

50376
1988
21

50376
1988
21

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

par

Hervé BOLVIN



SPECTROSCOPIE A HAUTE RESOLUTION DE COMPLEXES IONIQUES : STRUCTURE MOLECULAIRE DE ArH^+_{3}

Soutenue le 1er Mars 1988 devant la Commission d'Examen

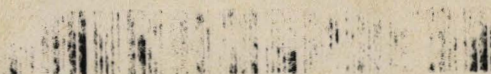
Membres du Jury :

Président :
Rapporteurs :

Membres :

J. TILLIEU,
J.M. FLAUD,
J. HOUGEN,
A. BESWICK,
J. DEMAISON,
J.L. DESTOMBES,
B. MACKE,

Professeur émérite - Université de Lille I
Directeur de recherche - Université de Paris XI
Professeur - National Bureau of Standards Gaithersburg (USA)
Professeur - Université de Paris-Sud
Directeur de recherche - Université de Lille I
Directeur de recherche - Université de Lille I
Professeur - Université de Lille I



Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Université de Lille Flandres Artois dans le laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, associé au C.N.R.S., dirigé par Monsieur le Professeur Macke qui a bien voulu m'honorer de sa confiance et examiner cette étude. Je ne veux pas oublier, non plus, l'accueil de Monsieur le Professeur Wertheimer, qui fut le directeur du laboratoire jusqu'en 1983. Qu'ils trouvent tous deux, ici, l'expression de ma plus profonde gratitude.

Je remercie Monsieur le Professeur Tillieu qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury.

Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Jean-Marie Flaud, directeur de recherche et à Monsieur Jon Hougen, qui ont accepté d'être rapporteurs de ce travail ainsi qu'à Messieurs Jean Demaison et Alberto Beswick qui ont bien voulu être membres du jury.

Sans Jean-Luc Destombes, sans Claire Demuynck, sans Marcel Bogey, sans Bernard Lemoine, sans leur aide constante et attentive, sans leur infinie patience et la bonne humeur qui empreint tous leurs travaux, ce mémoire n'aurait pas vu le jour. Et je n'insisterai jamais assez sur l'immense chance qui est la mienne d'avoir été accueilli au sein de leur équipe.

Un certain nombre de résultats importants dans l'interprétation quantitative du mouvement interne n'aurait pu être obtenu sans la collaboration efficace de Bouke Van Eijck, professeur à l'Université d'Utrecht. Qu'il soit vivement remercié ici pour son aide amicale.

Je voudrais que trouvent également ici l'expression de mes remerciements :

- Messieurs Rosseels et Lapauw, dont l'intervention fut décisive pour la mise au point du dispositif expérimental,
- l'ensemble des techniciens du laboratoire et de l'U.F.R. de Physique,
- le groupe de radioastronomie de l'Observatoire de Meudon, qui nous a fourni les diodes Schottky,
- le centre commun de mesures de l'Université de Lille I, qui nous a prêté le carcinotron.

Que ceux qui ont contribué à la réalisation matérielle de ce mémoire, Madame Parsy qui a apporté le plus grand soin à la dactylographie du manuscrit, Monsieur Raffaud pour les dessins et Monsieur Fauquemberg qui s'est chargé du tirage, reçoivent mes remerciements les plus sincères.

A David.

Table des matières

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : Théorie des groupes appliquée aux cas de molécules présentant des mouvements internes de grande amplitude	7
Introduction	9
A - Groupes de symétrie de l'hamiltonien d'une molécule	10
B - Utilisation de la théorie des groupes en spectroscopie	11
1 - Groupes ponctuels	11
2 - Groupe de symétrie moléculaire	12
3 - Groupe double	13
C - Complexes ArH_3^+ et ArD_3^+	13
1 - Groupe de symétrie moléculaire du complexe ArH_3^+	15
2 - Configuration d'équilibre et groupe ponctuel de symétrie de ArX_3^+	16
3 - Prise en compte des mouvements de grande amplitude	18
a) Corrélation entre les représentations irréductibles des groupes de symétrie moléculaire respectivement en présence et en absence d'effet tunnel	18
b) Corrélation inverse	19
4 - Détermination du poids statistique des niveaux d'énergie	22
a) Classification des fonctions d'onde complètes du complexe dans le groupe de symétrie moléculaire	22
b) Règle de classification des états de rotation-torsion-vibration	23
c) Etats de spin nucléaire du complexe ArH_3^+	23
d) Etats de spin nucléaire du complexe ArD_3^+	24
e) Poids statistique des niveaux d'énergie rotovibronique	26
5 - Classification des fonctions d'onde de torsion libre	26
6 - Règles de sélection	28
7 - Spectre rotationnel	29
D - Complexes ArH_2D^+ et ArD_2H^+	31
1 - Groupe de symétrie moléculaire du complexe ArX_2Y^+	31
a) Forme symétrique	31
b) Forme asymétrique	32
2 - Poids statistique des niveaux d'énergie	32
a) Etats de spin nucléaire de ArH_2D^+	32
b) Etats de spin nucléaire de ArD_2H^+	33
c) Poids statistique des niveaux d'énergie rotovibronique	34
3 - Classification des fonctions d'onde de torsion	34
4 - Règles de sélection	35

