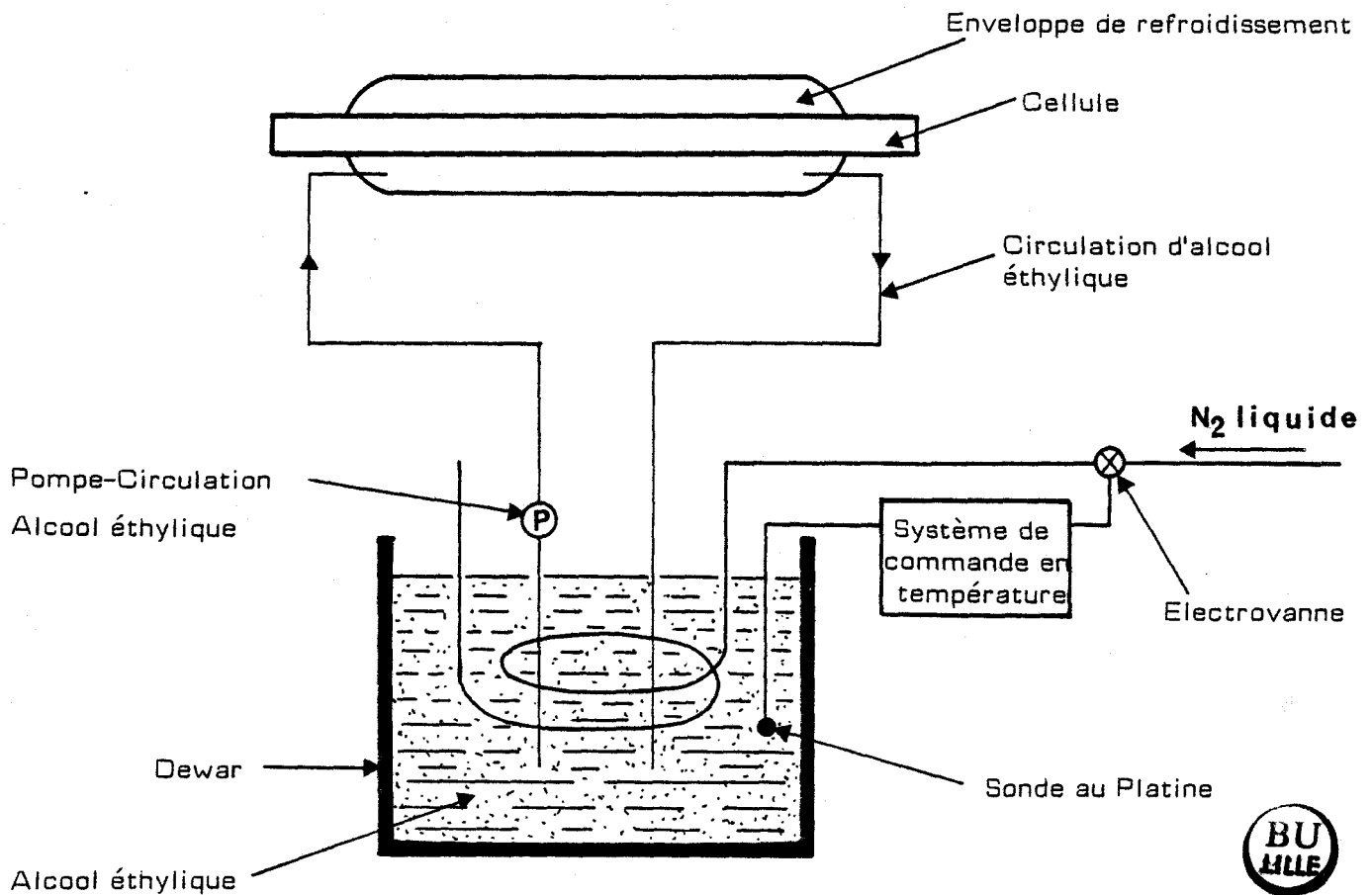


FIGURE 11 : Schéma du circuit de refroidissement à l'alcool éthylique.

2) - SYSTEME D'IONISATION DU GAZ

L'ionisation du gaz est assurée par une décharge continue entre deux électrodes :

- une cathode creuse en acier inoxydable de diamètre intérieur de 50 mm, polarisée négativement et placée du côté des entrées de gaz sert de raccord entre deux tubes en verre

- une anode creuse en acier inoxydable de diamètre intérieur 70 mm, reliée à la masse et placée dans la croix en pyrex.

Une telle géométrie de la cathode donne naissance à un régime de décharge appelé "régime de cathode creuse" ou "régime anormal". L'utilisation d'électrodes de diamètres supérieurs ou égaux à celui du tube intérieur en pyrex (diamètre 50 mm) permet d'obtenir une meilleure propagation et transmission de l'onde hyperfréquence.

3) - ALIMENTATION EN GAZ ET SYSTEME DE POMPAGE

. L'entrée d'alimentation en gaz est composée :

- d'un mélangeur en acier inoxydable muni de cinq brides pneurop et de cinq vannes pointeaux Air Liquide type VIA/RX

- d'un tube en verre (longueur 10 cm) contenant de la laine de verre. Cette partie a pour rôle d'éviter tout amorçage de la décharge entre la cathode et le mélangeur relié à la masse.

. Le pompage est effectué à partir de la croix. Ce système est à deux étapes : une pompe primaire à palettes (Alcatel, débit $30 \text{ m}^3/\text{h}$) et une pompe à diffusion d'huile (Alcatel 6150 ; débit : 900 l/s) .

La liaison entre la cellule et la pompe est assurée par une vanne d'isolement à soufflet. Lorsque la vanne est ouverte au maximum, le vide limite contrôlé par une jauge Penning placé au niveau de la croix est égal à 10^{-6} Torr.

4) - DISPOSITIF DU CONFINEMENT MAGNETIQUE LONGITUDINAL

Un solénoïde de 85 cm de long composé de 6 couches de fil de cuivre émaillé (de diamètre 1.4 mm) enroulé sur un cylindre en cuivre est placé coaxialement au tube à double enveloppe de la cellule d'absorption. Cela nous permet d'obtenir un champ magnétique longitudinal de 45 Gauss par ampère débité dans le solénoïde. Par refroidissement du solénoïde et de la double enveloppe à l'azote liquide nous avons pu obtenir un champ magnétique de l'ordre de 400 G.

III - SOURCES HYPERFREQUENCE ET DISPOSITIFS DE STABILISATION

DETECTION ET TRAITEMENT DU SIGNAL

Nous allons maintenant consacrer le paragraphe III de ce chapitre aux sources hyperfréquences et dispositifs de stabilisation, puis à la chaîne de détection et de traitement du signal que nous avons utilisés lors de nos expériences.

La figure 12 présente le schéma synoptique de notre spectromètre. Trois parties principales le constituent.

- a) les sources hyperfréquences et leur dispositif de stabilisation en phase et de balayage
- b) la cellule d'absorption
- c) la chaîne de détection et de traitement du signal.

1) - LES SOURCES HYPERFREQUENCE ET LEUR DISPOSITIF DE STABILISATION EN PHASE ET DE BALAYAGE

Les sources hyperfréquence disponibles dans le laboratoire sont des klystrons reflex qui couvrent la gamme 48-80 GHz et un carcinotron CSF TH4218D (330 - 406 GHz).

L'obtention de fréquences plus élevées se fait à l'aide de multiplieurs de fréquence commerciaux "Custom microwave".

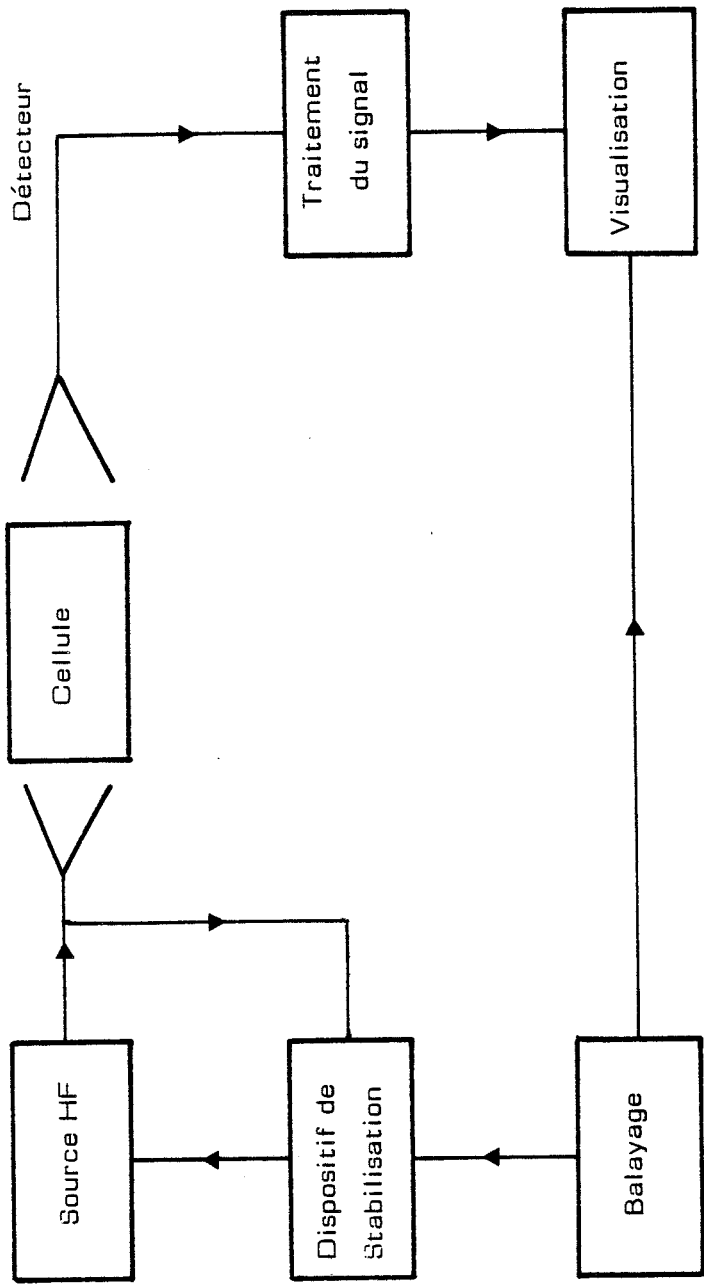


FIGURE 12 : Schéma synoptique du spectromètre.

a - Dispositif de stabilisation du klystron

Les dispositifs de stabilisation en phase des sources hyperfréquence ont été abondamment décrits (Journel 1969 - Dubrulle 1972 - Burie et coll. 1976).

Un signal de fréquence ν_0 prélevé à la source à stabiliser est mélangé à un signal obtenu par multiplication de la fréquence ν issue d'un oscillateur étalon.

La fréquence de mélange voisine de 30 MHz est appliquée à l'entrée d'un synchriminateur de phase Schomandl FDS 30 qui fournit une tension d'erreur à l'électrode de commande de la source hyperfréquence.

La source étalon CTI 4,8 - 5,33 GHz, pilotée par un synthétiseur Adret, permet de stabiliser en tout point le klystron.

Le balayage en fréquence du klystron est obtenu en appliquant une tension en dent de scie comprise entre $\pm 5V$ à l'interpolateur du synthétiseur Adret.

La figure 13 représente le schéma synoptique du dispositif utilisé pour un klystron.

b - Utilisation du carcinotron en régime non stabilisé

Lors de l'étude de certains ions moléculaires, l'absence de prédictions précises nous a contraints à explorer de grandes gammes de fréquence avec le carcinotron non stabilisé. Dans ce cas, l'obtention des marqueurs de fréquence est schématisée figure 14.

L'obtention des marqueurs est réalisée à partir d'un mélange entre l'onde du carcinotron de fréquence ν et celle issue d'un klystron de fréquence F . Le battement est détecté par un amplificateur sélectif à 30 MHz. L'ensemble (Klystron, Synchriminateur, Source CTI et Adret) constitue maintenant la

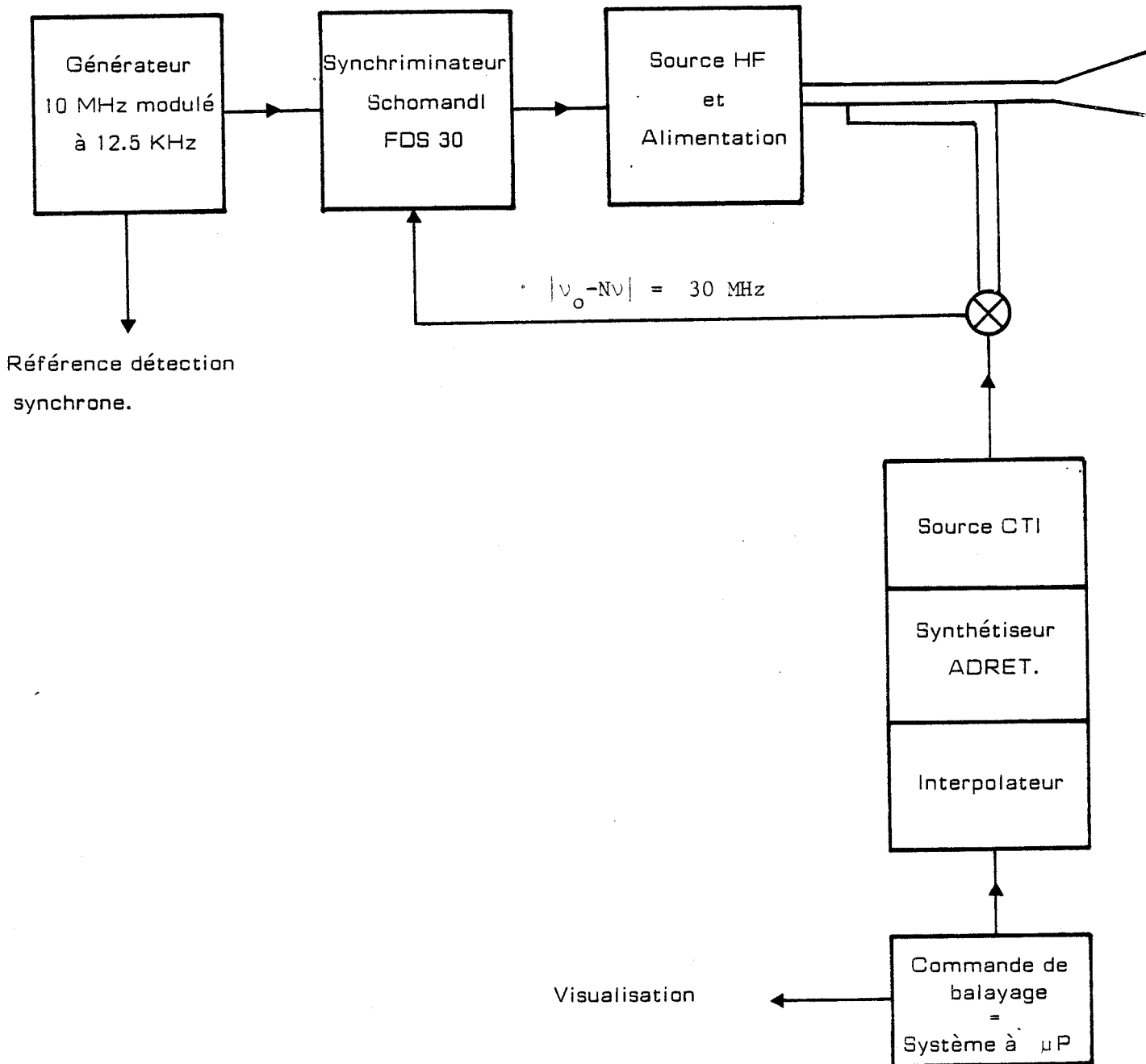


FIGURE 13 : Schéma du dispositif de stabilisation pour un klystron.

source étalon de fréquence $F = nf \pm 30$ MHz (où f est la fréquence émise par le dispositif de référence CTI + Adret).

c - Dispositif de stabilisation du carcinotron

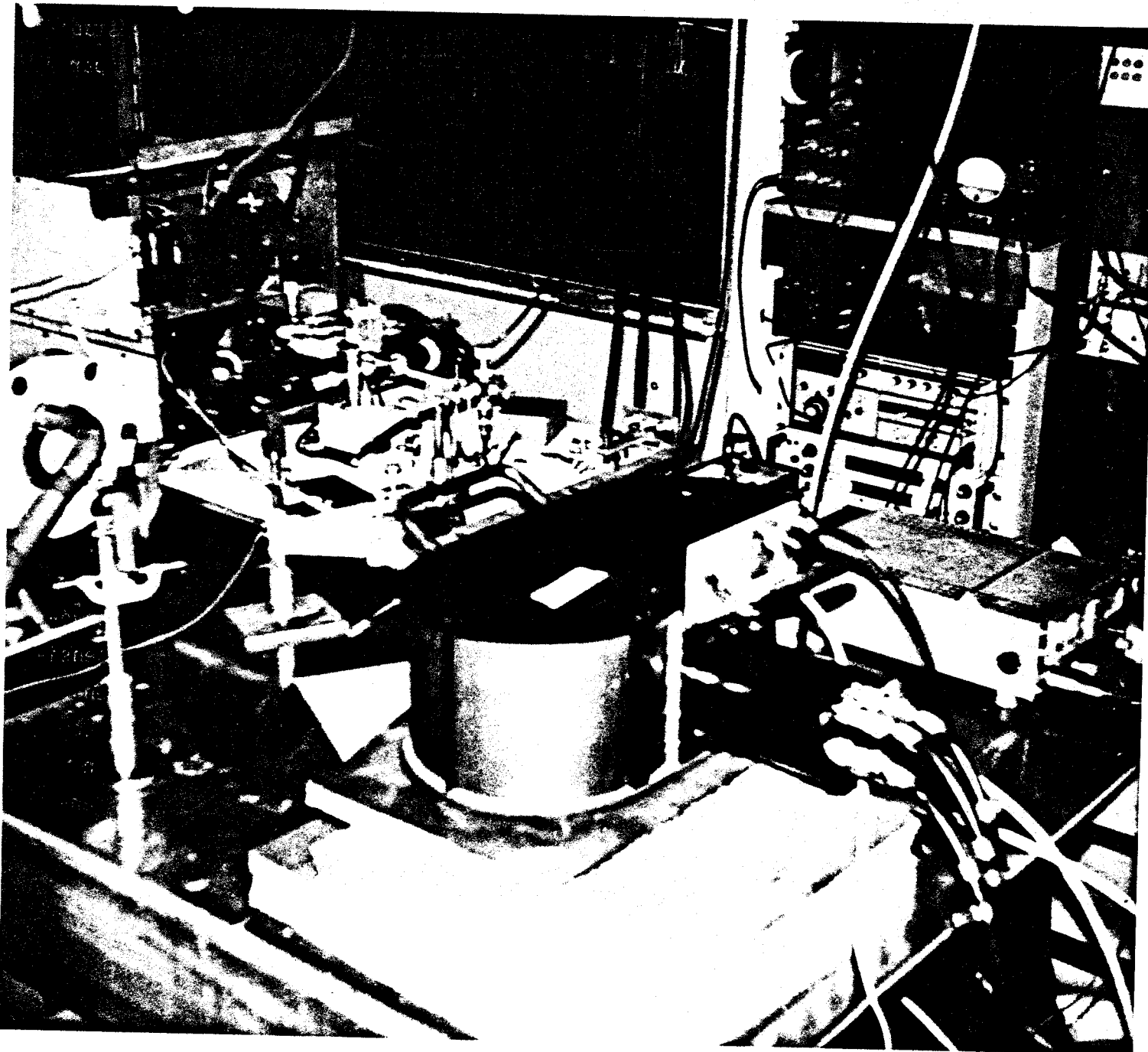
Les procédés de mesure en spectroscopie hertzienne exigent la stabilisation en phase des sources, seul moyen permettant la conduite précise par évolution numérique de la fréquence.