5 - Spectre rotationnel	36
a) Forme symétrique	36
b) Forme asymétrique	36
Conclusion	38
CHAPITRE II : Aspects expérimentaux	39
Introduction	41
A - Dispositif expérimental	43
1 - Cellule d'absorption	43
2 - Sources hyperfréquences	45
a) Domaine millimétrique	45
b) Domaine submillimétrique	47
3 - Détection et traitement du signal	50
B - Résultats expérimentaux	50
1 - Complexes ArD_3^+ et ArH_3^+	50
a) Spectre millimétrique et structure moléculaire	50
b) Energie de liaison	60
c) Estimation de la concentration en ion ArD_3^+	61
d) Constante d'équilibre	63
e) Estimation de la constante de vitesse de formation de l'ion ArD_3^+	64
2 - Complexes ArH_2D^+ et ArD_2H^+	65
a) Résultats expérimentaux	65
b) Structure du complexe ArH_3^+	68
CHAPITRE III : Etude du mouvement interne	71
Introduction	73
A - Forme de l'hamiltonien	74
B - Modèle semi-rigide	78
1 - Complexe ArX_3^+	78
a) Méthode PAM	79
i) Estimation de la barrière de potentiel	80
ii) Autres termes de perturbation	82
b) Méthode IAM	84
2 - Complexe ArX_2Y^+	84
C - Modèle flexible	86
D - Article à paraître dans "Journal of Chemical Physics"	87
Conclusion	119
CHAPITRE IV : Etude des vibrations du complexe ArD_3^+	121
Introduction	123
A - Coordonnées de déplacement cartésien et coordonnées normales	124
B - Coordonnées internes	125

C - Coordonnées internes symétriques	127
D - Matrice "énergie cinétique" G	129
E - Constantes de force harmonique	130
F - Constantes de distorsion centrifuge	131
1 - Rappels	131
2 - Influence de la rotation interne	134
G - Détermination des fréquences de vibration	135
Conclusion	139
CHAPITRE V : Etude prospective des complexes H_5^+ et D_5^+	141
Introduction	143
A - Allure du spectre rotationnel	145
1 - Groupe de symétrie moléculaire	145
2 - Prise en compte des mouvements internes	147
3 - Règles de sélection	149
4 - Poids statistique des niveaux d'énergie	149
5 - Spectres rotationnels	155
a) H_5^+	156
b) D_5^+	157
B - Estimation de la concentration	158
1 - Conditions du laboratoire	159
2 - Conditions du milieu interstellaire	161
CONCLUSION	165
ANNEXES	169
Annexe A : Tables de caractères	171
Annexe B : Tables des produits directs des représentations irréductibles d'un groupe	173
Annexe C : Réductibilité d'une représentations quelconque d'un groupe G	177
Annexe D : Poids statistique des niveaux d'énergie de rotation de D_3^+ dans le groupe D_{3h} et de ArD_3^+ dans le groupe C_{2v}	179
Annexe E : Vecteurs de Wilson de l'ion ArD_3^+	181
Annexe F : Constantes de force de l'ion D_3^+	189
Annexe G : Article paru dans "Physical Review Letters" (58 , 988, 1987)	195
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	201

INTRODUCTION

Les complexes ioniques, constitués d'un atome ou d'une molécule neutre faiblement lié à un ion, ont suscité un intérêt considérable au cours de ces dernières années.

Caractérisés par une énergie de liaison intermédiaire entre celle, très élevée, d'une liaison chimique traditionnelle et celle, très faible, d'une liaison de Van der Waals entre molécules ou atomes neutres, ils jouent un rôle important dans de nombreux domaines (CASTLEMANN et KEESEE 1986), intervenant comme intermédiaires dans certaines réactions chimiques, et apparaissant par exemple dans les phénomènes de combustion et dans les plasmas. Ils sont également présents dans la haute atmosphère terrestre, où ils sont à la base de la chimie ionique de notre ionosphère : ainsi, l'ion positif dominant dans la région D de l'ionosphère (entre 60 et 80 km d'altitude) est le complexe $\text{H}_3\text{O}^+ - n \text{H}_2\text{O}$ ($n : 0 \rightarrow 3$), et on a également détecté dans cette région des espèces telles que $\text{NO}^+ - \text{N}_2$, $\text{NO}^+ - \text{CO}_2$ ou $\text{NO}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ (FERGUSON et al. 1979). Enfin, la présence de tels complexes dans le milieu interstellaire n'est pas exclue (BURKE 1975).

En fait, les complexes ioniques apparaissent dans de nombreuses situations où la matière est soumise à un rayonnement ionisant, dans des conditions telles que, l'ionisation accomplie, il s'écoule un temps suffisant pour permettre aux collisions, nécessaires à la formation de tels complexes, de se produire. Ces complexes sont alors formés dans un état excité et doivent avoir une durée de vie suffisante pour que leur stabilisation collisionnelle ou radiative soit ensuite possible.

En dépit de leur importance dans ces nombreux domaines, peu de résultats expérimentaux ont été obtenus concernant leurs structures, leurs mécanismes de formation, leurs forces de liaison. Tout d'abord mis en évidence par spectrométrie de masse, les complexes ioniques ont ensuite été principalement étudiés en thermochimie et en cinétique chimique, mais nos connaissances sur leurs structures proviennent essentiellement de calculs *ab initio*. En effet, peu d'études spectroscopiques en phase gazeuse ont été menées à ce jour : hormis l'observation du spectre infra-rouge à très basse résolution des complexes $\text{H}_3\text{O}^+ - n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3, 4, 5$) (SCHWARZ 1977), $\text{NH}_4^+ - n\text{NH}_3$ ($n : 0 \rightarrow 4$) (SCHWARZ 1980), il faut attendre 1985 pour obtenir le premier spectre infra-rouge du complexe H_n^+ ($n = 5, 7, 9$) (OKUMURA et al. 1985) puis ceux des complexes $\text{H}_7\text{O}_3^+ - \text{H}_2$ et $\text{H}_9\text{O}_4^+ - \text{H}_2$ (OKUMURA et al. 1986) toujours à basse résolution (de 1 à 10 cm^{-1}).

La pauvreté des résultats spectroscopiques concernant les complexes ioniques s'expliquent par les difficultés rencontrées en laboratoire, lorsqu'on cherche à produire ces espèces en quantité observable : alors que les spectres à haute résolution de complexes neutres ont pu être observés dans les domaines

millimétrique (LEGON et MILLEN 1986), submillimétrique (ROBINSON et al. 1987) et infra-rouge (CELII et JANDA 1986), ces techniques n'ont pas pu, jusqu'alors, être étendues aux complexes ioniques qui, formés à partir d'ions plus simples, déjà fortement minoritaires, ne peuvent être produits qu'en concentration extrêmement faible.