En l'absence d'appareils commerciaux, P. Rosseels s'est attaché à la réalisation d'un synchroniseur pour carcinotron submillimétrique 330 - 406 GHz.

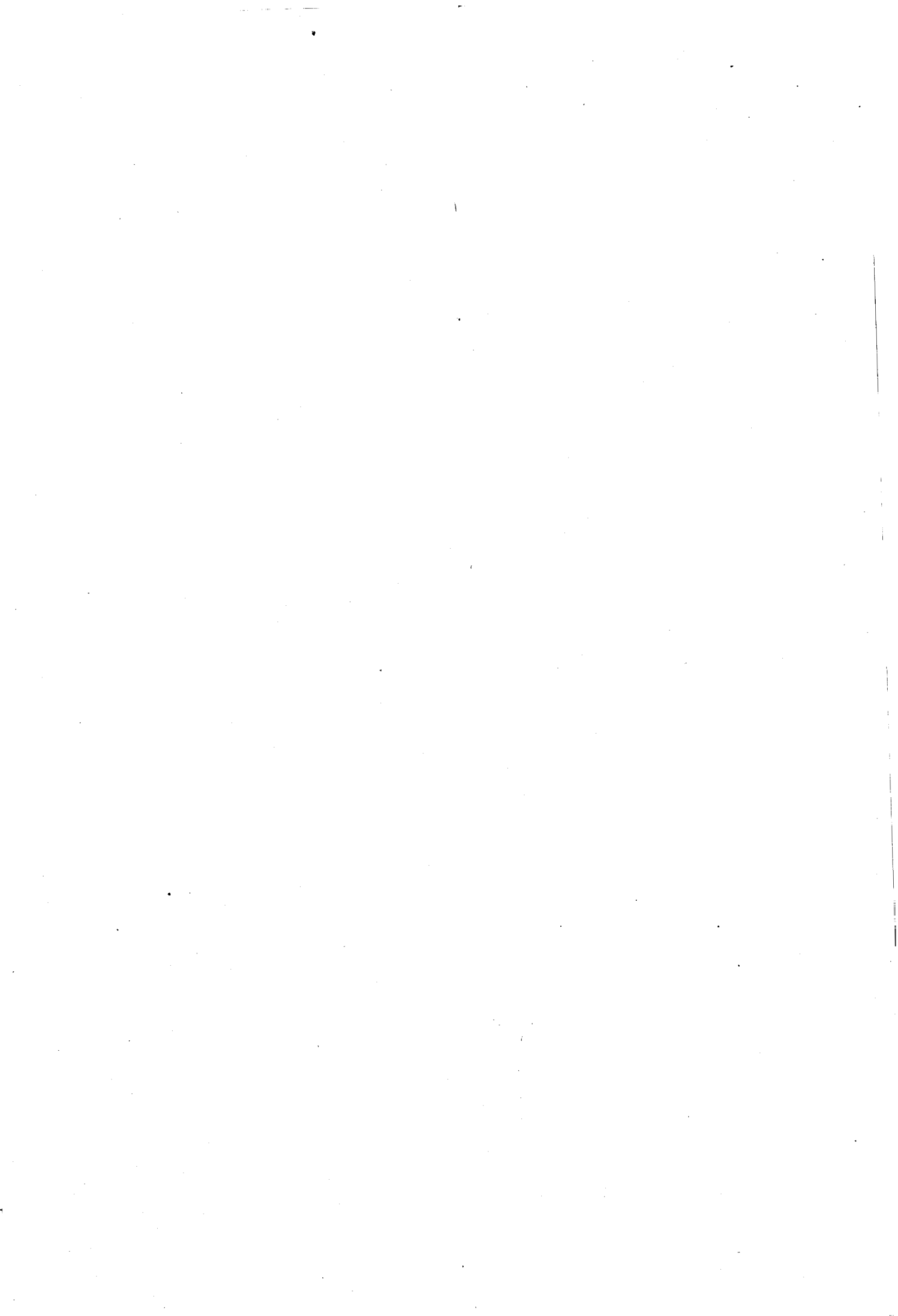
La stabilisation en phase du carcinotron est assurée par une procédure à deux étages nécessitant un klystron stabilisé en phase utilisé comme fréquence de référence intermédiaire (F_K). L'onde électromagnétique émise par le klystron est mélangée harmoniquement avec celle émise par le carcinotron en utilisant un multiplicateur "Custom Microwave" équipé d'une diode Schottky. Après amplification le battement à 520 MHz est envoyé dans un diviseur de fréquence par 32 (après multiplication par un rang très élevé, cette fréquence de référence, peut présenter au comparateur de phase un bruit qui le met en surcharge d'angle. Le montage réalisé évite cet inconvénient en divisant par 32 la fréquence F_I avant comparaison de phase. La sensibilité FM apparente du carcinotron est divisée par 32 ainsi que le gain en boucle et la dynamique du comparateur de phase est 32 fois plus grande). Le signal de sortie est alors comparé dans un discriminateur de phase avec un signal de référence (FR) à 16,25 MHz délivré par un synthétiseur de fréquence ADRET 6100 B. Après filtrage et amplification, le signal de correction est appliqué au carcinotron.

Le synchroniseur est entièrement apériodique et admet des valeurs de F_I de 300 à 600 MHz.

La fréquence est alors donnée par $F = NF_K \pm 520$ MHz. Un dispositif, non représenté, permet le choix du signe \pm par un discriminateur de fréquence assurant également l'aide à la capture et l'indication de verrouillage.



BU
LILLE



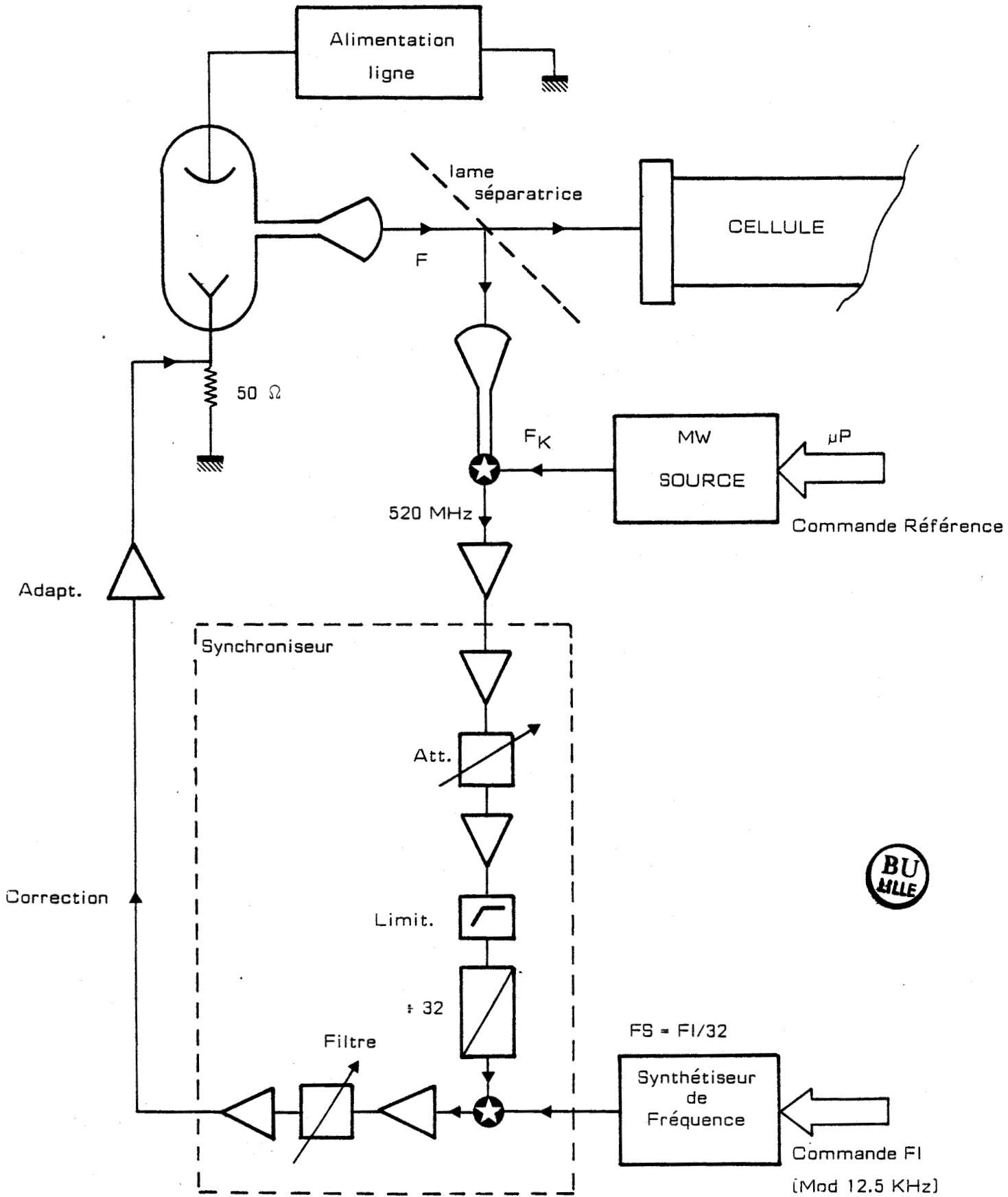


FIGURE 15 : Dispositif de stabilisation en phase du carcinotron

2) - LA CHAÎNE DE DETECTION ET DE TRAITEMENT DU SIGNAL

La présence d'un plasma dans la cellule restreint notre choix du dispositif de modulation.

En effet, le milieu étudié devenant conducteur, l'utilisation de la modulation Stark devient impossible. De même beaucoup des ions moléculaires n'étant pas paramagnétiques, il nous est impossible d'utiliser une modulation Zeemann.

Nous avons donc choisi le dispositif de modulation de source (ou double modulation).

Dans cette technique, la fréquence du carbinotron peut être modulée de plusieurs façons :

- à FI constante par évolution de F_K (modulation du battement de fréquence 520 MHz)
- à FI variable par variation de F_S . C'est le mode le plus commode, ne mettant en action que la bouche de correction, il permet des balayages rapides
- par variation simultanée de F_K et F_S , par exemple par double modulation, rapide pour F_S et lente pour F_K (Cette technique fut utilisée lors de l'étude de HOCO^+ : modulation de F_K par un signal triangulaire (1 - 10 Hz) et de F_S par un signal carré (12,5 KHz).

Le signal détecté est appliqué à l'entrée d'un préamplificateur à bande étroite, centré sur la fréquence de détection f_d .

Une grande sensibilité est obtenue grâce à l'emploi d'un détecteur synchrone.

Différentes formes de raies sont alors obtenues selon la fréquence d'accord f_d du détecteur synchrone par rapport à la fréquence f_m de la modulation.

Pour obtenir une sensibilité maximale (qui est souvent limitée par une inclinaison de la ligne de base due à la figure d'ondes stationnaires) nous utilisons une modulation de fréquence 12,5 KHz qui permet par une détection à 25 KHz ($f_d = 2 f_m$) d'atténuer la pente liée aux ondes stationnaires. Le signal détecté a alors la forme de la dérivée seconde de la raie.

Pour améliorer le rapport S/B la détection peut être suivie par un moyennneur multicanaux. Dans ce cas, un système à microprocesseurs est utilisé pour échantillonner, accumuler les données du spectre et exécuter sur celles-ci quelques traitements automatisés tels que le lissage, la suppression de la ligne de base et le calcul des fréquences (22).

CHAPITRE III :

RESULTATS EXPERIMENTAUX

I - ESSAIS PRELIMINAIRES

Dans un premier temps il nous est apparu indispensable de tester notre nouvelle cellule sur divers ions moléculaires ayant fait l'objet d'un certain nombre d'études antérieures, ceci afin de déterminer et d'optimiser les conditions expérimentales pour nos travaux ultérieurs.

Ces études préliminaires ont été réalisées sur les ions moléculaires HCO^+ , DCO^+ , NH_2^+ dont nous connaissions précisément les fréquences de transitions de rotation :

$$\begin{aligned} \text{HCO}^+ & : \delta_{2 \leftarrow 1} = 178\,375.065 \text{ MHz} \\ \text{DCO}^+ & : \delta_{2 \leftarrow 1} = 144\,077.319 \text{ MHz} \quad (23) \\ & \quad \delta_{5 \leftarrow 4} = 360\,169.881 \text{ MHz} \\ \text{NH}_2^+ & : \delta_{4 \leftarrow 3} = 372\,672.497 \text{ MHz} \quad (24) \end{aligned}$$

Dans chacune des expériences menées (caractéristique tension-courant, évolution du signal en fonction du champ magnétique B ou de la longueur de la lumière négative) ces ions ont été produits par une décharge électrique dans un mélange de gaz composé de CO, H_2 , D_2 ou N_2 .

Le premier enseignement que nous avons retiré de ces expériences était la nécessité d'effectuer les décharges électriques dans un gaz vecteur (Argon) en quantité prépondérante par rapport à celle du mélange gazeux.

1) - CARACTERISTIQUE TENSION-COURANT

La figure 16 présente les caractéristiques tension-courant obtenues dans un mélange de protoxyde d'azote, d'hydrogène et d'argon pour deux valeurs différentes du champ magnétique (pression totale du mélange : 13 mTorr, $B_a = 180 \text{ G}$ et $B_b = 270 \text{ G}$). Il apparaît clairement que l'amorçage de la décharge

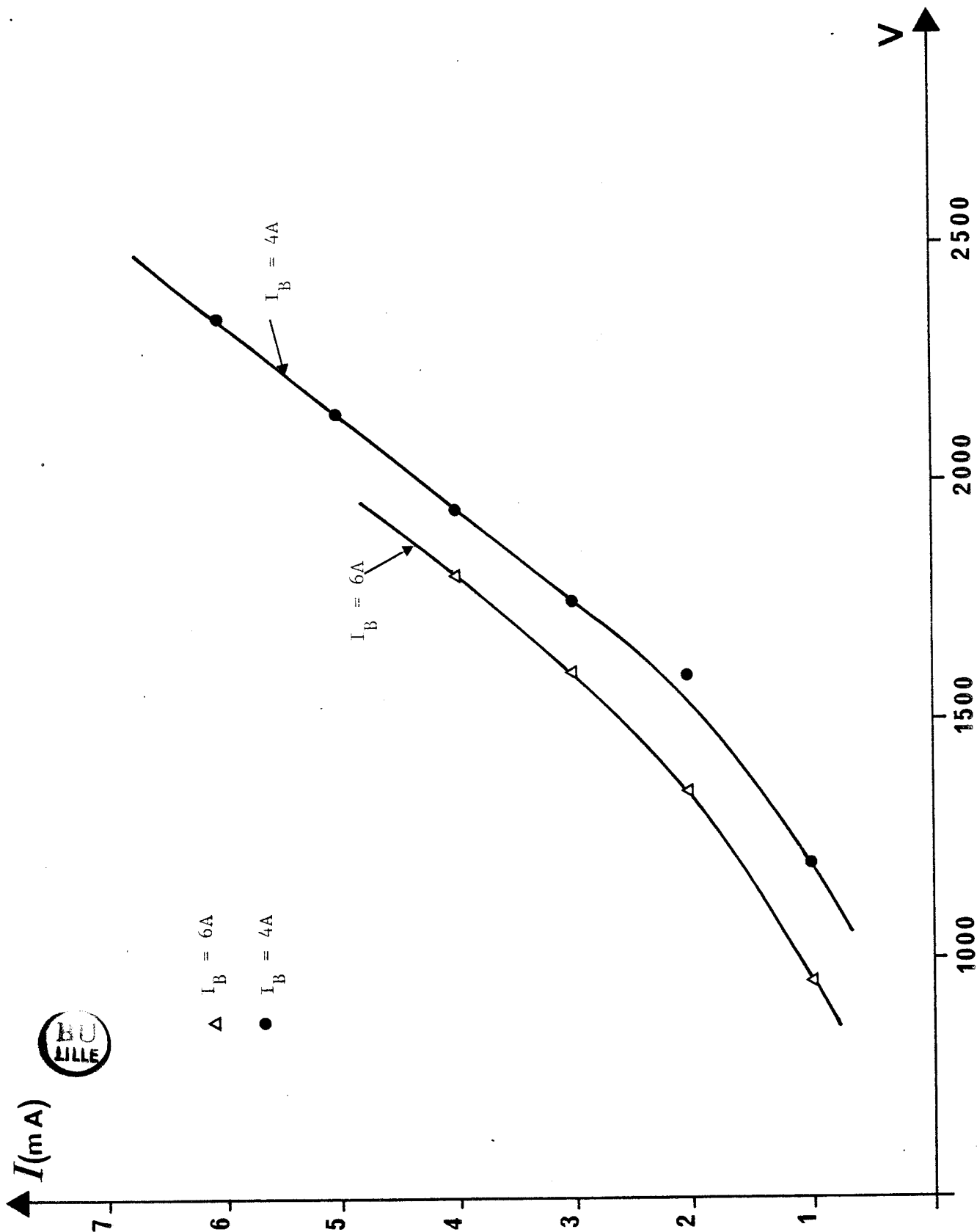


FIGURE 16 : Caractéristiques tension courant dans un mélange $N_2O + H_2 + Ar$

est facilité avec l'augmentation du champ magnétique appliqué, ce qui s'explique simplement par le fait que les pertes électroniques vers les parois sont réduites lorsque le champ de confinement augmente.