Le travail présenté dans ce mémoire est relatif à la première observation d'un spectre à haute résolution d'un tel complexe ionique, ArH_3^+ , observation rendue possible grâce au moment dipolaire particulièrement élevé de ce complexe.

Les spectres millimétrique et submillimétrique de ArH_3^+ et de ses substitutions deutérées ont été observés au sein d'une décharge électrique dans un mélange à basse pression d'argon et d'hydrogène (et/ou de deutérium). L'observation du dédoublement d'un certain nombre de transitions de ces complexes a mis en évidence la présence d'un mouvement interne de grande amplitude.

Le premier chapitre est consacré aux applications spectroscopiques de la théorie des groupes dans le cas des molécules flexibles. Des considérations de symétrie permettent en effet de déterminer les poids statistiques et les rapports d'intensité des composantes des doublets et donc d'identifier ces dernières sans ambiguïté.

Le second chapitre expose les aspects expérimentaux et décrit le fonctionnement du spectromètre utilisé dans les domaines millimétrique et submillimétrique, ainsi que la technique de production du complexe ArH_3^+ . Dans ce chapitre, on présente également les résultats dérivant directement de l'analyse des spectres de rotation des différentes substitutions isotopiques : constantes moléculaires préliminaires, structure géométrique du complexe (molécule plane formée d'un triangle H_3^+ équilatéral et d'un atome Ar faiblement lié à un sommet du triangle, sur l'axe de symétrie) estimation de l'énergie de liaison, ainsi que quelques éléments de cinétique chimique (estimation de la concentration stationnaire, constante de vitesse de formation).

Le troisième chapitre est consacré à l'étude du mouvement interne de ArH_3^+ et de ses isotopomères, considéré comme une rotation interne de l'ion H_3^+ dans le plan du complexe.

Après un bref rappel du hamiltonien de rotation interne utilisé, on envisage successivement un modèle semi-rigide et un modèle flexible afin de rendre compte de l'ordre de grandeur des écarts de fréquence entre les composantes des doublets et de déterminer la barrière de potentiel au mouvement interne. L'ensemble des résultats est rassemblé dans un article à paraître dans le "Journal of Chemical Physics".

Le quatrième chapitre aborde l'étude des vibrations du complexe ArD_3^+ . Il fait appel à la fois à la théorie des groupes, à l'analyse vibrationnelle et aux données expérimentales présentées dans le chapitre II, pour aboutir à une prédiction du spectre infra-rouge, permettant ainsi d'envisager une recherche expérimentale.

Dans le cinquième chapitre, on applique les techniques précédemment décrites à une étude prospective du complexe H_5^+ , qui joue un rôle essentiel dans de nombreux systèmes physico-chimiques, et , en particulier, qui est, parmi les complexes ioniques, le candidat potentiel le plus probable pour une éventuelle détection dans le milieu interstellaire. La théorie des groupes est tout d'abord utilisée pour prévoir l'allure de son spectre rotationnel. Puis des considérations élémentaires de cinétique chimique permettent d'estimer l'ordre de grandeur des signaux que l'on peut espérer dans les conditions du laboratoire, ainsi que l'abondance attendue dans les conditions d'un nuage interstellaire typique.

Enfin, différents éléments sont regroupés en annexes : il s'agit, d'une part de calculs dans le cadre de la théorie des groupes, dont les résultats sont nécessaires à l'étude entreprise, mais dont les développements auraient nui à la clarté de l'exposé dans le chapitre concerné, d'autre part d'un article paru dans "Physical Review Letters" et présentant nos premiers résultats concernant ArH_3^+ et ArD_3^+ , qui ont conduit à une identification non ambiguë de ce complexe.

CHAPITRE I

THEORIE DES GROUPES APPLIQUEE AUX CAS
DE MOLECULES PRESENTANT DES MOUVEMENTS
INTERNES DE GRANDE AMPLITUDE

INTRODUCTION

Afin de classer les niveaux d'énergie des molécules, la théorie des groupes a été utilisée en spectroscopie moléculaire depuis de nombreuses années (MULLIKEN 1933). Dans le cas de molécules rigides, cette classification peut être obtenue à l'aide du groupe ponctuel de la molécule : les éléments de symétrie constituant ce groupe sont des rotations de l'infrastructure moléculaire considérée comme un solide indéformable ou des symétries par rapport à un plan, telles que les infrastructures initiales et finales soient géométriquement indiscernables. Les liaisons chimiques entre les atomes constituant une molécule rigide sont conservées par ces opérations de symétrie.

Cependant, certaines molécules sont susceptibles de changer de configuration par effet tunnel. Dans ce cas, la notion de liaison chimique perd son sens traditionnel et l'étude de ces molécules non rigides nécessite l'introduction des groupes de permutation-inversion (LONGUET-HIGGINS 1963) d'usage plus général que les groupes ponctuels.

En effet, le groupe de symétrie d'une molécule doit comporter les opérations de symétrie laissant invariant l'hamiltonien, soit (BUNKER 1979) :

- * Toute translation de la molécule selon une direction fixe de l'espace ;
- * Toute rotation de la molécule autour d'un axe fixe de l'espace passant par son centre de masse ;
- * Toute permutation des coordonnées et des moments cinétiques de spin des électrons ;
- * Toute permutation des coordonnées et des moments cinétiques de spin des noyaux identiques ;
- * L'inversion des coordonnées de toutes les particules par rapport au centre de masse de la molécule ;
- * Le "renversement du temps", ou renversement des moments cinétiques et des moments cinétiques de spin de toutes les particules.

Parmi toutes ces opérations, dites de symétrie, n'apparaissent pas les transformations constituant le groupe ponctuel de la molécule, c'est-à-dire les opérations de rotation et de symétrie par rapport à un plan ou les combinaisons de ces deux types de transformation. Lorsqu'elles sont appliquées à l'infrastructure rigide constituée par les noyaux, ces transformations ont pour effet d'amener la molécule dans des configurations ne pouvant être géométriquement distinguées les unes des autres. On peut interpréter l'action des opérations de symétrie du groupe ponctuel sur l'hamiltonien d'une molécule comme des rotations et des

réflexions des variables de vibration, c'est-à-dire des composantes, dans un repère lié à la molécule, des vecteurs-déplacements des noyaux, décrivant un état donné de déformation de cette molécule par rapport à sa configuration d'équilibre. Ces opérations de symétrie échangent et transforment les vecteurs-déplacements de noyaux équivalents mais ne les permutent pas eux mêmes (WILSON et al. 1980) : elles amènent une molécule d'un état déformé dans un autre état déformé qui peut être différent de l'état initial mais qui lui est équivalent dans la mesure où les distances internucléaires sont invariantes. Les angles d'Euler, les composantes du moment cinétique et les spins nucléaires sont invariants sous l'action de ces opérations. Le groupe ponctuel constitue donc un groupe de symétrie de l'hamiltonien de vibration, mais non de l'hamiltonien complet $\hat{H}$.

Dans ce chapitre, nous rappellerons tout d'abord la définition du groupe complet de permutation-inversion d'une molécule, puis, par élimination des permutations-inversions physiquement "impossibles", c'est-à-dire faisant passer la molécule d'une configuration à une autre séparée de la première par une barrière de potentiel quasi-infinie, nous définirons le groupe de symétrie moléculaire $G^{(SM)}$.

Dans le cas d'une molécule présentant des mouvements internes de grande amplitude, la classification des niveaux d'énergie de cette molécule à l'aide des représentations irréductibles du groupe $G^{(SM)}$ permet de déterminer les levées de dégénérescence relatives à ces mouvements internes, les poids statistiques des différents niveaux d'énergie et les règles de sélection qui régissent les transitions entre ces différents niveaux.

A - GROUPES DE SYMETRIE DE L'HAMILTONIEN D'UNE MOLECULE

L'ensemble des permutations P de noyaux identiques dans une molécule constitue un groupe appelé groupe complet de permutations nucléaires $G^{(CPN)}$. De façon générale, lorsqu'une molécule est constituée de m noyaux identiques X , n noyaux identiques Y ..., le groupe $G^{(CPN)}$ s'obtient par produit direct des groupes de permutation S relatifs aux différents types de noyaux, soit :

$$G^{(CPN)} = S_m^{(x)} \otimes S_n^{(y)} \otimes \dots$$

En effet, les permutations des noyaux identiques X d'une part et celles des noyaux Y d'autre part commutent puisqu'agissant sur des noyaux différents. $G^{(CPN)}$ constitue un groupe de symétrie de $\hat{H}$, chacun de ses éléments P commutant avec $\hat{H}$.

$\hat{H}$ est également invariant sous l'action de l'opération d'inversion E^* de toutes les particules constituant la molécule par rapport au centre de masse de celle-ci et le groupe d'inversion $E^* = \{E, E^*\}$ constitue un groupe de symétrie de $\hat{H}$ (E = élément identité).

Une permutation P - par exemple, la transposition de deux noyaux identiques - échange les coordonnées et les spins de ces deux noyaux alors que l'inversion E^* change le signe des coordonnées de tous les noyaux : il est évident que ces deux opérations commutent et l'on écrira :

$$E^* \cdot P = P \cdot E^* = P^*$$

Il en est de même pour toute permutation circulaire.

On peut donc définir le groupe complet de permutation-inversion nucléaire $G(\text{CPIN})$ par produit direct du groupe $G(\text{CPN})$ et du groupe d'inversion E^* :

$$G(\text{CPIN}) = G(\text{CPN}) \otimes E^*$$

Les différentes fonctions d'ondes rotationnelles, vibrationnelles, électroniques, de spin nucléaire... et leurs produits engendrent des représentations du groupe de symétrie $G(\text{CPIN})$ de $\hat{H}$. En conséquence, il est toujours possible de repérer et de distinguer les niveaux d'énergie d'une molécule à l'aide des représentations irréductibles de ce groupe.

B - UTILISATION DE LA THEORIE DES GROUPES EN SPECTROSCOPIE

1 - Groupes ponctuels

On introduit la notion de "configuration d'équilibre" en considérant la structure de la molécule comme rigide, et en numérotant chaque noyau. Deux configurations sont différentes si elles ne peuvent être superposées, après une rotation d'ensemble de la molécule dans l'espace, avec des numérotations en coïncidence.

Les groupes ponctuels et les notations utilisées pour leurs représentations irréductibles sont utiles dans les deux cas suivants :

a) *Molécules n'ayant qu'une seule configuration d'équilibre* (NO, HCN, H₂O...). En effet, la numérotation des noyaux identiques, qui constituent une molécule rigide, permet d'établir une correspondance biunivoque entre les éléments de son groupe

ponctuel et des permutations-inversions de noyaux identiques. De façon générale, à une rotation propre correspond une permutation et à une rotation impropre, une permutation-inversion du groupe $G(\text{CPIN})$ (HOUGEN 1986). L'ensemble des permutations-inversions ainsi défini constitue un groupe isomorphe au groupe ponctuel.

b) Molécules dont les atomes passent d'une configuration à une autre par un mouvement de type vibrationnel de grande amplitude. Le cas le plus connu est celui de NH_3 . Le groupe $G(\text{CPIN})$ est isomorphe au groupe D_{3h} qui représente le groupe ponctuel de la molécule lorsqu'elle passe par effet tunnel à travers la barrière de potentiel séparant les deux configurations pyramidales d'équilibre de groupe ponctuel C_{3v} , sous-groupe de D_{3h} . Une molécule comme H_2O_2 ou un dimère comme $(\text{HF})_2$ ont également été traités de cette manière (HOUGEN 1984, HOUGEN et OHASHI 1985). Celles-ci passent par effet tunnel par une forme "trans" dont le groupe ponctuel C_{2h} admet comme sous-groupe le groupe ponctuel associé à ses deux configurations d'équilibre : C_2 pour H_2O_2 et C_s pour $(\text{HF})_2$.