2) - EVOLUTION DE L'INTENSITE DU SIGNAL EN FONCTION DU CHAMP MAGNETIQUE

L'étude de l'évolution de l'intensité du signal détecté (I) en fonction de l'intensité du champ magnétique (B) appliqué a été menée sur deux espèces moléculaires différentes : HCO^+ et NH_2^+ .

Les figures 17 et 18 représentent respectivement :

- l'évolution de I en fonction de B pour HCO^+ , cet ion étant créé à partir d'un mélange $\text{CO} + \text{H}_2$ (pression totale et tension de décharge égales respectivement à 10 mTorr et à 1550 V)
- la raie de la transition de rotation $J = 2 \leftarrow 1$ de HCO^+ .

D'autres expériences sur NH_2^+ ont montré un comportement analogue de la raie de transition de rotation $J = 4 \leftarrow 3$. La figure 19 montre le signal obtenu pour cette transition dans les conditions suivantes :

$$\begin{array}{lll}
 P_{\text{H}_2} = 10^{-5} \text{ Torr} & P_{\text{N}_2} \cong 5 \cdot 10^{-6} \text{ Torr} & P_{\text{tot}} = 4 \text{ mTorr} \\
 V_d = 1.4 \text{ kV} & I_d = 12 \text{ mA} & B = 350 \text{ Gauss}
 \end{array}$$

Sur la figure 19 on note l'existence d'une structure quadripolaire liée à l'azote.

La figure 20 montre sur les signaux enregistrés l'évolution $I = f(B)$.

Enfin remarquons que dans d'autres conditions expérimentales ($P_T = 3 \text{ mTorr}$ et $I_d = 2 \text{ mA}$), nous avons noté l'existence d'un champ B critique tel que si :

$$\begin{array}{ll}
 B < B_c & I = f(B) \text{ est croissante} \\
 B > B_c & I = f(B) \text{ est décroissante.}
 \end{array}$$

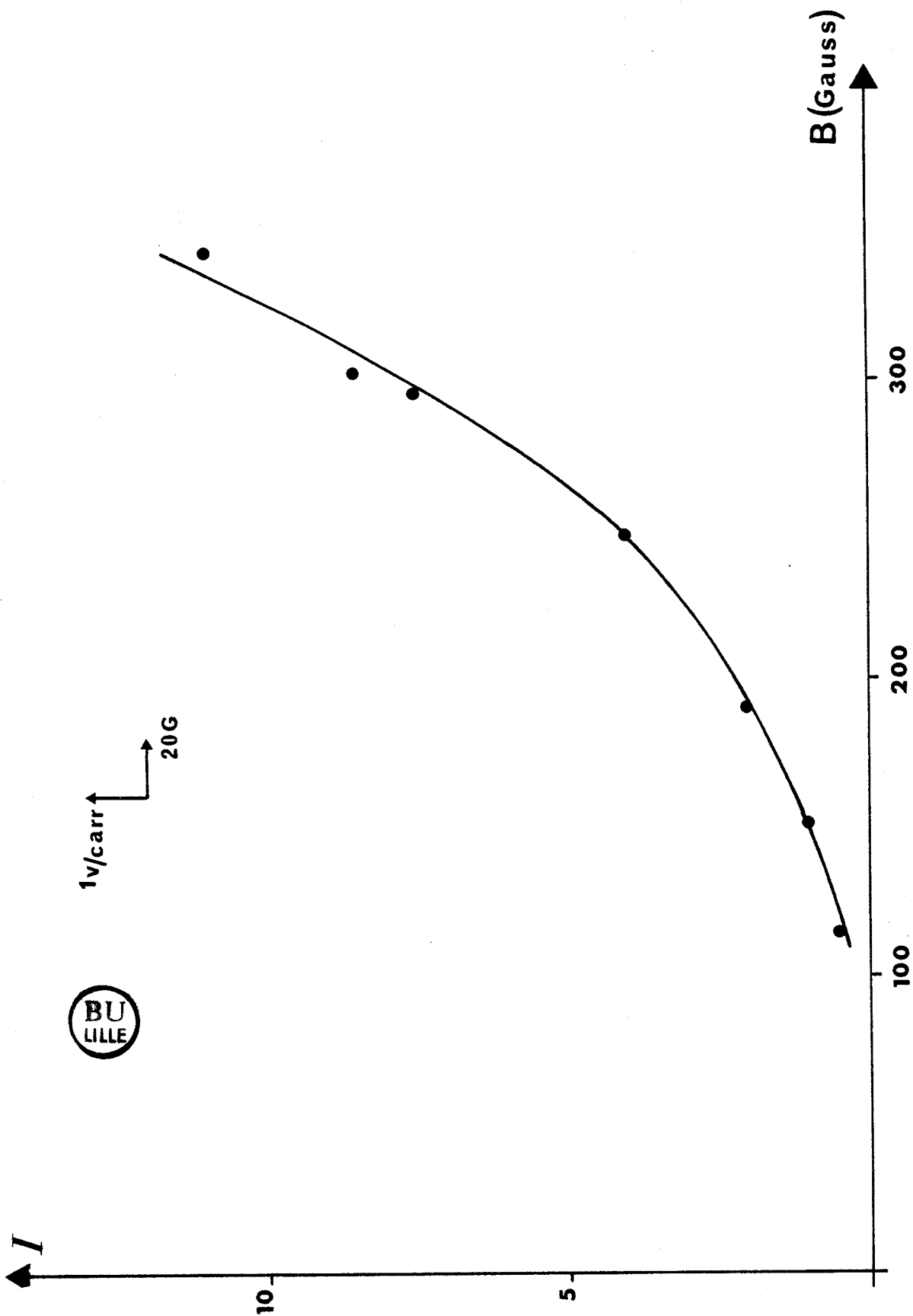


FIGURE 17 : Signal détecté en fonction de B
 $P = 10 \text{ mTorr}$; $V_d = 1550 \text{ V}$

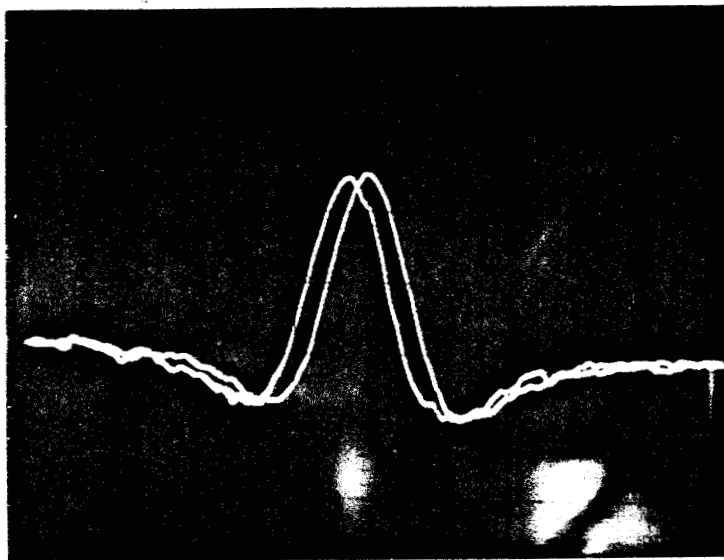


FIGURE 18 : Transition $J = 2 \leftarrow 1$ de HCO^+ ; $P_{\text{tot}} = 12 \text{ mTorr}$
 $I_d = 1 \text{ mA}$; $B = 380 \text{ G}$

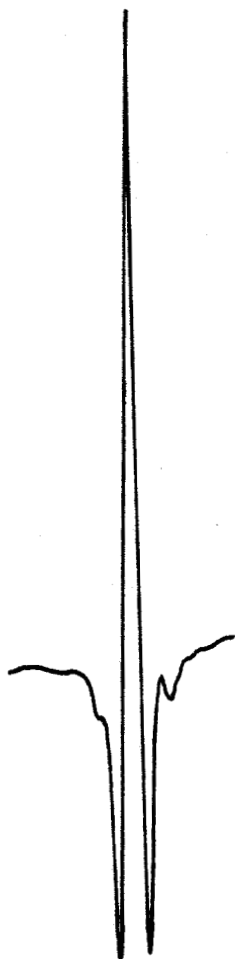


FIGURE 19 : Transition $J = 4 \leftarrow 3$ de NH_2^+



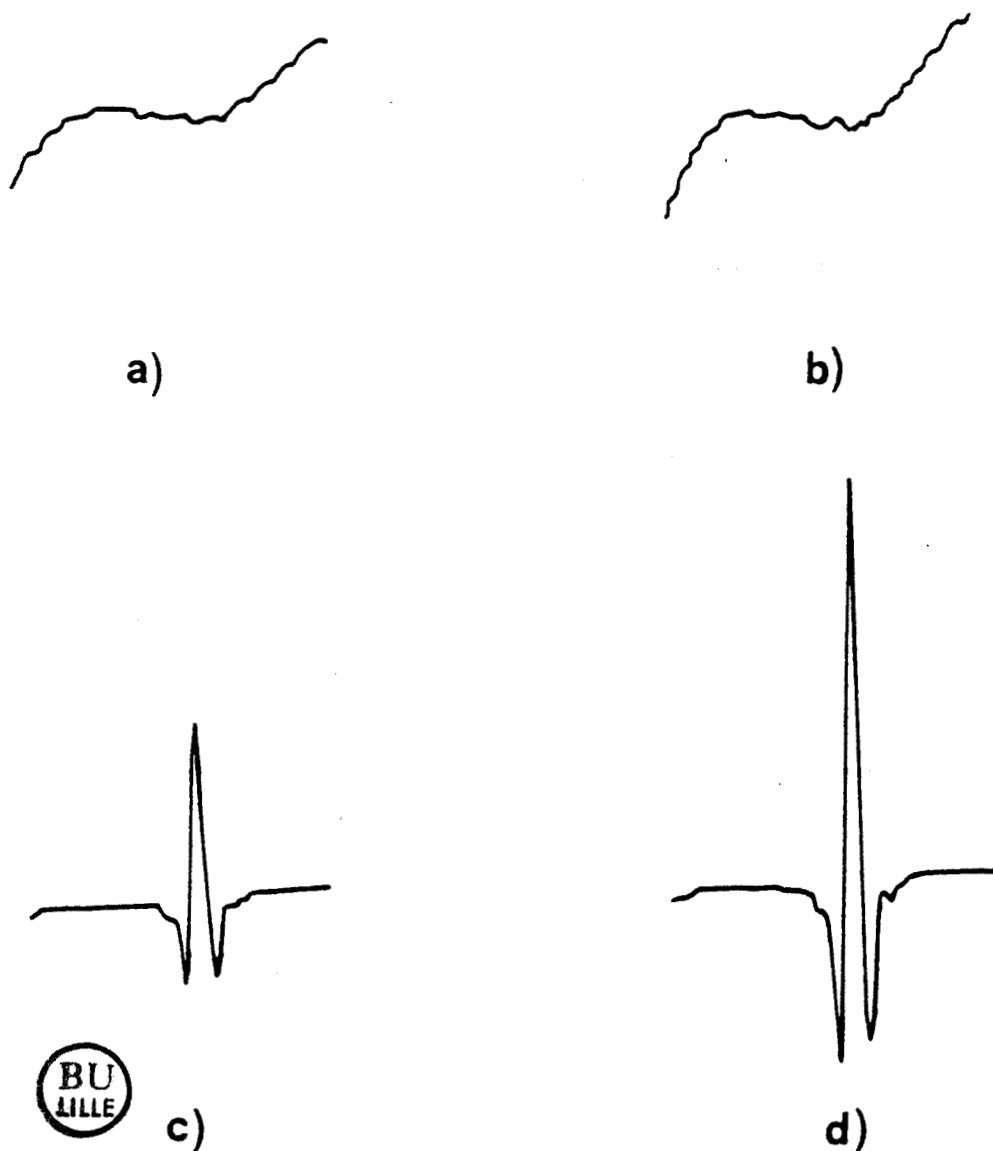


FIGURE 20 : Influence du champ magnétique de confinement sur le signal observé.

N_2H^+ : Transition $J = 4 \leftarrow 3$; $f = 372672$ MHz

$P(N_2) \approx 5 \cdot 10^{-3}$ mTorr ; $P(H_2) \approx 10^{-2}$ mTorr ; $P_{tot} = 4$ mTorr

Conditions de décharge : $V = 1.4$ kV ; $I = 12$ mA

Constante de temps de la détection synchrone : $\tau = 30$ ms

Champs magnétique : a) $B = 0$ G ; b) $B = 40$ G ; c) $B = 160$ G ; d) $B = 350$ G

Calibre de la détection synchrone : a) 10 mV ; b) 30 mV ; c) 100 mV ; d) 100 mV.

Ce phénomène de champ optimal a été observé ultérieurement sur d'autres ions (H_2D^+ , H_3O^+ ...).

3) - EVOLUTION DE L'INTENSITE DU SIGNAL EN FONCTION DE LA LONGUEUR DE LA LUMIERE NEGATIVE

La figure 21 montre l'évolution de l'intensité du signal (I) en fonction de la longueur de la lumière négative (LN), ceci pour deux valeurs de champ magnétique. Pour modifier la longueur de la lumière négative nous avons appliqué un champ magnétique transversal qui dévie les électrons ionisant le gaz. La colonne positive se développe alors dans le tube du point de déflexion jusqu'à l'anode. Pratiquement cela se traduit par une variation de l'intensité du signal détecté.

L'allure de la courbe $I = f(LN)$ permet de confirmer le lien direct qui existe entre l'allongement de la lumière négative (zone de forte ionisation) provoqué par le confinement magnétique et l'augmentation du signal détecté.

Les courbes a et b de la figure 21 montrent également qu'à longueur donnée, le signal, et donc la densité de colonne des ions moléculaires dépend fortement de B.

Extension de la lumière négative et augmentation de la densité des électrons ionisants constituent donc les avantages essentiels de ce dispositif expérimental.

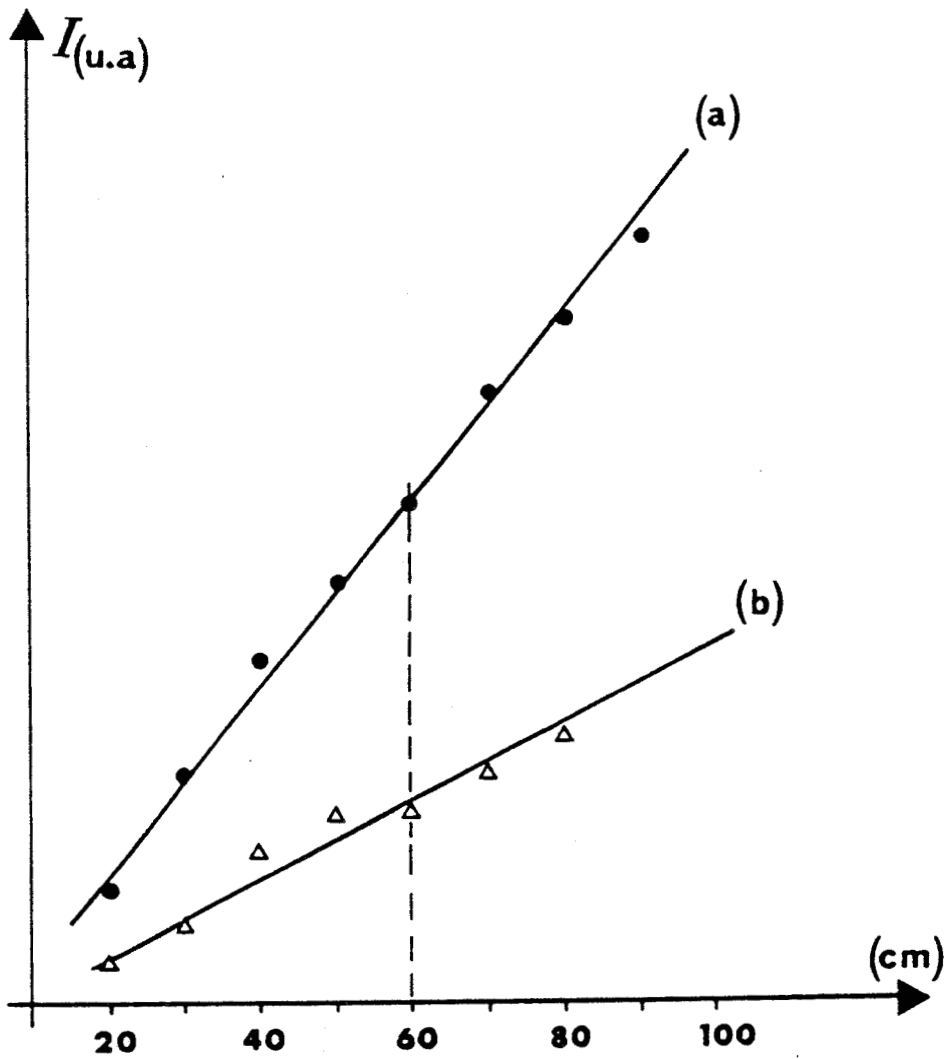


FIGURE 21 : Intensité du signal en fonction de la longueur de la lumière négative.

Transition : $J = 1 \rightarrow 2$ de DCO^+ ($f \approx 144$ GHz)

Pression totale : 10 mTorr

Composition du mélange : $\text{D}_2 : \text{CO} : \text{Ar} = 1 : 1 : 200$

Tension aux bornes de la décharge : 1550 V

Champs magnétique : a) $B = 340$ G

b) $B = 250$ G.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1) - ETUDE DE L'ION H_2D^+

Dans le milieu interstellaire, H_3^+ est l'un des ions les plus abondants jouant un rôle fondamental dans la chimie interstellaire. Le spectre infrarouge à haute résolution de H_3^+ a été obtenu par Oka (25) depuis plusieurs années ; son moment dipolaire étant nul par raison de symétrie il n'a pas de spectre de rotation et H_3^+ ne peut être observé par les radio-astronomes.

Dalgarno et coll. (26) ont montré qu'un de ses isotopes, H_2D^+ , a un moment dipolaire de l'ordre de 0,6 D dans le référentiel défini par rapport à son centre de masse et possède donc un spectre de rotation.

L'ion H_2D^+ est du type toupie fortement asymétrique dont le paramètre d'asymétrie, κ , est égal à -0,07.

La présence de deux noyaux d'hydrogène identiques dans l'ion moléculaire a des conséquences importantes dans la détermination des poids statistiques des niveaux d'énergie et des intensités relatives de raies de rotation (27). Les différents niveaux d'énergie de rotation, en accord avec les principes de symétrie de la fonction d'onde totale sont alors classés en deux catégories, ortho (o) et para (p) (les transitions $p \leftrightarrow o$ étant interdites).