2 - Groupe de symétrie moléculaire

La description utilisant les groupes ponctuels doit être complètement abandonnée au profit du groupe $G(\text{CPIN})$ lorsqu'une molécule non rigide passe d'une configuration à une autre par un mouvement de grande amplitude, par exemple par un mouvement de rotation interne (LONGUET-HIGGINS 1963).

Un tel traitement théorique, appliqué à $(\text{H}_2\text{O})_2$ (DYKE 1977), puis à $(\text{NH}_3)_2$ (NELSON et KLEMPERER 1987) a permis l'interprétation de leurs spectres millimétriques observés en jet supersonique (DYKE et al. 1977, NELSON et al. 1985). Il est dans ce cas nécessaire d'examiner les effets de chacune des permutations-inversions théoriquement possibles et de ne considérer que les opérations physiquement possibles.

La numérotation des différents noyaux identiques permet de déterminer le nombre p de configurations d'équilibre différentes de la molécule, c'est-à-dire de configurations ne pouvant être superposées par une simple rotation d'ensemble de la molécule dans l'espace. Il existe donc p minima équivalents de la fonction potentiel V et les niveaux d'énergie ont une dégénérescence d'ordre p . Cette dégénérescence peut être levée totalement ou partiellement si un effet tunnel est possible, c'est-à-dire si les barrières de potentiel séparant les différentes configurations ne sont pas infiniment grandes. En conséquence, une

permutation-inversion est dite "impossible" lorsqu'elle transforme une configuration de la molécule en une autre séparée de la première par une barrière de potentiel quasi-infinie, c'est-à-dire ne pouvant donner lieu à un effet tunnel observable.

Par exemple, dans $(\text{NH}_3)_2$ toutes les permutations nécessitant la rupture des liaisons covalentes N-H dans les monomères NH_3 sont évidemment impossibles. De même, il n'existe aucune preuve expérimentale de l'existence de phénomènes d'inversion pour chacun des monomères : les permutations qui leur sont associées sont donc également considérées comme impossibles.

Le groupe obtenu, après avoir supprimé du groupe $G(\text{CPIN})$ les opérations physiquement impossibles est appelé groupe de symétrie moléculaire $G(\text{SM})$ (BUNKER 1979, LONGUET-HIGGINS 1963).

3 - Groupe double

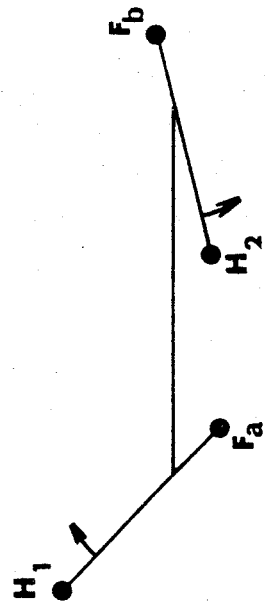
Il est enfin un dernier cas à signaler : celui où la molécule passe par des formes différentes, au cours d'un mouvement interne de grande amplitude, dont les groupes ponctuels associés, bien qu'isomorphes, ne sont pas identiques. Ce pourrait être le cas de $(\text{HF})_2$ (HOUGEN et OHASHI 1985). En effet le dimère peut, a priori, passer par effet tunnel par deux formes "trans" et "cis" de groupes ponctuels respectifs C_{2h} et C_{2v} (voir figure 1). Cependant, aucune manifestation de passage à travers les barrières "trans" et "cis" n'a été détectée à ce jour (DYKE et al. 1972, HOWARD et al. 1984, LAFFERTY et al. 1987).

A une opération de permutation-inversion du groupe $G(\text{CPIN})$ correspond des opérations des groupes ponctuels C_{2h} et C_{2v} physiquement différentes : à l'échange des 2 monomères HF correspond une rotation C_2 autour d'un axe perpendiculaire au plan du complexe dans le cas de l'effet tunnel "trans" et autour d'un axe appartenant au plan du complexe dans le cas de l'effet tunnel "cis". Seule l'utilisation d'un groupe double du groupe $G(\text{SM})$ permet de résoudre le problème (HOUGEN 1986) : un tel groupe est construit en utilisant deux éléments générateurs du groupe C_{2v} (la rotation C_{2v} et la réflexion σ dans le plan de la molécule) et deux éléments générateurs du groupe C_{2h} (la rotation C_{2h} et la réflexion σ) puis en effectuant tous les produits de ces éléments entre eux.

C - COMPLEXES ArH_3^+ et ArD_3^+

Le complexe ArH_3^+ a été mis en évidence par spectroscopie de masse dès 1967 (FEHSENFELD et al. 1967), mais, à notre connaissance, aucun calcul ab initio

Effet tunnel "Cis"



Effet tunnel "Trans"

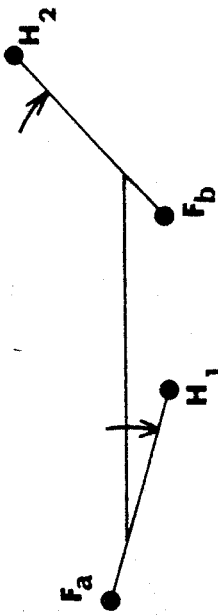
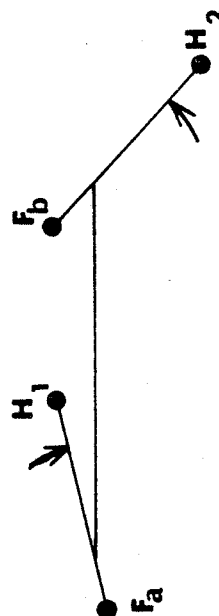
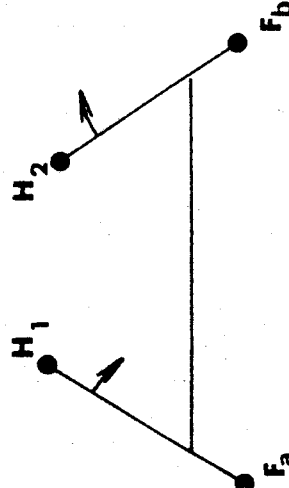
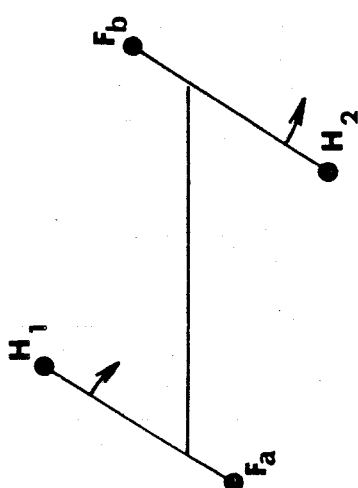
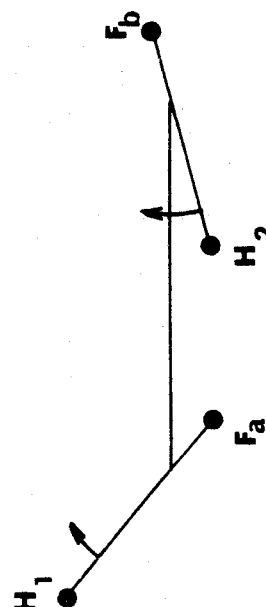


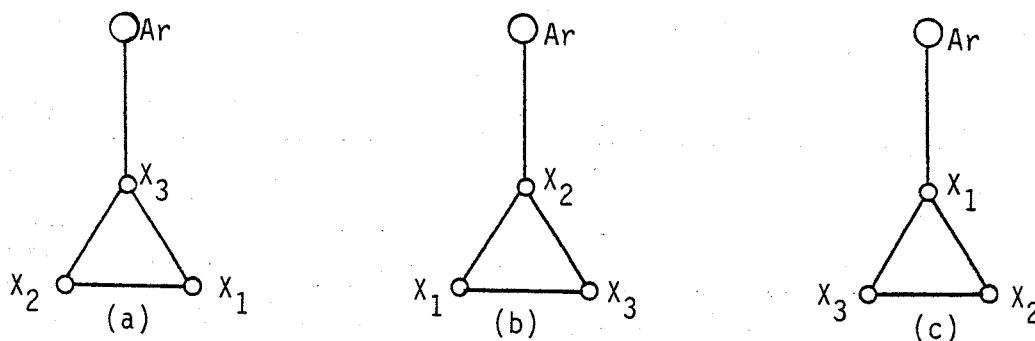
Figure 1 : Effet tunnel dans le dimère $(\text{HF})_2$ (d'après HOUGEN et OHASHI 1985)
(les rotations des monomères HF sont indiquées par des flèches)

n'a été effectué pour ce complexe antérieurement à notre présent travail. Par contre, de nombreux calculs ab initio ont été consacrés à HeH_3^+ (POSHUSTA et AGRAWAL 1973, RAYNOR et HERSCHBACH 1983, DYKSTRA 1983), bien que ce complexe n'ait jamais été détecté par spectrométrie de masse.

Nous avons mesuré le spectre millimétrique de ArH_3^+ et ArD_3^+ , et les données expérimentales, présentées dans le chapitre II, ont permis d'établir la structure de ce complexe. Il s'agit d'une molécule plane, l'atome d'Argon, faiblement lié au triangle H_3^+ , étant situé sur l'un des axes de symétrie C_2 de ce triangle (figure 2). Cette structure est analogue à celle de HeH_3^+ et H_2H_3^+ déduite de calculs ab initio (AHLRICHS 1975, YAMAGUCHI et al. 1983).

1 - Groupe de symétrie moléculaire des complexes ArH_3^+ et ArD_3^+

La numérotation des atomes identiques X ($X = \text{H}$ ou D) conduit à distinguer trois configurations d'équilibre différentes de ArX_3^+ :



suivant la position occupée par l'atome d'Argon par rapport aux sommets du triangle X_3^+ . Le passage de l'une à l'autre de ces configurations ne peut être simplement obtenu par une rotation d'ensemble sans déformation de la molécule dans l'espace, mais nécessite un mouvement interne de grande amplitude du triangle X_3^+ , par exemple une rotation interne de ce triangle autour d'un axe passant par son centre de masse et perpendiculaire au plan de la molécule, donc également perpendiculaire à la liaison de Van der Waals.

En d'autres termes, la fonction potentiel V de ce complexe doit comporter trois minima identiques et chaque niveau d'énergie présente donc une dégénérescence d'ordre 3. L'observation expérimentale du dédoublement d'un certain nombre de transitions de ArH_3^+ et ArD_3^+ indique qu'un effet tunnel est possible à travers les barrières de potentiel séparant les différentes configurations d'équilibre provoquant ainsi une levée au moins partielle de dégénérescence.

Dans le cas d'un complexe de type Ar X_3^+ , le groupe complet de permutation est le groupe S_3 constitué des six éléments suivants :

$$G(\text{CPN}) = \{ E, (12), (23), (13), (123), (132) \}$$

en utilisant les notations habituelles : (12) désigne la permutation des noyaux numérotés 1 et 2 et (123) la permutation circulaire des noyaux numérotés 1, 2 et 3.

Le groupe complet de permutation-inversion nucléaire $G(\text{CPIN})$ constitue le groupe de symétrie moléculaire du complexe en présence d'effet tunnel. Il contient 12 éléments et est noté G_{12} .

$$G_{12} = \{ E, (12), (23), (13), (123), (132), E^*, (12)^*, (13)^*, (23)^*, (123)^*, (132)^* \}$$

Ces éléments forment 6 classes :

$$E, [(12), (23), (13)], [(123), (132)], E^*, [(12)^*, (23)^*, (13)^*], [(123)^*, (132)^*].$$

Ce groupe G_{12} est isomorphe au groupe ponctuel de symétrie D_{3h} et sa table de caractères est donnée dans le tableau A-1 de l'annexe A.

Il existe 6 représentations irréductibles de G_{12} : 4 d'entre elles sont de dimension 1 (notées A) et 2 sont de dimension 2 (notées E).