Sur la figure 22, nous avons représenté les premiers niveaux d'énergie de rotation de H_2D^+ .

Dans le tableau VI.a et VI.b nous avons reporté les prédictions déduites des résultats de Oka (25) par une substitution isotopique dans une structure triangulaire équilatérale (les tableaux VI-a et b correspondant respectivement aux cas où la distortion centrifuge est soit négligée, soit prise en compte). Seules quelques transitions de type μ_A sont alors comprises dans la gamme de fréquence inférieure à 1000 GHz, gamme qui est accessible par les techniques de spectroscopie millimétrique et submillimétrique.

Parmi les différentes transitions μ_A calculées, nous avons d'abord recherché la transition $1_{10} \leftarrow 1_{11}$ ($f = 372\,342$ MHz) pour plusieurs raisons :

- fréquence en bon accord avec les calculs d'Amano (28) qui à partir de l'analyse de la bande de vibration ν_1 trouvait une fréquence f égale à $372\,383$ (106) MHz.
- intensité de raie la plus grande
- insensibilité à la distorsion centrifuge, phénomène dont l'effet est difficilement estimable à priori.
- intérêt astrophysique majeur parce qu'elle met en jeu les niveaux de rotation les plus bas, niveaux qui sont peuplés aux basses températures interstellaires.

Nous avons balayé un domaine de fréquence de ± 500 MHz autour de la fréquence calculée et n'avons observé qu'une seule raie, à $f = 372\,421.34(20)$ MHz, dans un mélange $\text{Ar} + \text{D}_2 + \text{H}_2$ refroidi à la température de l'azote liquide. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des traces d'hydrogène et de deutérium (approximativement $1,5 \cdot 10^{-4}$ Torr d'hydrogène et $5 \cdot 10^{-5}$ Torr de deutérium) dans un excès d'Argon, à une pression totale de $8 \cdot 10^{-3}$ Torr. Pour une tension de décharge de 2000 V, le courant de décharge était de 4 mA. Le champ magnétique appliqué était de 400 Gauss. La figure 23 montre un enregistrement obtenu dans ces conditions ; elle fait ressortir le rôle du champ magnétique et donc le caractère ionique de la molécule observée. De plus, la fréquence de la raie étant indépendante du champ magnétique, celle-ci provient donc d'une molécule à couche fermée.

L'identification de cet ion comme étant H_2D^+ est essentiellement basée sur des considérations chimiques.

- H_2 et D_2 en proportions convenables sont nécessaires à l'obtention du signal

- au regard des valeurs de la constante moléculaire B donnée par (29), cette raie ne peut provenir de ArH^+ et ArD^+ .

Comme des traces de composés sont souvent suffisantes pour observer des raies intenses d'ions, nous avons simulé de petites fuites :

- quand des traces d'air sont ajoutées au mélange, la raie décroît et disparaît complètement pour une pression d'air supérieure à $5 \cdot 10^{-5}$ Torr.
- comme des dépôts de carbone dus à des expériences précédentes pouvaient subsister sur les parois de notre dispositif, nous avons aussi ajouté du monoxyde de carbone, qui est souvent utilisé comme source de carbone dans une décharge ; là encore nous avons observé le même comportement que pour l'air.

Le bon accord entre la fréquence mesurée et celles prédites ou calculées (28) nous amène à conclure que la raie que nous avons observée est celle correspondant à la transition $1_{10} \leftarrow 1_{11}$ de H_2D^+ .

Ce travail accompli, nous avons appris que cette même transition avait aussi été observée dans des conditions similaires par Warner, Conner, Petrmichl et Woods (30). La fréquence mesurée par Warner et coll., $f = 372\,421.380$ MHz est en parfait accord avec la notre, ces deux mesures n'étant séparées que de 0.04 MHz. Par ailleurs, Saïto, Kawaguchi et Hirota (31) ont observé la raie $2_{20} \leftarrow 2_{21}$ à 156 GHz.

Etant donné l'extrême importance de H_2D^+ dans la chimie interstellaire et l'absence d'autres transitions d'intérêt astrophysique, il semble opportun de rendre compte des premiers travaux des radios-astronomes.

Une raie interstellaire a été observée en émission par Phillips et coll. (32) à la fréquence prévue pour la transition $1_{11} \leftarrow 1_{10}$ de H_2D^+ , l'intensité de cette raie étant approximativement un accord avec celle calculée pour l'abondance théorique de H_2D^+ .

La preuve finale de l'identification de H_2D^+ en milieu interstellaire reposera sur plusieurs observations dans des régions de température différente, ce qui prendra du temps étant donné :

- la proximité des raies de H_2D^+ (372 GHz) et de la vapeur d'eau atmosphérique (380 GHz), ce qui complique les observations à partir de la terre
- le nombre restreint d'observations à bord du "Kuiper Airbone Observatory", seul instrument pouvant être utilisé.

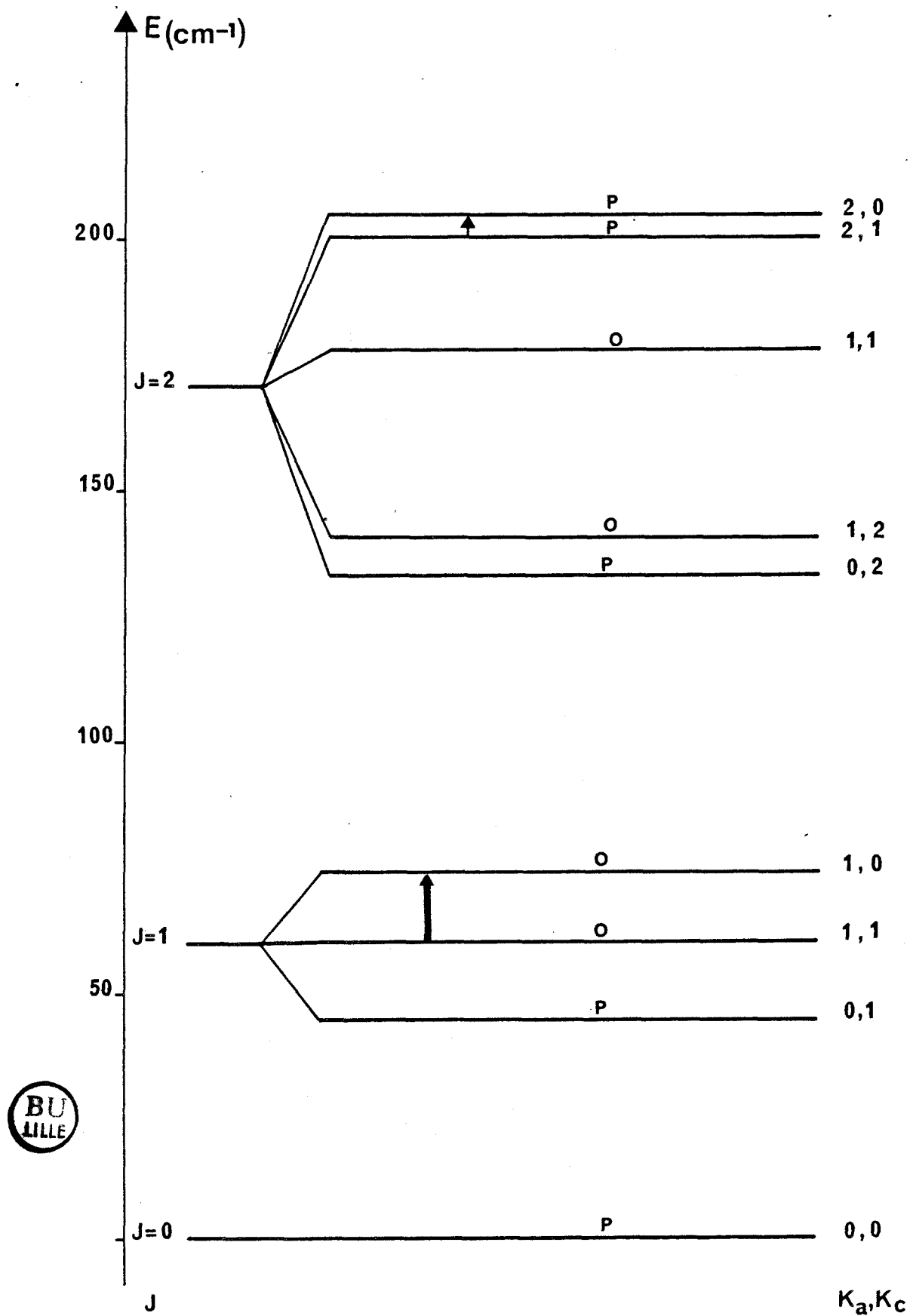


FIGURE 22 : Niveaux d'énergie de rotation (cm^{-1}) de H_2D^+ (les flèches simples symbolisent les transitions observées par (31), les doubles par (30) (33)).

a : sans distorsion

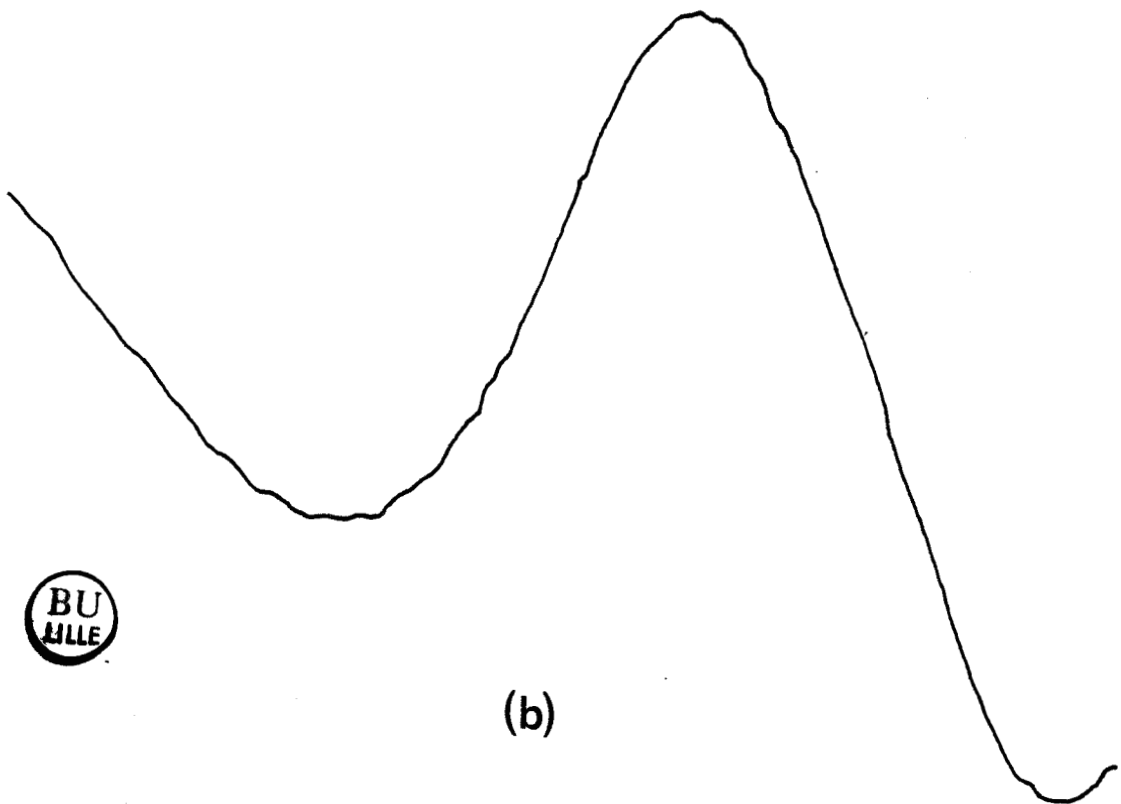
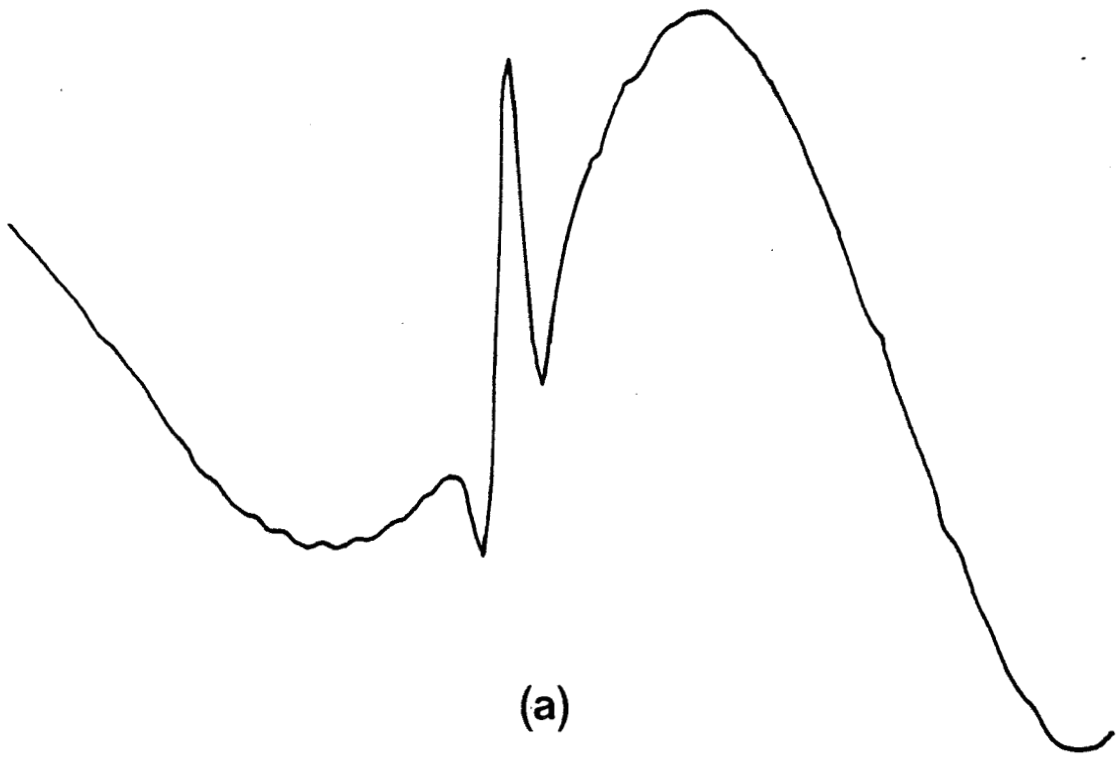
J	KA	KC	J	KA	KC	FREQ(MHz)	TYPE	GMAX/CM
4	4	0	4	4	1	11321.545	A	.3523E-07
3	3	0	3	3	1	46720.932	A	.1477E-03
5	0	5	4	2	2	85837.530	A	.4771E-07
5	4	1	5	4	2	93399.089	A	.5755E-07
2	2	0	2	2	1	158095.737	A	.1158E-01
4	3	1	4	3	2	286834.387	A	.2485E-03
1	1	0	1	1	1	372342.000	A	.9154E-00
6	4	2	6	4	3	395403.341	A	.1193E-07
3	2	1	3	2	2	663162.505	A	.1725E-01

b : avec distorsion

J	KA	KC	J	KA	KC	FREQ(MHz)	TYPE	GMAX/CM
4	4	0	4	4	1	9463.013	A	.2367E-07
3	3	0	3	3	1	43355.869	A	.1262E-03
5	4	1	5	4	2	69389.965	A	.3503E-07
2	2	0	2	2	1	155155.187	A	.1116E-01
4	3	1	4	3	2	252459.234	A	.2092E-03
6	4	2	6	4	3	266834.173	A	.8770E-08
1	1	0	1	1	1	372342.000	A	.9157E-00
4	0	4	3	2	1	386838.060	A	.3554E-04
3	2	1	3	2	2	641955.475	A	.1696E-01
3	0	3	2	2	0	648945.338	A	.1133E-02
4	2	2	5	0	5	653953.593	A	.3922E-05



TABLEAU VI : Prédiction des transitions rotationnelles de H_2D^+



BU
LILLE

FIGURE 23 : a) Transition rotationnelle $1_{10} - 1_{11}$ de H_2D^+ observée avec $B = 400$ G
b) mêmes conditions expérimentales mais $B = 0$ G.

2) - ETUDE DE L'ION H_3O^+

La structure et les propriétés dynamiques des ions hydratés sont des facteurs déterminants dans beaucoup de processus qui ont lieu en chimie et en biologie. La classe la plus importante d'ions hydratés est certainement celle de forme suivante : $H_3O^+(H_2O)_n$. L'ion hydronium (H_3O^+) est le membre le plus simple de cette série. Sa structure et ses propriétés gouvernent dans les systèmes aqueux, le processus de transfert de proton - si critique dans beaucoup de contextes biochimiques. L'existence de diverses formes de protons hydratés n'est pas limitée aux phases condensées ; $H_3O^+(H_2O)_n$ avec $n = 0-3$ sont des ions abondants dans l'ionosphère, tandis que H_3O^+ lui-même, ion dominant dans les décharges fait certainement partie des espèces polyatomiques les plus abondantes dans les nuages de poussières interstellaires.

Les principales sources de données spectroscopiques pour ces espèces moléculaires ont été les expériences faites en milieu condensé. Par exemple les informations sur la structure ont été fournies grâce à la diffraction par rayons X et par neutron, et la spectroscopie IR, Raman, NMR de solides et de liquides.

En phase gazeuse, des informations (cinétiques et thermodynamiques) sur la forme des protons hydratés sont disponibles (34) et (35) tandis que les recherches spectroscopiques ont, jusqu'à récemment, été limitées aux études infrarouges de Schwarz (36).

La bande IR ν_3 a été observée pour la première fois par Begeman, Gudeman, Pfaff, Saykally (37) en utilisant une technique de modulation de vitesse. Puis Haese et Oka (38) ont pu observé la bande d'inversion ($1^- - 0^+$) du mode ν_2 .

L'ensemble de ces expériences ont été guidées par les résultats des calculs ab-initio sur la structure et les fréquences de vibrations de H_3O^+ faits par Colvin, Raine, Schaefer, Dupuis et Bunker, Kraemer, Spirko (39). Ces premières détections du spectre infrarouge de H_3O^+ ont été suivies de plusieurs autres études : Bunker, Amano et Spirko ont remesuré plusieurs

transitions de la bande ν_3 (40) et, Lemoine et Destombes ont observé de nouvelles transitions dans la bande ν_2 $1^- \leftarrow 0^+$ (41). Très récemment, Liu, Haese et Oka (41) et, Liu et Oka (42) ont analysé les bandes $1^+ - 0^-$ et $1^- - 1^+$, qui leur ont permis de prédire avec une bonne précision la fréquence d'inversion et les fréquences des raies millimétriques $0^- \leftarrow 0^+$, qui sont d'un intérêt astrophysique majeur.

1 - Conditions expérimentales

Les ions sont créés dans une décharge luminescente confinée par un champ magnétique. Les meilleures conditions d'observation ont été obtenues en effectuant à température ambiante une décharge électrique dans un mélange gazeux satisfaisant aux conditions suivantes :

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-4} \text{ Torr}$$

$$P_{\text{H}_2} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ Torr}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} + \text{H}_2 + \text{Ar} = 15 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$$

Les conditions optimales étaient pour la décharge électrique $I = 4 \text{ mA}$, $V = 2000 \text{ V}$ et pour le champ magnétique, $B = 150 \text{ G}$.

Lors de la première étape de notre recherche, un domaine de fréquence de $\pm 1,5 \text{ GHz}$ a été balayé autour des fréquences des transitions $J = 2^- \rightarrow 3^+$ ($K = 0,1$) prédites par Liu et Oka (42). Seules deux raies ont été observées, chacune d'elles étant comprises dans les incertitudes données par Liu et Oka.

En vue de vérifier que ces raies étaient dues à l'ion H_3O^+ , nous avons fait un certain nombre de tests :

- H_2 et H_2O dans des proportions adéquates sont nécessaires. Un mélange d' H_2 et d' O_2 , comme l'avaient observé Liu et Oka, donnent des résultats similaires.

- Les raies disparaissent lorsque l'on refroidit la cellule à la température de l'azote liquide (phénomène observé par Lemoine et Destombes (41) sur des raies IR de H_3O^+ avec un dispositif expérimental similaire).

- L'ouverture du circuit haute tension produit une disparition immédiate des raies sans constante de temps mesurable.

Le comportement des raies en fonction du champ magnétique est caractéristique d'une espèce ionique (figure 24). L'intensité de la raie est environ proportionnelle à celle du champ magnétique B si $B < 150$ G. L'augmentation de B au-delà de 150 G se traduit par une diminution de l'intensité de raie, comportement déjà observé sur d'autres ions comme H_2D^+ . L'application d'un champ magnétique transverse montre qu'il y a proportionnalité entre l'intensité de la raie et la longueur de la lumière négative.

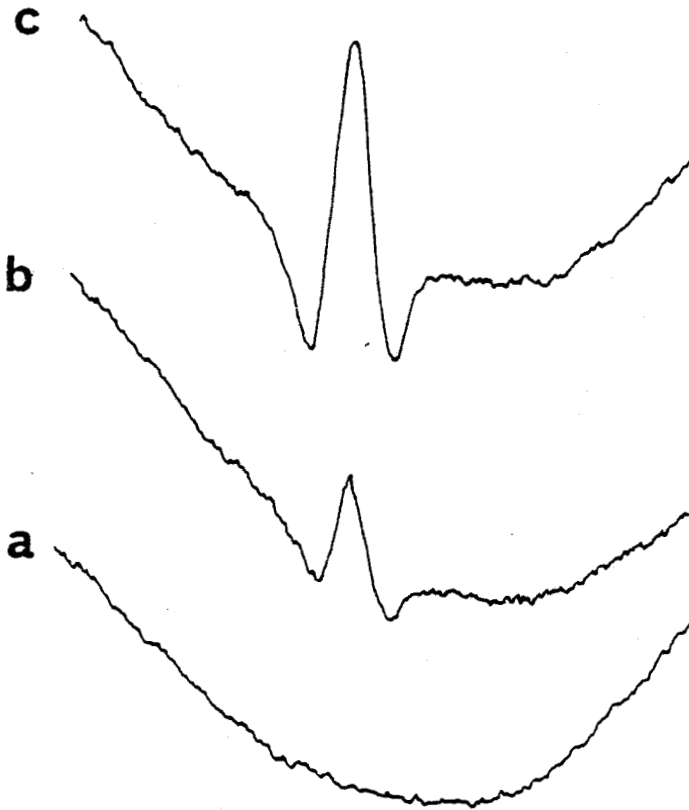


FIGURE 24 : Evolution de la raie $v_{23}(0)$ en fonction du champ magnétique
 a) $B = 0$ G ; b) $B = 75$ G ; c) $B = 150$ G
 Le courant de décharge a été gardé constant à $I = 4$ mA,
 constante de temps $LI = 100$ msec
 Pression totale = 15 mTorr.

Il a été possible de prédire avec précision la fréquence de la transition $J = 2^- \rightarrow 3^+$ ($K = 2$) à partir de celles mesurées pour $K = 0$ et $K = 1$ et en utilisant seulement une constante donnée par l'étude IR, $D_{K^-} - D_{K^+}$.

La raie $K = 2$ a alors été observée à moins de 2 MHz de la fréquence prédite, ce qui confirme définitivement que l'ion observé était bien H_3O^+ . Les fréquences des 3 raies observées sont présentées dans le tableau VII.

$(J,K)^- \rightarrow (J,K)^+$	Fréquences mesurées (MHz)	Fréquences prédites (LIU and OKA, 1985)
2,0 3,0	396272.412 (60)	396086(300) a)
2,1 3,1	388458.641 (80)	388351(300) a)
2,2 3,2	364797.427 (100)	364937(500) a)

TABLEAU VII : Fréquences mesurées de H_3O^+

a) les nombres dans les parenthèses représentent les incertitudes des prédictions (une déviation standard de LIU and OKA (1985)).

2 - Analyse des résultats

En utilisant l'expression standard des niveaux d'énergie d'une toupie symétrique :

$$E(J,K) = BJ(J+1) + (C-B)K^2 - D_J J^2(J+1)^2 - D_{JK} J(J+1)K^2 - D_K K^4$$

l'expression de la fréquence de transition, $\nu(J^- \rightarrow J^+, K)$ s'écrit :

$$\begin{aligned} \nu(J^- \rightarrow J^+, K) = & B^+ J^+(J^++1) + (C^+ - B^+) K^2 - D_{J^+}^+ J^{+2}(J^++1)^2 - D_{J^+ K^+}^+ J^+(J^++1)K^2 \\ & - D_K^+ K^4 - B^- J^-(J^-+1) - (C^- - B^-) K^2 + D_{J^-}^- J^{-2}(J^-+1)^2 \\ & + D_{JK}^- J^-(J^-+1)K^2 + D_K^- K^4 - \nu_i \end{aligned}$$

où ν_i est la fréquence d'inversion.

Le diagramme des niveaux d'énergie est donné figure 25.

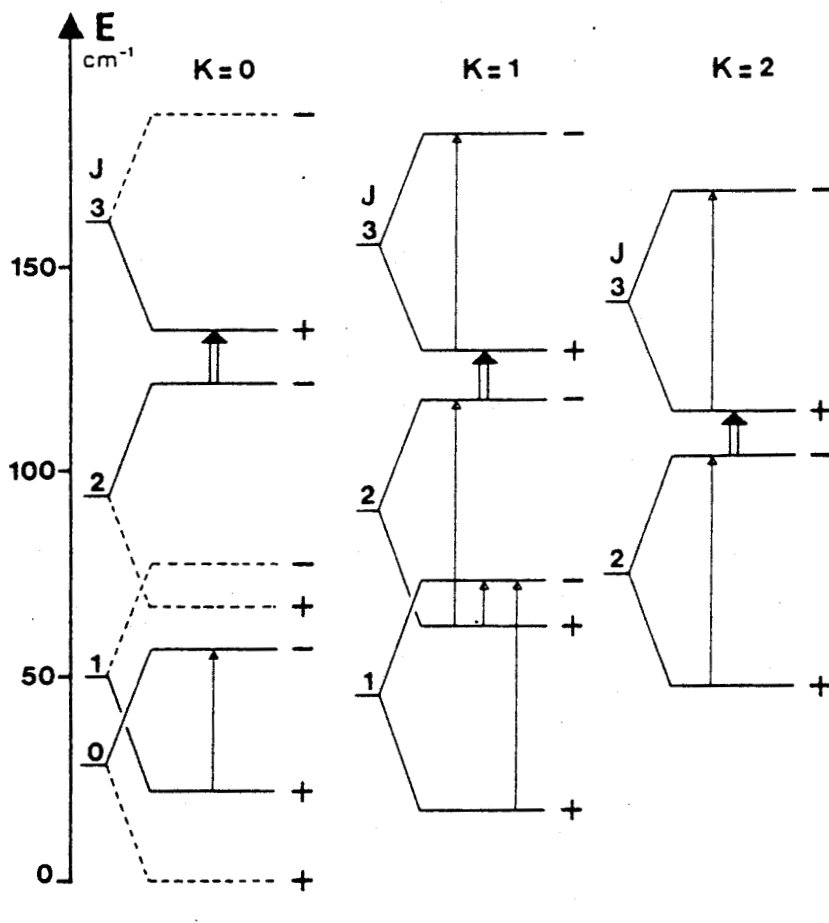


FIGURE 25 : Diagramme des niveaux d'énergie montrant les transitions submillimétriques permises (flèche simple) et les transitions observées (double flèche). Les niveaux avec un poids statistique nul sont représentés en pointillé.



L'utilisation de la mesure de fréquence $\nu_{23}(0)$

$$\begin{aligned}\nu_{23}(0) &= \nu(2^- \rightarrow 3^+, 0) \\ &= 12 B^+ - 144 D_J^+ - 6 B^- + 36 D_J^- - \nu_i\end{aligned}$$

et des constantes moléculaires données par Liu et Oka et Davies et coll. à partir de l'étude des spectres I.R. permet de calculer la valeur de la fréquence d'inversion ν_i . Les deux résultats sont donnés dans le tableau VIII où ils sont comparés à des résultats antérieurs ou à des calculs ab-initio.

ν_i	Référence
55.3402	Ce travail + Résultats IR de LIU and OKA (1985)
55.3616	Ce travail + Résultats IR de DAVIES et AL. (1985)
55.3462(55)	LIU and OKA (1985)
47.5	BUNKER et al. (1984)
72.	Calculs ab initio de BUNKER et al. (1983)
46.	Calculs ab initio de BOTSCHWINA et al. (1983)
28.2	Calculs ab initio de SPIRKO and BUNKER (1982)

TABLEAU VIII : Fréquence d'inversion de H_3O^+ dans le niveau fondamental (en cm^{-1}).

De la fréquence de transition $\nu_{23}(1)$

$$\begin{aligned}\nu_{23}(1) &= \nu_{23}(0) + \left| (C^+ - B^+) - (C^- - B^-) - 12 D_{JK}^+ - 6 D_{JK}^- + D_K^- - D_K^+ \right| \\ &= \nu_{23}(0) + \alpha\end{aligned}$$

on tire la valeur de $\alpha(\text{submm}) = 0.2606393 \text{ cm}^{-1}$ qui est en accord avec celle donnée par Liu et Oka à partir de leurs études en infrarouge, $\alpha(\text{IR}) = 0,257904 \text{ cm}^{-1}$.

De la même façon la fréquence $\nu_{23}(2)$ de la transition $2^-,2 \rightarrow 3^+,2$ peut s'écrire :

$$\nu_{23}(2) = 4\nu_{23}(1) - 3\nu_{23}(0) + 12(D_K^- - D_K^+)$$

De cette dernière, on tire une meilleure valeur de

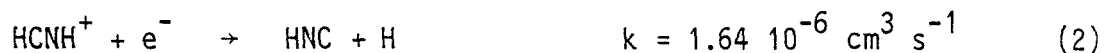
$$D_K^- - D_K^+ \text{ égale à } -18.325 (40) \text{ MHz} = -6.113 (13) 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

qui est en accord avec la valeur donnée par Liu et Oka

$$D_K^- - D_K^+ = -6.04 (27) 10^{-4} \text{ cm}^{-1}.$$

3 - Etude de l'ion HCNH⁺

Dès 1973, E. Herbst et W. Klemperer ont attribué à HCNH⁺ un rôle important dans les réactions ions-molécules de la chimie interstellaire (figure 26). Bien que non observé dans l'espace interstellaire, cet ion était pressenti comme le précurseur immédiat à HCN et HNC (ces deux espèces moléculaires ayant été trouvées en quantités significatives et comparables dans les nuages interstellaires), le mécanisme de production étant alors la recombinaison dissociative de HCNH⁺ :



A cause de son intérêt astrophysique, un grand nombre de calculs ab-initio ont été menés pour donner des prédictions de fréquences de transitions de rotation, de vibration et du moment dipolaire (prédictions sur les fréquences et les intensités de raie qui ont été très utiles pour limiter les gammes de fréquence lors des premières recherches).

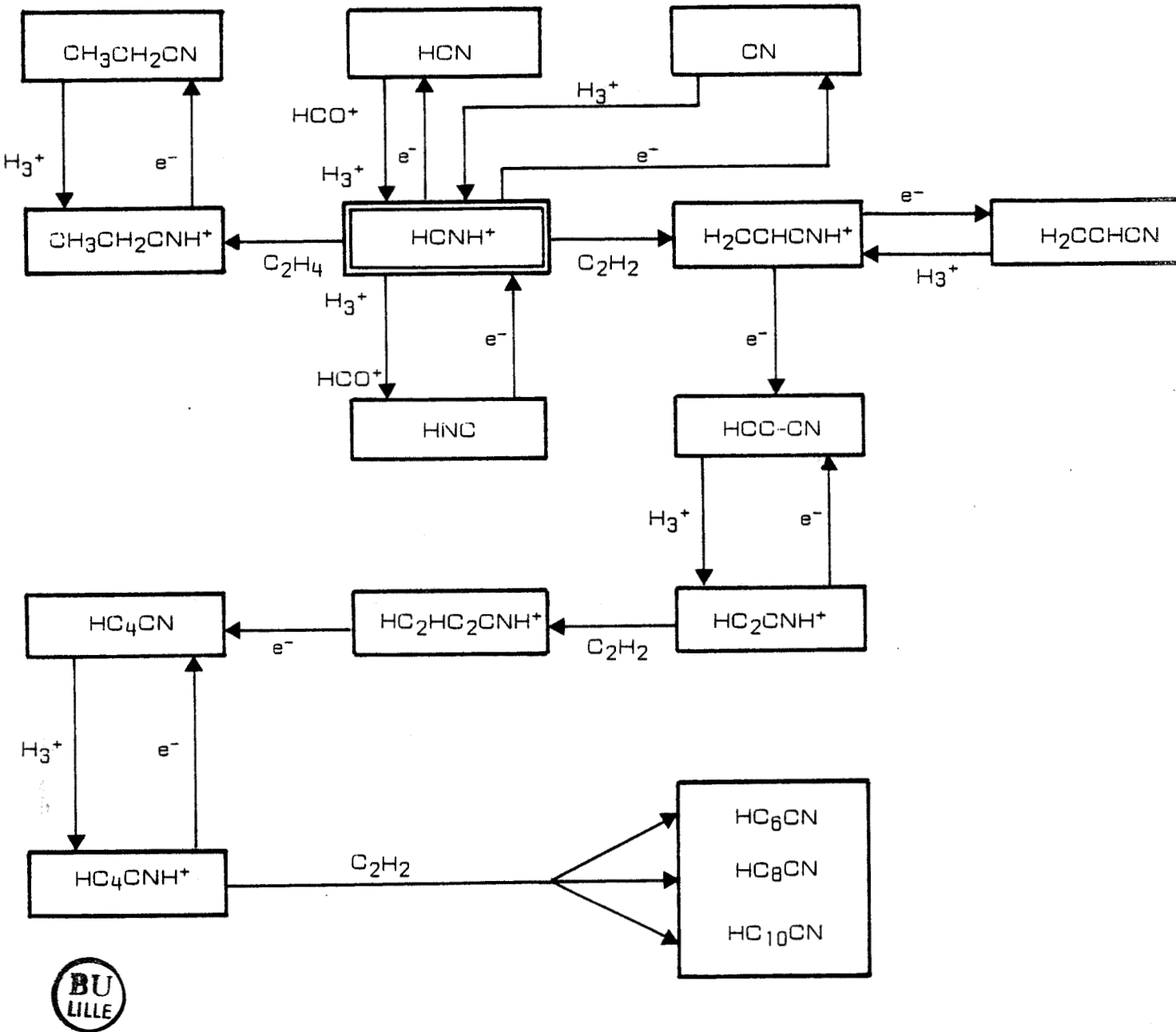


FIGURE 26 : Importance de HCNH^+ dans la chimie interstellaire d'après Winnewisser (47).

La première observation de cet ion a été obtenue en 1984 par Altman, Crofton et Oka (43) qui analysèrent avec un laser à différence de fréquence les bandes ν_1 et ν_2 dans la région de 3 μm .

L'observation de HCNH^+ en laboratoire confirma définitivement la structure linéaire de cet ion (isomère le plus stable) ce que les calculs ab-initio de P.K. Pearson et H.F. Schaefer avaient montré (44). La précision de ces mesures en infrarouge permit alors de prédire les fréquences de transitions de rotation à quelques MHz près, renseignements précieux étant donnés :

- le faible moment dipolaire calculé par Haese et Woods, Dardi et Dykstra, Lee et Schaefer (de l'ordre de 0.3 Debye ou moins).

- l'abondance relativement faible prévue par de récents modèles (abondance relative $\sim 10^{-12}$ H_2 d'après Leung, Herbst et Huebner, 1984).

a - Procédure expérimentale

Les premières recherches ont été menées dans le domaine submillimétrique en utilisant un carcinotron (CSF TH 4218 D) stabilisé en phase et permettant l'utilisation d'un moyennage digital. Ces observations ont été faites dans un mélange de HCN, H_2 et Ar refroidi à 220 K dont les pressions partielles étaient respectivement $8 \cdot 10^{-4}$ Torr, $6 \cdot 10^{-3}$ Torr, $15 \cdot 10^{-3}$ Torr et les conditions de décharge typiques de celles nécessaires pour observer des ions ($I = 2$ mA, $V = 2200$ V). Le champ magnétique optimum était de 200 G (des valeurs supérieures provoquant une diminution du signal, phénomène déjà observé sur d'autres ions). Une décharge en régime de colonne positive ne donnait plus de signal observable.

Des observations à ± 30 MHz autour de la prédiction IR (soit environ 5σ) n'ont pas montré d'autre raie dans ce domaine de fréquence. Dans les mêmes conditions de décharge, nous avons observé la transition $J = 4 \leftarrow 3$ de HNC. En régime de colonne positive nous avons alors détecté un signal intense, mais en régime de lumière négative, seulement une raie faible.

A courant constant ($I = 2$ mA), le signal de HNC dépendait du champ magnétique comme celui d'un ion ce qui était prévisible puisque HNC est certainement produit suivant le mécanisme de la réaction (2).