Les indices ' et " permettent de distinguer les représentations ayant respectivement les caractères +1 et -1 vis à vis de l'inversion.

2 - Configuration d'équilibre et groupe ponctuel de symétrie de ArX_3^+

Si l'on considère l'une des configurations (a), (b) ou (c) (voir figure précédente), par exemple (a), seules les opérations de symétrie $\{E, (12), E^*, (12)^*\}$ de G_{12} ne transforment pas cette configuration (a) en configuration (b) ou (c). L'ensemble de ces 4 opérations forme un sous-groupe de G_{12} que l'on notera $C_{2v}(M)$ et qui constitue le groupe de symétrie moléculaire du complexe en supposant infranchissables les barrières de potentiel séparant les différentes configurations.

On peut facilement établir une correspondance entre les éléments du groupe $C_{2v}(M)$ et les éléments du groupe ponctuel de symétrie C_{2v} du complexe dans l'une des configurations d'équilibre (figure 2) (LONGUET-HIGGINS 1963).

Les éléments de ce groupe C_{2v} sont :

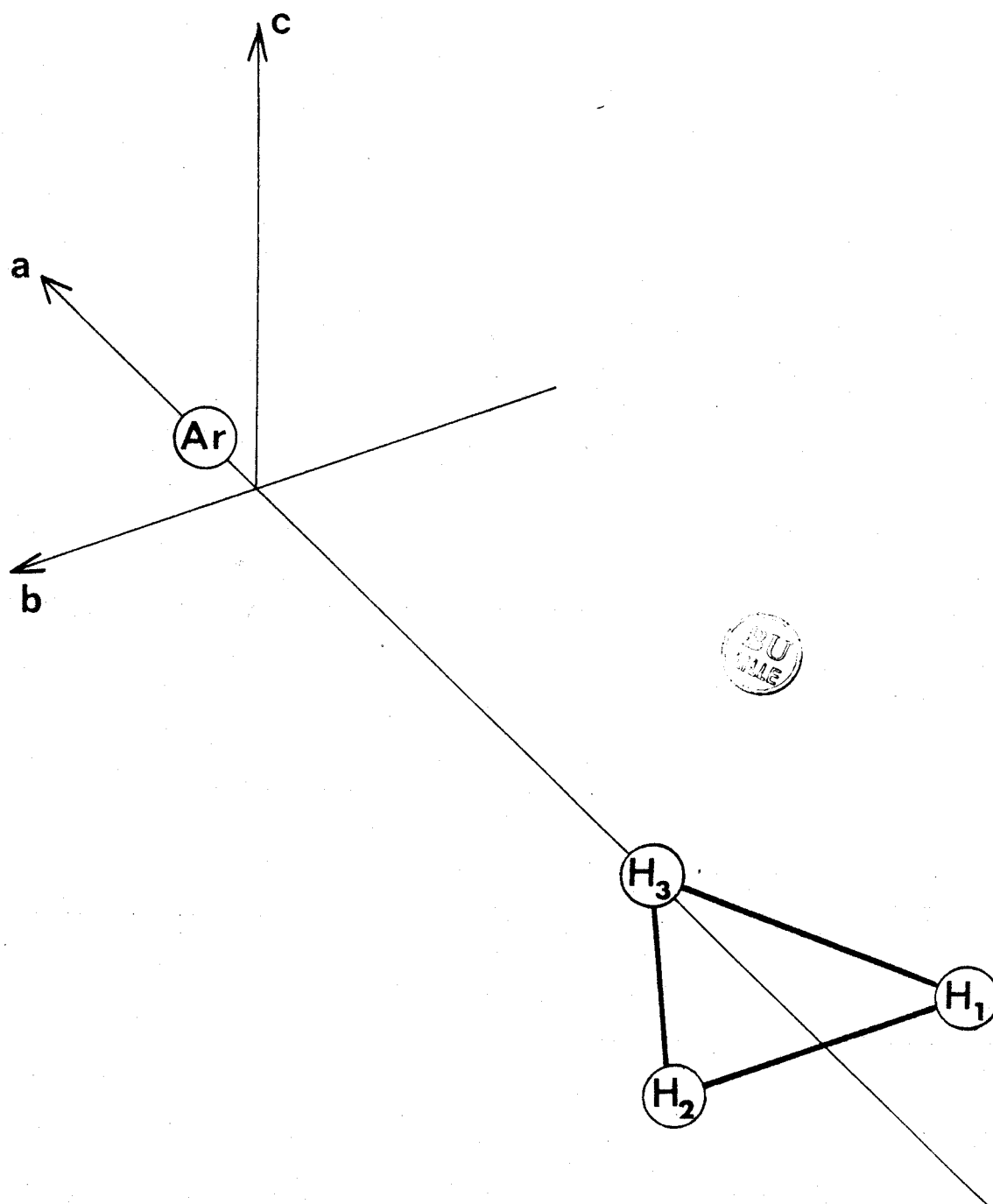


Figure 2 : Structure de l'ion ArH_3^+ par analogie avec celle de HeH_3^+ et H_2H_3^+

- l'identité E ;
- la rotation propre C_{2a} de π radians autour de l'axe a ;
- les symétries σ_{ab} et σ_{ac} (ou rotations impropres) par rapport aux plans

ab et ac contenant l'axe de rotation a.

A la rotation propre C_{2a} correspond la permutation (12) des noyaux situés symétriquement par rapport à l'axe a.

A la rotation impropre σ_{ab} correspond l'inversion E^* : en effet, une réflexion dans le plan ab ne permute pas les noyaux. A la rotation impropre σ_{ac} correspond l'opération (12)*. Le groupe $G(SM)$, en absence d'effet tunnel, est donc isomorphe au groupe C_{2v} : c'est pourquoi nous le notons $C_{2v}(M)$. La table de caractères de $C_{2v}(M)$ est donnée dans le tableau A-2 de l'annexe A.