Par ailleurs, nous avons remarqué que nous pouvions obtenir un gain en signal de l'ordre d'un facteur 5 en effectuant une décharge électrique dans un mélange $\text{CH}_4 + \text{N}_2$ dont les pressions partielles de chacun des constituants sont respectivement $1,5 \cdot 10^{-3}$ Torr et $18 \cdot 10^{-3}$ Torr, cette fois-ci dans les conditions suivantes :

- $I = 5$ mA
- $V = 2400$ V
- $B = 220$ G
- refroidissement du mélange à la température de l'azote liquide
- absence d'argon dans le mélange.

La figure 27 montre le signal obtenu.

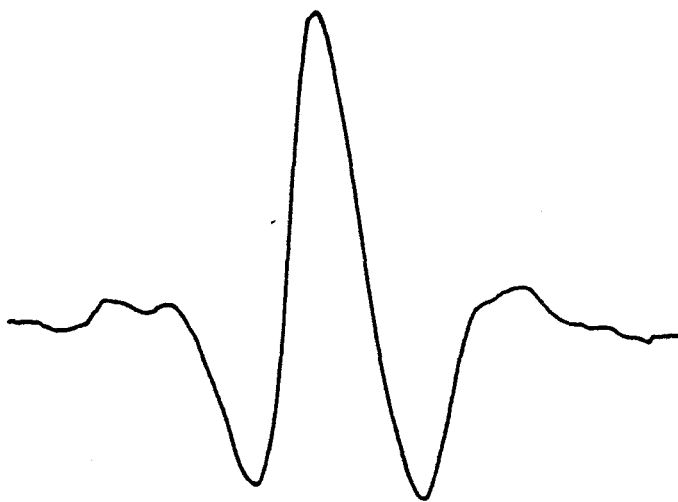


FIGURE 27 : Observation de la transition $J = 5 \leftarrow 4$ de HCNH^+ à 370533.422 MHz

Décharge dans un mélange $\text{CH}_4 + \text{N}_2$

Temps de moyennage = 2 mn.

En combinant la fréquence mesurée pour la transition $J = 5 \leftarrow 4$ avec la valeur de D tirée de l'IR par Altman et coll., nous avons calculé les nouvelles fréquences des transitions rotationnelles concernant des J inférieurs à 4. Deux transitions ($J = 2 \leftarrow 1$, $J = 3 \leftarrow 2$) ont été mesurées, tandis que la transition $J = 4 \leftarrow 3$ à $f = 296433.7$ MHz n'a pas été observée (chute de sensibilité liée à l'utilisation du klystron en harmonique).

b - Résultats expérimentaux

Les 3 fréquences de transitions observées sont reportées dans le tableau IX ci-dessous :

$J' \leftarrow J$	Fréquences mesurées (MHz)	$f_m - f_c$ (MHz)
2 1	148 221.422 (120)	- 0.040
3 2	222 329.401 (180)	+ 0.098
5 4	370 533.422 (80)	- 0.002

TABLEAU IX : Listes des fréquences mesurées de l'ion HCNH^+

De la mesure de ces trois raies, nous avons pu recalculer les constantes de rotation et de distortion centrifuge, celles-ci figurant dans le tableau X où elles sont comparées aux résultats obtenus par Altman et coll. Elles sont en accord avec les valeurs IR et spécialement avec la moyenne des valeurs déduites de l'étude de la bande ν_1 et de la bande ν_2 .

Malgré ces conditions expérimentales peu favorables (par exemple le faible moment dipolaire de l'ordre de 0,3 Debye ou moins), L.M. Ziurys et B.E. Turner ont pu observer trois transitions de rotation de HCNH^+ dans SgrB (1985, 17th International Symposium on free radical), transitions dont les fréquences avaient été calculées à partir des constantes moléculaires déduites du spectre infrarouge étudié par Altman, Crofton et Oka.



	Ce travail	Résultats IR ^{a)}		
		De l'analyse de la bande ν_1	De l'analyse de la bande ν_2	Moyenne des valeurs ν_1 et ν_2
B ₀	37055.7509 (296)	37055.067 (1109)	37056.356 (540)	37055.712 (869)
D ₀	0.048170 (625)	0.0478 (12)	0.0485 (6)	0.0482 (10)

TABEAU X : Paramètres moléculaires de HCNH⁺ en MHz

a) référence (43).

Remarque

Une raie plus faible (d'environ un facteur 5) a été observée à 369894.653 (80) MHz avec une décharge dans un mélange de CH_4 ($p = 8 \cdot 10^{-4}$ Torr), D_2 ($p = 1.5 \cdot 10^{-3}$ Torr) et N_2 ($p = 21 \cdot 10^{-3}$ Torr), les conditions expérimentales restant inchangées par rapport à celles décrites plus haut (figure 28). Cette fréquence est à 5 MHz de la fréquence de la transition $J = 6 \leftarrow 5$ de DCNH^+ prédite en utilisant les constantes moléculaires données par Amano (45). Malheureusement il nous a été impossible d'observer des transitions pour des valeurs de J inférieures, ce qui ne permet pas de conclure que cette raie observée provient de DCNH^+ .

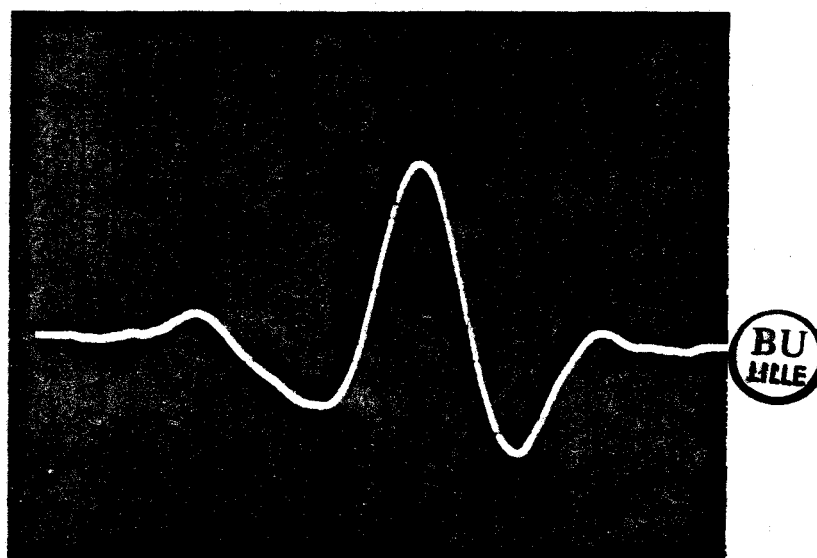


FIGURE 28 : Raie observée à $f = 369\,894.653\,(80)$ MHz
Mélange $\text{CH}_4 + \text{D}_2 + \text{N}_2$

4 - Etude des ions HOCO⁺ et DOCO⁺

En 1981, Thaddeus et coll. (48) ont détecté trois raies qu'ils interprétèrent comme étant les composantes $K = 0$ de trois transitions rotationnelles successives d'une molécule quasi linéaire. En comparant les valeurs de B déduites de calculs ab-initio pour un certain nombre de molécules probables, ils conclurent que seules deux molécules isoélectriques pouvaient se voir attribuer ces trois raies : le dioxyde de carbone protoné HOCO⁺ et l'acide cyanhydrique HOCN. En 1982 De Frees et coll. (49), en se basant sur la comparaison entre des calculs ab-initio des constantes de rotation et celles déduites de l'observation de Thaddeus suggérèrent que HOCO⁺ était le candidat le plus probable.

Dans la gamme de fréquence étudiée (340 - 406 GHz) nous avons observé plus de 30 raies de HOCO⁺ caractérisées par $15 \leq J \leq 18$, $K_a \leq 5$ et pour DOCO⁺ près de 40 raies caractérisées par $16 \leq J \leq 19$, $K_a \leq 6$.

a - Conditions expérimentales

Le spectre submillimétrique de HOCO⁺ et DOCO⁺ a été observé en effectuant une décharge dans un mélange d'H₂ (D₂), de CO₂ et d'Argon comme gaz vecteur, les conditions optimales de pression étant :

$$p(\text{H}_2 \text{ ou D}_2) = 6 \text{ mTorr}$$

$$p(\text{CO}_2) = 1.5 \text{ mTorr}$$

$$P_{\text{totale}} = 15 \text{ mTorr}$$

Dans ces conditions le courant de décharge était égal à 4 mA pour une tension de 2500 V et un champ magnétique de 250 gauss.

Le refroidissement de la cellule à 220 K est assuré par la circulation d'alcool éthylique refroidi à l'azote liquide.

b - Résultats expérimentaux

L'ion HOCO⁺ est du type toupie faiblement asymétrique allongée ($\kappa = -0.9996$). Du fait de la grande valeur de la constante de rotation A ,

seuls deux types différents de transitions peuvent être observés dans la gamme du carcinotron (340 - 406 GHz) :

- transition de type a branche R
- transition de type b branches P ou R.

Les composantes a et b du moment dipolaire (valeurs ab-initio pour HOCO^+ et mesurées pour HOCN) étant dans le même rapport, le spectre de type b est suffisamment intense pour être détecté. Néanmoins, celui-ci n'a fait l'objet d'aucune recherche faute de prédictions assez précises.

Les branches $^qR_{K_a}$ de type a se reproduisent à des intervalles approximativement égaux à $B + C$. Quatre branches caractérisées par $15 \leq J \leq 18$ ont été observées pour HOCO^+ . Les fréquences mesurées dans le tableau XI sont les moyennes de plusieurs mesures en fréquence croissante et décroissante, l'écart le plus grand étant pris comme erreur standard.

Pour DOCO^+ , les premières recherches furent menées avec le carcinotron non stabilisé en phase. Le domaine de fréquence à observer a été estimé en prenant les constantes de rotation fournies par de récents calculs ab-initio (50) et la constante de distortion centrifuge D comme étant celle de DNCO (51). Quelques raies de faible intensité furent observées 500 MHz au-dessous des fréquences prédites pour les composantes de la transition $J = 20 \leftarrow 19$, puis mesurées avec le carcinotron stabilisé en phase.

Finalement près de 40 raies correspondant aux diverses composantes des transitions $J+1 \leftarrow J$ avec $16 \leq J \leq 19$ ont été mesurées (tableau XII).

Notre observation en laboratoire de HOCO^+ a permis de confirmer les prédictions faites en 1981 par Thaddeus et d'attribuer de façon définitive les 3 raies observées à l'ion HOCO^+ (ces conclusions recevant en 1985 une confirmation supplémentaire grâce à la première observation du spectre infrarouge de la bande ν_1 obtenue par Amano et coll. (52)).

Dans les tableaux XIII et XIV nous donnons respectivement pour HOCO^+ et DOCO^+ les constantes spectroscopiques déduites de nos observations et les prédictions de quelques transitions d'intérêt astrophysique.

TABLEAU XI : Transitions rotationnelles de HOCO^+ observées et calculées dans l'état de vibration fondamentale (en MHz).

$J'(K'_a, K'_c) - J''(K''_a, K''_c)$	Observée ^a	Obs-Calc
4(0, 4) - 3(0, 3)	85530.680(150) ^{b,c}	-0.825
5(0, 5) - 4(0, 4)	106913.360(190) ^{b,c}	-0.196
6(0, 6) - 5(0, 5)	128294.890(410) ^{b,c}	-0.166
16(0, 16) - 15(0, 15)	342055.619(50)	0.047
16(1, 15) - 15(1, 14)	343352.642(50)	0.035
16(1, 16) - 15(1, 15)	340725.533(50)	-0.031
16(2, 14) - 15(2, 13)	341969.882(50)	-0.045
16(2, 15) - 15(2, 14)	341952.695(50)	-0.021
16(3, 13) - 15(3, 12)	341813.852(50)	0.002
16(3, 14) - 15(3, 13)	341813.852(50) ^d	0.022
16(4, 12) - 15(4, 11)	341612.601(70)	-0.009
16(5, 11) - 15(5, 10)	341339.421(150)	-0.168
17(0, 17) - 16(0, 16)	363423.788(50)	0.034
17(1, 16) - 16(1, 15)	364803.517(50)	-0.061
17(1, 17) - 16(1, 16)	362012.573(50)	0.031
17(2, 15) - 16(2, 14)	363337.189(50)	0.009
17(2, 16) - 16(2, 15)	363316.543(50)	0.015
17(3, 14) - 16(3, 13)	363169.696(50) ^d	0.034
17(3, 15) - 16(3, 14)	363169.696(50) ^d	0.061
17(4, 13) - 16(4, 12)	362955.709(70)	0.010
18(0, 18) - 17(0, 17)	384790.068(50)	0.003
18(1, 17) - 17(1, 16)	386252.953(60)	-0.038
18(1, 18) - 17(1, 17)	383297.966(50)	-0.032
18(2, 16) - 17(2, 15)	384703.374(50)	0.008
18(2, 17) - 17(2, 16)	384678.869(50)	0.026
18(3, 15) - 17(3, 14)	384524.015(50) ^d	-0.086
18(3, 16) - 17(3, 15)	384524.015(50) ^d	-0.050
18(4, 14) - 17(4, 13)	384297.403(70)	0.014
19(0, 19) - 18(0, 18)	406154.381(50)	-0.014
19(1, 19) - 18(1, 18)	404581.815(60)	-0.029

TABLEAU XI (suite)

$J'(K'_a, K'_c) - J''(K''_a, K''_c)$	Observée ^a	Obs-Calc
19(2 ,17) - 18(2 ,16)	406068.468(50)	0.047
19(2 ,18) - 18(2 ,17)	406039.586(50)	0.013
19(3 ,16) - 18(3 ,15)	405877.049(60) ^d	-0.037
19(3 ,17) - 18(3 ,16)	405877.049(60) ^d	0.010
19(4 ,15) - 18(4 ,14)	405637.591(70)	-0.006
19(5 ,14) - 18(5 ,13)	405313.305(150)	0.137

a) Les nombres dans les parenthèses sont les incertitudes estimées
(dans l'unité des derniers chiffres)

b) Mesures astrophysiques, Réf(48)

c) Non incluse dans la procédure de moindre carré

d) Seule une valeur a été attribuée au centre du doublet, mais la différence
Obs-Calc a été calculée pour chaque composante après la procédure de
moindre carré.



TABLEAU XII : Transitions rotationnelles de DOCO^+ observées et calculées dans l'état de vibration fondamentale (en MHz).

$J'(K'_a, K'_c) - J''(K''_a, K''_c)$	Observée ^a	Obs-Calc
17(0, 17) - 16(0, 16)	341080.151(50) ^b	1.003
17(1, 16) - 16(1, 15)	343306.529(50)	-0.052
17(1, 17) - 16(1, 16)	338971.582(50)	-0.035
17(2, 15) - 16(2, 14)	341207.506(50)	0.003
17(2, 16) - 16(2, 15)	341115.345(50)	0.056
17(3, 14) - 16(3, 13)	341086.506(50) ^c	-0.211
17(3, 15) - 16(3, 14)	341086.506(50) ^c	0.136
17(4, 13) - 16(4, 12)	341002.799(70)	0.066
17(5, 12) - 16(5, 11)	340897.778(80)	-0.140
18(0, 18) - 17(0, 17)	361123.769(50) ^b	1.036
18(1, 17) - 17(1, 16)	363489.886(50)	0.011
18(1, 18) - 17(1, 17)	358900.685(50)	0.023
18(2, 16) - 17(2, 15)	361280.776(50)	0.044
18(2, 17) - 17(2, 16)	361171.103(50)	-0.017
18(3, 15) - 17(3, 14)	361144.170(50) ^c	-0.221
18(3, 16) - 17(3, 15)	361144.170(50) ^c	0.244
18(4, 14) - 17(4, 13)	361054.839(70)	0.126
18(5, 13) - 17(5, 12)	360943.310(70)	-0.119
18(6, 12) - 17(6, 11)	360806.532(100)	0.042
19(0, 19) - 18(0, 18)	381163.928(50) ^b	1.011
19(1, 18) - 18(1, 17)	383671.296(50)	0.056
19(1, 19) - 18(1, 18)	378827.916(70)	-0.006
19(2, 17) - 18(2, 16)	381354.340(50)	-0.007
19(2, 18) - 18(2, 17)	381225.245(50)	-0.014
19(3, 16) - 18(3, 15)	381200.694(50) ^c	-0.305
19(3, 17) - 18(3, 16)	381200.694(50) ^c	0.307
19(4, 15) - 18(4, 14)	381105.601(70)	0.110
19(5, 14) - 18(5, 13)	380987.599(80)	-0.089
19(6, 13) - 18(6, 12)	380842.996(130)	0.033



TABLEAU XII (suite)

$J'(K'_a, K'_c) - J''(K''_a, K''_c)$	Observée ^a	Obs-Calc
20(0 ,20) - 19(0 ,19)	401200.483(50) ^b	0.969
20(1 ,19) - 19(1 ,18)	403850.545(50)	-0.024
20(1 ,20) - 19(1 ,19)	398753.306(50)	0.007
20(2 ,18) - 19(2 ,17)	401428.349(50)	-0.021
20(2 ,19) - 19(2 ,18)	401277.605(50)	-0.003
20(3 ,17) - 19(3 ,16)	401256.004(50) ^c	-0.482
20(3 ,18) - 19(" ,17)	401256.004(50) ^c	0.315
20(4 ,16) - 19(4 ,15)	401155.085(70)	0.084
20(5 ,15) - 19(5 ,14)	401030.623(70)	0.000
20(6 ,14) - 19(6 ,13)	400878.205(120)	0.119

a) Les nombres dans les parenthèses sont les incertitudes estimées
(unité des derniers chiffres)

b) Non incluse dans la procédure de moindre carré

c) Seule une valeur a été attribuée au centre du doublet, mais la différence
Obs-Calc a été calculée pour chaque composante après la procédure de
moindre carré



TABLEAU XIII : Constantes spectroscopiques de HOCO⁺ et DOCO⁺ dans l'état fondamental de vibration.

	HOCO ⁺		DOCO ⁺	
A / MHz	788629.	(3070) ^a	433038.	(178)
B / MHz	10773.7221	(89)	10163.9589	(91)
C / MHz	10609.4435	(87)	9908.6414	(92)
D _J / kHz	3.5029	(33)	3.0999	(36)
D _{JK} / kHz	935.0	(18)	319.87	(12)
d ₁ / kHz	-0.0426	(70)	-0.1294	(63)
d ₂ / kHz	-0.0145	(22)	-0.0738	(67)
H _{KJ} / Hz	3786.	(314)	-364.4	(40)
h ₂ / Hz	0. ^b		0.057	(12)
L _{KJ} / Hz	79.	(19)	0. ^b	
S _{KJ} / Hz	1.79	(38)	0. ^b	
κ	-0.9996		-0.9988	
Nombre de raies utilisées dans la procédure de moindre carré	29		31	
Ecart type / kHz	44.5		61.6	

a) Les nombres dans les parenthèses représentent une déviation standard (dans l'unité du dernier chiffre noté)

b) Ces constantes sont médiocrement déterminées et de ce fait ont été prises égales à zéro.

*TABLEAU XIV : Prédications à partir des constantes du tableau
de quelques transitions d'intérêt astrophysique.*

$J'(K'_a, K'_c) - J''(K''_a, K''_c)$	HOCO ⁺	DOCO ⁺
4(0 , 4) - 3(0 , 3)	85531.505	80288.452
4(1 , 3) - 3(1 , 2)	85852.809	80797.416
4(1 , 4) - 3(1 , 3)	85195.716	79776.213
5(0 , 5) - 4(0 , 4)	106913.556	100359.140
5(1 , 4) - 4(1 , 3)	107315.325	100995.972
5(1 , 5) - 4(1 , 4)	106493.974	99719.515
6(0 , 6) - 5(0 , 5)	128295.056	120428.879
6(1 , 5) - 5(1 , 4)	128777.382	121193.996
6(1 , 6) - 5(1 , 5)	127791.784	119662.316
7(0 , 7) - 6(0 , 6)	149675.896	140497.478
7(1 , 6) - 6(1 , 5)	150238.890	141391.381
7(1 , 7) - 6(1 , 6)	149089.056	139604.517
8(0 , 8) - 7(0 , 7)	171055.965	160564.749
8(1 , 7) - 7(1 , 6)	171699.756	161588.021
8(1 , 8) - 7(1 , 7)	170385.702	159546.018
9(0 , 9) - 8(0 , 8)	192435.154	180630.500
9(1 , 8) - 8(1 , 7)	193159.890	181783.808
9(1 , 9) - 8(1 , 8)	191681.631	179486.719
10(0 , 10) - 9(0 , 9)	213813.352	200694.544
10(1 , 9) - 9(1 , 8)	214619.199	201978.637
10(1 , 10) - 9(1 , 9)	212976.755	199426.520

CONCLUSION

Afin d'obtenir des concentrations élevées en ions, une nouvelle source de production a été construite. Elle est constituée par une décharge lumineuse confinée par un champ magnétique axial qui, par confinement des électrons primaires de la décharge, permet d'accroître la densité ionique de plus d'un ordre de grandeur.

Les avantages d'un couplage carcinotron-cellule à confinement magnétique sont clairement apparus lors de l'étude des spectres submillimétriques des ions H_2D^+ , HCO_2^+ , DCO_2^+ , H_3O^+ , HCNH^+ observés pour la première fois au laboratoire.

La transition $1_{10} - 1_{11}$ de H_2D^+ située vers 372 GHz a été détectée dans un mélange d' H_2 et D_2 . Cette transition entre des niveaux d'énergie relativement bas ($E \sim 60 \text{ cm}^{-1}$) qui sont peuplés de façon significative même aux basses températures du milieu interstellaire est la plus susceptible d'être détectée dans ce milieu.



L'ion hydronium H_3O^+ supposé être un ion-clé dans la chimie de OH et H_2O a aussi fait partie des recherches développées au sein du laboratoire. Trois raies de rotation-inversion ont été observées dans la gamme de fréquence 360-396 GHz et font l'objet d'une demande de temps télescope en vue de leur identification dans le milieu interstellaire.

L'ion moléculaire linéaire HCNH^+ a été pressenti dès 1973 par Herbst et Klemperer comme une des espèces-clé dans les réactions ion-molécule de la chimie interstellaire (HCNH^+ étant le précurseur immédiat à HCN et HNC par recombinaison dissociative). Nous avons donc entrepris l'étude de cet ion et avons pu observer trois raies de rotation.

Enfin les résultats présentés dans le paragraphe sur HOCO^+ , observation de plus de 30 raies de rotation caractérisées par $15 \leq J \leq 18$ et $K_a \leq 5$, apportent une confirmation définitive de l'identification des raies astrophysiques observées par Thaddeus en 1981. La présence de HOCO^+ et donc indirectement celle de CO_2 dans le milieu interstellaire sont donc maintenant confirmées. C'est la seconde fois, après HN_2^+ , qu'une molécule non polaire est détectée dans le milieu interstellaire par l'intermédiaire de sa forme protonée.

La décharge lumineuse avec confinement magnétique apparaît donc bien adaptée à l'étude des spectres millimétriques et submillimétriques d'espèces moléculaires protonées.

Dotés de ce nouveau spectromètre, des projets d'étude portant sur des ions moléculaires positifs ou négatifs (tels que ArH^+ , HOCS^+ , H_3S^+ , H_2DO^+ , $\text{HC}^{13}\text{O}_2^+$, NH_2^- , OH^- ...) sont d'ores et déjà programmés.

Ces recherches en laboratoire permettant de connaître leurs fréquences caractéristiques seront sans doute la porte ouverte à leurs découvertes dans le milieu interstellaire et contribueront à une meilleure compréhension des réactions ioniques dans ce milieu.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) E. HERBST, W. KLEMPERER (1973), *Astroph.J.*, 185, 505.
- (2) W.D. WATSON (1976), *Rev.Mod.Phys.*, 48, 513.
- (3) W.D. WATSON (1974), *Astroph.J.*, 188, 35.
- (4) F.C. DE LUCIA, E. HERBST, G.M. PLUMMER, G.A. BLAKE (1983), *J.Chem.Phys.*, 78, 2312.
- (5) LANGMUIR (1929), *Phys.Rev.*, 34, 876.
- (6) J. SHOHET (1971), *The plasma states Acad.Press.*, New-York.
- (7) R. HACKAM, J.J. LENNON (1964), *Phys.Pro.J3*, V84, 133.
- (8) A.C. FAIRE, K.S.W. CHAMPION (1959), *Phys.Rev.*, 113, 1.
- (9) M.H. MENTZANI (1964), *Phys.Rev.*, 134, 80.
- (10) BROWN (1966), *Introd. to electrical discharges in gases*, John Wiley & sons in c., New-York, London, Sydney.
- (11) FROST (1957), *Phys.Rev.*, 105, 354.
- (12) BADAREU et POPESCU (1965) *gaz ionisés*, Dunod.
- (13) WEIZEL, ROMPE et SCHÖN (1939), *Zs.f.Phys.*, 112, 339.
- (14) FRANCIS (1956), *Handbuch der Physik XXII*, ed. s.Flügge, Springer-Verlag, Berlin
- (15) GUELIN, LANGER, SNELL, WOOTTEN (1977), *Astrophys.J.Lett.*, 217, L165.
- (16) D. SMITH et N.G. ADAMS (1984), *Astroph.J.*, 284, L13.
- (17) M. HOYAUX (1968), *American J. of Physics*, 36, 726.

- (18) BIRKERTON, VON ENGEL (1956), Phys.Soc.Proc., B69, 468.
- (19) SIMON (1955), Phys.Rev., 98, 317.
- (20) SIMON (1956), Proc. Intern.Conf.Peaceful Uses At.Energy, 2nd, 32, 343.
- (21) IMOULOUDENE (1981), Thèse de 3ème Cycle, Université de Lille.
- (22) M. BOGEY, C. DEMUYNCK, J.L. DESTOMBES et J.M. LAPAUW (1986), J.Phys.E. : Sci. Instrum., 19, 520.
- (23) SASTRY, HERBST, DE LUCIA (1981), J.Chem.Phys., 75, 4169.
- (24) SASTRY, HELMINGER, HERBST, DE LUCIA (1981), Chem.Phys.Lett. 84, 286.
- (25) T. OKA (1980), Phys.Rev.Lett., 45, 531.
- (26) A. DALGARNO, E. HERBST, S. NOVICK et W. KLEMPERER (1973), Astrophys.J., 183, L131.
- (27) Microwave Molecular Spectra, W. GORDY et R.L. COOK, ed.Wiley Interscience
- (28) T. AMANO (1984), Communication privée
T. AMANO (1984), 39th Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, paper TE3.
- (29) W.C. BOWMAN, G.M. PLUMMER, E. HERBST, F.C. DE LUCIA (1983), J.Chem.Phys., 79, 2093.
- (30) H.E. WARNER, W.T. CONNER, R.H. PETRMICHL et R.C. WOODS (1984), J.Chem. Phys., 81, 2514.
- (31) S. SAITO, K. KAWAGUCHI et E. HIROTA (1985), J.Chem.Phys., 82, 45.
- (32) T.G. PHILLIPS, G.A. BLAKE, J. KEEN, R.C. WOODS et E. CHURCHWELL (1985), Astroph.J., 294, L45.

- (33) M. BOGEY, C. DEMUYNCK, M. DENIS, J.L. DESTOMBES et B. LEMOINE (1984), *Astron.Astroph.*, 137, L15.
- (34) FERGUSON, FEHSENFELD, ALBRITTON (1979), *Gas Phase Ion Chemistry I Academic New-York*.
- (35) PAGE (1973), *Physical Chemistry of Fast Reactions, Vol.2, Plenum, New-York*.
- (36) H.A. SCHWARZ (1977), *J.Chem.Phys.*, 67, 5525.
- (37) M.H. BEGEMAN, C.S. GUDEMAN, J.PFAFF et R.J. SAYKALLY (1983), *Phys.Rev.Lett.*, 51, 554.
- (38) M.N. HAESE et T. OKA (1984), *J.Chem.Phys.*, 80, 572.
- (39) P.R. BUNKER, W.P. KRAEMER et V. SPIRKO (1983), *J.Mol.Spectrosc.*, 101, 180.
- (40) P.R. BUNKER, T. AMANO et V. SPIRKO (1984), *J.Mol.Spectrosc.*, 107, 208.
- (41) B. LEMOINE et J.L. DESTOMBES (1984), *Chem.Phys.Lett.*, 111, 284.
- (42) D.J. LIU, M.N. HAESE et T. OKA (1985), en cours de publication.
- (43) D.J. LIU et T. OKA (1985), *Phys.Rev.Lett.*, 54, 1786.
- (44) R.S. ALTMAN, M.W. CROFTON et T. OKA (1984), *J.Chem.Phys.*, 81, 4255.
- (45) P.K. PEARSON et H.F. SCHAEFER III (1974), *Astroph.J.*, 192, 33.
- (46) T. AMANO (1984), *J.Chem.Phys.*, 81, 3350.
- (47) M. WINNEWISSER "Interstellare Moleküle und Microwellen Spectroscopie II" *Chemie in unserer Zeit* 18-01-1984, n°2, p.54.

- (48) P. THADDEUS, M. GUELIN et R.A. LINKE (1981), *Astrophys.J.*, 246, L41.
- (49) D.J. DE FREES, G.H. LOEW et A.D. Mc LEAN (1982), *Astrophys.J.*, 254
405.
- (50) M.J. FIRSCH, H.F. SCHAEFER et J.S. BINKLEY, en cours de publication.
- (51) K. YAMADA (1980), *J.Mol.Spectrosc.*, 79, 323.
- (52) T. AMANO et T. TANAKA (1985), *J.Chem.Phys.*, 82, 1045.

ANNEXES

Letter to the Editor

Laboratory measurement of the $1_{10}-1_{11}$ submillimeter line of H_2D^+

M. Bogey, C. Demuyneck, M. Denis, J. L. Destombes, and B. Lemoine

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Associé au C.N.R.S., Université de Lille I,
F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received June 5, accepted June 22, 1984

Summary : The $1_{10} - 1_{11}$ line of H_2D^+ , at 372 421.34(20) MHz, has been observed in the laboratory by discharging a mixture of $\text{H}_2 + \text{D}_2 + \text{Ar}$. The line frequency is in good agreement with ab initio calculations and with the prediction derived from the infrared spectrum.

Key Words : Molecular ion, laboratory spectrum, submillimeter spectroscopy.

The H_3^+ molecular ion is of major importance in the gas phase ion-molecule reactions governing the interstellar chemistry. As it is a homonuclear symmetric molecule, it has no permanent electric dipole and then no rotational spectrum. Direct detection of this species in the interstellar medium will need use of the I.R. rovibrational spectrum observed by OKA /1/ in a pioneering work. However, ab initio calculations have predicted a dipole moment $\mu_A = 0.6$ Debye for the monodeuterated species H_2D^+ and have provided a good estimation of the rotational constants /2-4/. As extensive H/D isotopic fractionation is known to occur in the molecular clouds, H_2D^+ is thought to be an important interstellar species which can be detectable by millimeter or submillimeter radioastronomy /5/. SHY et al. /6/ have observed the I.R. spectrum of this molecule by a Doppler tuned ion beam technique. More recently, its absorption spectrum has been directly observed by using tunable sources /7,8/.

In this letter, we report the laboratory detection of the $1_{10} - 1_{11}$ H_2D^+ rotational transition which seemed to us the most appropriate transition to be searched for, in view of its strong peak absorption intensity and the accuracy of the frequency prediction. The line frequency was predicted at 372 342 MHz by isotopic substitution in the equilateral-triangle structure derived from OKA's results /1/. This frequency is in good agreement with ab-initio calculations and very close to the value $f = 372\ 383(106)$ MHz calculated by AMANO /7/ from the analysis of the ν_1 vibration band. The HD_2^+ spectrum was calculated by the same method and no line was predicted in the 300 - 450 GHz frequency range.

We used a negative glow discharge lengthened by a longitudinal magnetic field, of the type developed by DE LUCIA et al. /9/. As it has been observed on several molecular ions (HOC^+ , HCO^+ , HN_2^+ , CO^+), this discharge gives signals several orders of magnitude greater than the non magnetized glow discharges. Moreover, it is an ion-sensitive technique, and line behaviour versus the magnetic field can be efficiently used to discriminate signals originating from ionic species among spurious signals due to neutral molecules.

Send offprint requests to: J. L. Destombes

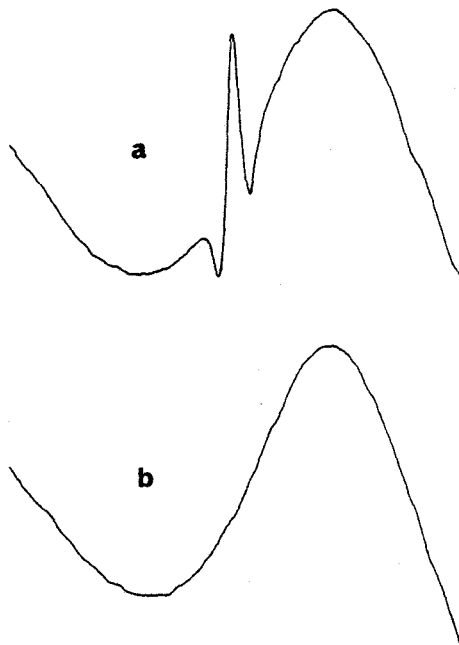


Figure 1 :

- a) The observed $1_{10} - 1_{11}$ rotational transition of H_2D^+ at 372 421.34 MHz. Experimental conditions : discharge current : 4 mA - Total pressure : 8 mtorr - Lock-in time constant : 100 msec. Magnetic field = 400 G.
b) Same experimental conditions but without magnetic field. The width of the region shown is 16 MHz.

The submillimeter source was a C.S.F. backward wave oscillator (TH4218D) working in the 330-406 GHz frequency range. Its free running stability is very good, and we used slow frequency scans with typical speed of 0.5 MHz/s. This source was frequency-modulated by applying a square wave voltage to the line of the backward wave oscillator. Phase sensitive detection at $2f = 25$ KHz provides a second derivative line shape which is directly displayed on a chart recorder. In order to achieve frequency measurement, a part of the submillimeter power is extracted by quasi-optical techniques, and mixed with the 7th harmonic of a phase locked Varian klystron using a Custom Microwave multiplier.

L16

We have investigated a frequency range of ± 500 MHz around the calculated frequency, and we have observed only a single line, at $f = 372\,421.34(20)$ MHz, in a $\text{Ar} + \text{H}_2 + \text{D}_2$ mixture cooled at liquid nitrogen temperature. The best results have been obtained with traces of H_2 and D_2 (approximately $1.5 \cdot 10^{-4}$ Torr H_2 and $5 \cdot 10^{-5}$ Torr D_2) in a large excess of Ar, at a total pressure of $8 \cdot 10^{-3}$ Torr. The discharge current was 4 mA, for a discharge voltage of 2000 V. The applied magnetic field was 400 G.

Figure 1 shows a typical recording obtained in these experimental conditions; it emphasizes the role of the magnetic field and then the ionic character of the molecule observed. Moreover, as the frequency of the line is independent of the magnetic field, this line comes from a closed-shell molecule.

The positive identification of this ion as H_2D^+ is mainly based on chemical considerations. Both H_2 and D_2 gases in convenient proportions are necessary to obtain a signal. Ar H^+ and Ar D^+ can be ruled out in view of their B values /10/.

As traces of compound are often sufficient to observe strong ion signals, we simulated weak leaks. When traces of air are added to the mixture, the line always decreases, and completely disappears for an air pressure of $5 \cdot 10^{-5}$ Torr or more. As carbon deposit due to previous experiments can remain in some remote parts of the apparatus, we also added CO, which is usually used as a carbon source in a discharge, and we observed the same behaviour as with air.

In conjunction with the good agreement between the measured frequency and the predicted or calculated /7/ one, these observations lead with little doubt to the

conclusion that the line we have observed is the $1_{10} - 1_{11}$ line of H_2D^+ .

Acknowledgments : This work was partially supported by the "Centre National de la Recherche Scientifique" (A.T.P. n°938-12) and by the "Etablissement Public Régional Nord - Pas-de-Calais". It has been made possible by the loan of the backward oscillator of the "Centre Commun de Mesures de L'Université de Lille".

We are grateful to P. ROSSELS for his invaluable technical assistance and to Dr. T. AMANO for communicating his results before publication.

References

- /1/ OKA, T. : 1980, Phys.Rev.Lett. 45, 531
- /2/ CARNEY, G.D., PORTER, R.N. : 1974, J.Chem.Phys. 60 4251
- /3/ CARNEY, G.D. : 1980, Chem.Phys. 54, 103.
- /4/ TENNYSON, J., SUTCLIFFE, B.T. : 1984, Mol.Phys. 51 887
- /5/ ANGERHOFFER, P., CHURCHWELL, E., PORTER, R.N. : 1978, Astrophys.Lett. 19, 137.
- /6/ SHY, J.T., FARLEY, J.W., WING, W.H. : 1981, Phys. Rev. A24, 1146.
- /7/ AMANO, T. : 1984, Private Communication. AMANO, T. : 1984, 39th Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, paper TE3.
- /8/ FOSTER, S.C., Mc KELLAR, A.R.W. : 1984, 39th Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, paper TE2.
- /9/ DE LUCIA, F.C., HERBST, E., PLUMMER, G.M., BLAKE, G.A. : 1983, J.Chem.Phys. 78, 2312.
- /10/ BOWMAN, W.C., PLUMMER, G.M., HERBST, E., DE LUCIA, F.C. : 1983, J.Chem.Phys. 79, 2093.

Letter to the Editor

Laboratory measurement of the submillimeter wave spectrum of H_3O^+

M. Bogey, C. Demuyck, M. Denis, and J. L. Destombes

Université de Lille 1, Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, associé au C.N.R.S., F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received May 7, accepted May 23, 1985

Summary : Three rotation-inversion lines of the H_3O^+ ion have been observed in the 360-396 GHz frequency range by using a magnetically confined glow discharge. The measured frequencies are in very good agreement with recent predictions derived from the infrared spectrum. They provide the basic data necessary for astrophysical search by submillimeter radioastronomy.

Key words : Millimeter lines, Spectroscopy, Molecular data.

In an effort to understand the chemical formation of complex interstellar molecules, sophisticated chemical networks have been developed during the last few years (GRAEDEL et al. 1984), with the main goal of determining whether or not gas phase chemistry can account for the number of chemical species observed in the interstellar medium. Among the reactive intermediate molecules involved in the chemical evolution of the interstellar clouds, some species play a key role although they have not been observationally detected. This was the case of H_3^+ which has been detected only recently through its deuterated form H_2D^+ (PHILLIPS et al. 1985).

The H_3O^+ hydroxonium ion is another example of such a situation. This ion is formed in the first stages of the interstellar chemistry and it is thought to be the key ion of OH and H_2O chemistry (DALGARNO and BLACK 1976, WATSON 1978, SMITH and ADAMS 1981, GRAEDEL et al. 1982). In a pseudo time-dependent chemical modelling of dense clouds, LEUNG et al. (1984) have predicted a rather high abundance of this ion. In their low metal abundance model which seems to lead to a better agreement with observed molecular abundance, they have calculated a H_3O^+ fractional abundance ranging from 10^{-8} to 10^{-11} when the H_2 density increases from 10^3 cm^{-3} to 10^6 cm^{-3} respectively.

H_3O^+ is then a highly potential interstellar molecular ion, the detection of which could improve our knowledge of the interstellar chemistry to a great extent.

Although H_3O^+ has been the subject of extensive theoretical and experimental study, it is only in 1977 that it has been spectroscopically characterized in the gas phase (SCHWARTZ 1977). The high resolution spectroscopy of this ion is still more recent : the ν_3 IR band was first observed by BEGEMAN et al. (1983) by using velocity modulation technique. The $1^- - 0^+$ band of the ν_2 bending mode, first detected by HAESE and OKA (1984) has been investigated by LEMOINE and DESTOMBES (1984), and DAVIES et al. (1984) who also extended the analysis to the $1^+ - 0^-$ band (DAVIES et al. 1985). Very recently, LIU et al. (1985) and LIU and OKA (1985) reported the analy-

sis of the $1^+ - 0^-$ and $1^- - 1^+$ bands, which allowed them to predict with a good accuracy the inversion splitting and the frequencies of the $0^- - 0^+$ millimeter lines which are of prime astrophysical interest, since the energy levels involved lie at about $90 \text{ cm}^{-1} = 130 \text{ K}$ (BUNKER 1985).

In this letter, we report the detection of the $K = 0, 1, 2$ components of the $J = 2^- - 3^+$ transitions occurring in the 300-400 GHz frequency range. A scheme of the involved energy levels is given on figure 1.

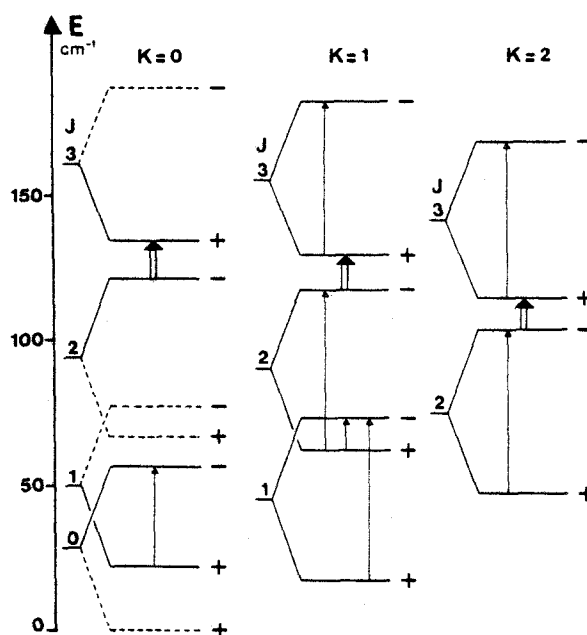


Figure 1 : Energy level diagram showing allowed submillimeter transitions (single arrow) and observed transitions (double arrow). Level with 0 statistical weight are represented by dashed lines.

The submillimeter source used in this study is a phase-locked CSF carcinotron (TH4218D) operating in the 340-406 GHz frequency range. Detection is achieved by an InSb bolometer cooled at LHe temperature.

Phase lock of the carcinotron is achieved in a two step procedure involving a phase-locked millimeter wave klystron used as an intermediate frequency standard. The frequency of this klystron is harmonically mixed with the frequency of the carcinotron by using a Custom Microwave harmonic generator equipped with a Schottky diode. The + 520 MHz beat is used to phase

Send offprint requests to: J. L. Destombes

L12

lock the carcinotron through an home made phase-lock stabilizer which will be described elsewhere. Frequency modulation ($f = 12.5$ kHz) is applied to the carcinotron by modulating the 520 MHz reference frequency generated by an ADRET 6315 synthesizer. The signals are processed by a phase sensitive detection tuned at $2f = 25$ kHz, which provides a second derivative line shape.

Wide frequency scans are achieved by programming step by step the 5 MHz referenced synthesizer (ADRET 6100 B) which is used as a frequency standard for the phase-locked millimeterwave klystron.

To improve the S/N ratio, the phase sensitive detection can be followed by multichannel averaging. In that case, a dedicated microprocessor system is used to drive the repetitive frequency scan, to sample, digitize and store the spectroscopic repetitive waveform and to execute on the stored data some automatic data processings such as smoothing, base line suppression and frequency calculation (BOGEY et al. 1985).

The ions are created in a magnetically confined glow discharge (DE LUCIA et al. 1983), as previously used to observe H_2D^+ (BOGEY et al. 1984a) and HCO_2^+ (BOGEY et al. 1984b). The spectrum is best observed by discharging a mixture of H_2O ($p = 10^{-4}$ torr), H_2 ($p = 4.10^{-4}$ torr) and Ar ($p = 15.10^{-3}$ torr) at room temperature. The best discharge conditions are : $I = 4$ mA, $HV = 2000$ v and the optimum magnetic field is $B = 150$ G.

In the first step of the search, a frequency range of ± 1.5 GHz was scanned around the $J = 2^- \rightarrow 3^+$ ($K = 0$ and 1) frequency predictions given by LIU and OKA (1985). Only two lines were observed, each of them well within the uncertainties predicted by these authors. In order to ascertain that these lines were due to H_3O^+ , a number of tests have been done :

- opening the HV circuit leads to an immediate disappearance of the lines with no measurable time constant ;

- the lines exhibit a very characteristic behaviour versus magnetic field intensity, as emphasized on figure 2 : the peak absorption of the line is roughly proportional to the intensity of the field if $B \lesssim 150$ G. Increasing further the field leads to a decrease of the line, a feature already observed on the H_2D^+ and HN_2^+ ions. By applying to the cell a transverse localized magnetic field (DE LUCIA et al. 1983) it is also easy to show that the line intensity is proportional to the length of the negative glow. All these behaviours are characteristic of an ionic species ;

- both H_2 and H_2O in convenient proportions are necessary. As observed by LIU and OKA (1985), mixtures of H_2 and O_2 give similar results ;

- cooling of the cell at liquid nitrogen temperature leads to the disappearance of the lines, as was observed on the IR H_3O^+ lines in a similar experiment (LEMOINE and DESTOMBES 1984) ;

- as will be seen below, it is possible to derive an accurate prediction of the $J = 2^- \rightarrow 3^+$ ($K = 2$) transition from the measured $K = 0$ and 1 ones, by using only one constant taken from the IR, namely $D_K^- - D_K^+$. The $K = 2$ line has been observed at less than 2 MHz from the predicted frequency, which leads to the definite confirmation that the observed ion is H_3O^+ .

The three measured frequencies are presented in Table I.

From the standard expression of the energy levels of a symmetric top (GORDY and COOK 1984) written for the $K = 0$ component of the $J \rightarrow J' = 2^- \rightarrow 3^+$ transition :

$$\begin{aligned} \nu_{JJ'}(K) &= \nu_{23}(0) = \nu(2^-, 0 \rightarrow 3^+, 0) \\ &= 12B^+ - 144D_J^+ - 6B^- + 36D_J^- - \nu_i \end{aligned}$$

It is possible to derive a value of the inversion splitting ν_i by using the measured $\nu_{23}(0)$ frequency (table I) and the molecular constants derived from the IR spectrum by LIU and OKA (1985) and by DAVIES et al. (1985).

$(J,K)^- \rightarrow (J,K)^+$	measured frequency	predicted frequency (LIU and OKA, 1985)
2,0 \rightarrow 3,0	396272.412 (60)	396086(300) a)
2,1 \rightarrow 3,1	388458.641 (80)	388351(300) a)
2,2 \rightarrow 3,2	364797.427(100)	364937(500) a)

TABLE I : Measured frequencies of H_3O^+

a) Numbers in the parenthesis are the uncertainties of the prediction (one standard deviation) from LIU and OKA (1985)

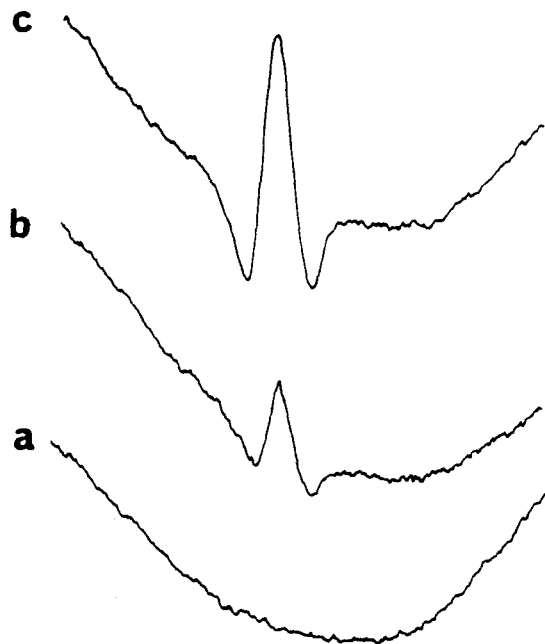


Figure 2 : Evolution of the $\nu_{23}(0)$ line versus magnetic field : a) $B = 0$ G ; b) $B = 75$ G ; c) $B = 150$ G. The discharge current has been kept constant at $I = 4$ mA. Lock-in time constant = 100 msec. Total pressure = 15 mtorr.

The two results are given in Table II, where they are compared to previous values and to results of ab initio calculations (SPIRKO and BUNKER 1982, BUNKER et al. 1983, BOTSCHWINA et al. 1983).

It is also easy to show that :

$$\begin{aligned} \nu_{23}(1) &= \nu_{23}(0) + [(C^+ - B^+) - (C^- - B^-) - 12D_{JK}^+ - 6D_{JK}^- + D_K^- - D_K^+] \\ &= \nu_{23}(0) + \alpha \end{aligned}$$

which leads to the value $\alpha(\text{scm}) = -7813.771(100)$ MHz = 0.2606393 cm^{-1} , in good agreement with the infrared value $\alpha(\text{IR}) = -0.257904$ cm^{-1} (LIU and OKA 1985).

In the same way the frequency of the last line can be written as

$$\begin{aligned} \nu_{23}(2) &= \nu_{23}(0) + 4\alpha + 12(D_K^- - D_K^+) \\ &= 4\nu_{23}(1) - 3\nu_{23}(0) + 12(D_K^- - D_K^+) \end{aligned}$$

from which an accurate value $D_K^- - D_K^+$ can be derived,

$D_K^- - D_K^+ = -18.325(40) \text{ MHz} = -6.113(13) \cdot 10^{-4}$, a value in excellent agreement with the LIU and OKA value :
 $(D_K^- - D_K^+)_{IR} = -6.04(27) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

All these numerical results give a further confirmation that the ion we have observed is indeed H_3O^+ . As only four transitions have frequencies below 1000 GHz, the determination of an accurate set of molecular parameters will need a global fit of infrared and submillimeter data.

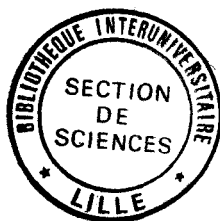
ν_i	Reference
55.3402	This work + IR results from LIU and OKA (1985)
55.3616	This work + IR results from DAVIES et al. (1985)
55.3462(55)	LIU and OKA (1985)
47.5	BUNKER et al. (1984)
72.	Ab initio calculation from BUNKER et al. (1983)
46.	Ab initio calculation from BOTSCHWINA et al. (1983)
28.2	Ab initio calculation from SPIRKO and BUNKER (1982)

TABLE II : Inversion splitting of the H_3O^+ ground state, in cm^{-1} .

Acknowledgments : This work was partially supported by the "Centre National de la Recherche Scientifique" (ATP 938-12) and by the "Etablissement Public Régional Nord - Pas-de-Calais". It has been made possible by the loan of the carcinotron from the "Centre Commun de Mesures de l'Université de Lille I". We are very grateful to T. OKA and P. DAVIES for sending us preprints on their works and to P.R. BUNKER for providing us unpublished predictions of the H_3O^+ energy levels. We are also greatly indebted to P. ROSSEELS for developing the phase lock system for the carcinotron and for his technical assistance.

References

- BEGEMAN M.H., GUDEMAN C.S., PFAFF J. and SAYKALLY R.J. : Phys. Rev. Lett. 51, 554 (1983).
 BOGEY M., DEMUYNCK C., DENIS M., DESTOMBES J.L. and LEMOINE B. : 1984a, Astron. Astrophys. 137, L15.
 BOGEY M., DEMUYNCK C. and DESTOMBES J.L. : 1984 b, Astron. Astrophys. 138, L11.
 BOGEY M., DEMUYNCK C., DESTOMBES J.L. and LAPAUW J.M. : 1985, to be published.
 BOTSCHWINA P., ROSMUS P. and REINSCH E.A. : 1983, Chem. Phys. Lett. 102, 299.
 BUNKER P.R., KRAEMER W.P. and SPIRKO V. : 1983, J. Mol. Spectrosc. 101, 180.
 BUNKER P.R., AMANO T. and SPIRKO V. : 1984, J. Mol. Spectrosc. 107, 208.
 BUNKER P.R. : 1985, private communication.
 DALGARNO A. and BLACK J.H. : 1976, Rep. Progr. Phys. 39, 573.
 DAVIES P.B., HAMILTON P.A. and JOHNSON S.A. : 1984, Astron. Astrophys. 141, L9.
 DAVIES P.B., HAMILTON P.A. and JOHNSON S.A. : 1985, J. Opt. Soc. Amer., to be published.
 DE LUCIA F.C., HERBST E., PLUMMER G.M. and BLAKE G.A. : 1983, J. Chem. Phys. 78, 2312.
 GORDY W. and COOK R.L. : 1984, Microwave Molecular Spectra, J. Wiley and Sons Ed.
 GRAEDEL R.E., LANGER W.D. and FRERKING M.A. : 1982, ApJ. Suppl. Ser. 48, 321.
 HAESE M.N. and OKA T. : 1984, J. Chem. Phys. 80, 572.
 LEMOINE B. and DESTOMBES J.L. : 1984, Chem. Phys. Lett. 111, 284.
 LEUNG C.M., HERBST E. and HUEBNER W.F. : 1984, ApJ Suppl. Ser. 56, 231.
 LIU D.J. and OKA T. : 1985, Phys. Rev. Lett. 54, 1786.
 LIU D.J., HAESE M.N. and OKA T. : 1985, to be published.
 PHILLIPS T.G., BLAKE G.A., KEENE J., WOODS R.C. and CHURCHWELL E. : 1985, to be published.
 SMITH D. and ADAMS N.G., 1981, Int. Rev. Phys. Chem. 1, 271.
 SCHWARZ H.A. : 1977, J. Chem. Phys. 67, 5525.
 SPIRKO V. and BUNKER P.R. : 1982, J. Mol. Spectrosc. 95, 226.
 WATSON W.D. : 1978, Ann. Rev. Astron. Astrophys. 16, 585.



RESUME :

Les travaux menés depuis plus d'une dizaine d'années par les radioastronomes ont prouvé l'existence de nombreuses espèces moléculaires instables (radicaux libres, ions moléculaires positifs ...) et leur rôle clé dans la synthèse de molécules plus complexes dans le milieu interstellaire.

Ces espèces moléculaires, compte tenu des conditions expérimentales habituelles en spectroscopie millimétrique et submillimétrique (densité de l'ordre de 10^{13} molécules.cm⁻³ au lieu de 10^3 à 10^6 dans le milieu interstellaire) sont très réactives au laboratoire (durée de vie de l'ordre de quelques dizaines de microsecondes pour les ions moléculaires positifs) et produites en quantités relativement faibles (densité ionique comprise entre 10^{10} et 10^{11} ions.cm⁻³).

Afin d'optimiser la concentration des espèces ioniques étudiées, nous nous sommes attachés à concevoir et développer un nouveau type de spectromètre où nous utilisons une décharge lumineuse confinée par un champ magnétique longitudinal (la densité de plasma devient alors supérieure à 10^{11} ions.cm⁻³).

Après la description du dispositif expérimental, très sensible et automatisé, fonctionnant dans la gamme 40-400 GHz, nous présentons les résultats obtenus. Ils concernent essentiellement l'observation et l'analyse du spectre millimétrique et submillimétrique d'ions moléculaires dans l'état fondamental de vibration.

Nous avons pu observer pour la première fois le spectre de H₂D⁺, HOCO⁺, DOCO⁺, H₃O⁺, HCNH⁺, espèces extrêmement réactives, toutes d'intérêt astrophysique.

MOTS CLES : Spectroscopie - Millimétrique - Submillimétrique - Plasmas - Moléculaires
- Confinement - Magnétique.