Il est à noter que, si dans la configuration d'équilibre du complexe, l'atome d'Argon se trouvait sur l'un des axes de symétrie C_2 du triangle X_3^+ , non du côté du sommet du triangle mais du côté de sa base, le groupe ponctuel serait toujours C_{2v} et les groupes de symétrie moléculaire en présence et en absence d'effet tunnel ne seraient pas non plus modifiés.

3 - Prise en compte des mouvements de grande amplitude

a) Corrélation entre les représentations irréductibles des groupes de symétrie moléculaire respectivement en présence et en absence d'effet tunnel

En supposant tout effet tunnel impossible entre les p configurations différentes d'une molécule, le groupe de symétrie moléculaire est isomorphe au groupe ponctuel de la molécule comme pour toute molécule rigide non linéaire : les niveaux d'énergie sont alors généralement classés suivant les représentations irréductibles de ce groupe ponctuel. Par contre, quand un effet tunnel est détectable, les sous-niveaux apparaissant par effet tunnel doivent être classés selon les représentations irréductibles du groupe de symétrie moléculaire correspondant aux permutations-inversions possibles, dont le groupe ponctuel constitue un sous-groupe. Comme l'a montré J.K.G. WATSON, il existe une règle de corrélation entre les représentations irréductibles des groupes de symétrie moléculaire respectivement en présence et en absence d'effet tunnel, règle analogue au théorème de Frobenius relatif aux représentations sousduites en théorie des groupes (WATSON 1965).

De façon générale, supposons que l'on ait repéré les niveaux d'énergie d'une molécule quelconque en utilisant les représentations irréductibles $\Gamma^{(a)}$ du groupe de symétrie G, d'ordre g, de la molécule et que l'on désire les repérer dans

un sous-groupe H d'ordre h ($h < g$), c'est-à-dire en utilisant les s représentations irréductibles $\bar{\Gamma}^{(b)}$ de H .

Les matrices appartenant à la représentation irréductible $\Gamma^{(a)}$, et qui sont des images des éléments de H dans l'homomorphisme $G \rightarrow \Gamma^{(a)}$, forment une représentation $\Gamma_{(s)}^{(a)}$ de H appelée représentation sous-duite, généralement réductible sous la forme d'une somme directe de représentations irréductibles de H (Théorème de Frobenius), soit :

$$\Gamma_{(s)}^{(a)} = \bigoplus_{b=1}^s k_{(b)}^{(a)} \cdot \bar{\Gamma}^{(b)}$$

où $k_{(b)}^{(a)}$ est un coefficient entier positif ou nul tel que

$$k_{(b)}^{(a)} = \frac{1}{h} \sum_{j=1}^s s_j \cdot \chi_{(s)_j}^{(a)} \cdot \bar{\chi}_j^{(b)*}$$

$\chi_{(s)_j}^{(a)}$ et $\bar{\chi}_j^{(b)}$ sont les caractères, dans les représentations respectivement sous-duites et irréductibles de H , des matrices associées à l'une des s classes $\bar{C}_j$ de H contenant chacune s_j éléments (LOMONT 1959). Dans le cas de ArX_3^+ , la table de corrélation entre les représentations de G_{12} et de C_{2v} (M) est donnée dans le tableau I-1.

Tableau I-1 : Table de corrélation entre les représentations de G_{12} et C_{2v} (M)

G_{12}	$A'1$	$A'2$	E'	$A''1$	$A''2$	E''
C_{2v} (M)	A_1	B_2	$A_1 \oplus B_2$	A_2	B_1	$A_2 \oplus B_1$

b) Corrélation inverse

Connaissant la représentation irréductible associée à un niveau d'énergie dans C_{2v} (M), nous désirons connaître la représentation irréductible associée à ce même niveau dans G_{12} , c'est-à-dire en présence d'effet tunnel. Il nous faut déterminer la corrélation dite inverse des représentations irréductibles de G et de H , c'est-à-dire du sous-groupe H vers le groupe G .

A partir de chaque représentation irréductible $\bar{\Gamma}^{(b)}$ de H , de dimension $\bar{n}^{(b)}$, on peut définir une représentation de G , appelée représentation induite et notée

$\Gamma(\text{ind}, b)$, de dimension $g/h \cdot \bar{n}(b)$, généralement réductible sous la forme d'une somme directe construite à partir des r représentations irréductibles de G , soit :

$$\Gamma^{(\text{ind}, b)} = \bigoplus_{a=1}^r k_{(b)}^{(a)} \cdot \Gamma^{(a)}$$

où les coefficients $k_{(b)}^{(a)}$ sont les mêmes que ceux intervenant dans la décomposition de la représentation sous-duite $\Gamma_{(s)}^{(a)}$ (Théorème de réciprocité de Frobenius) (LOMONT 1959). Les coefficients $k_{(b)}^{(a)}$, d'une part, sont des entiers positifs ou nuls et, d'autre part, vérifient la relation :

$$\sum_{a=1}^r k_{(b)}^{(a)} > 0 \quad (\text{LOMONT 1959})$$

si bien que dans la somme directe représentant $\Gamma(\text{ind}, b)$ l'un des coefficients $k_{(b)}^{(a)}$ au moins est différent de zéro.

Ainsi un niveau d'énergie repéré par l'une des s représentations irréductibles $\bar{\Gamma}^{(b)}$ de H est décomposé par effet tunnel en $l_{(b)} = \sum_{a=1}^r k_{(b)}^{(a)}$ sous-niveaux.

La dégénérescence d'ordre $p = g/h$ d'un niveau d'énergie repéré par la représentation irréductible $\bar{\Gamma}^{(b)}$ est totalement levée si $l_{(b)} = g/h = p$, pour toute valeur de b .

Dans le cas de ArX_3^+ , la table de corrélation inverse est donnée dans le tableau I-2.

Tableau I-2 : Table de corrélation inverse du groupe C_{2v} (M) vers le groupe G_{12}

C_{2v} (M)	A_1	A_2	B_1	B_2
G_{12}	$A'_1 \oplus E'$	$A''_1 \oplus E''$	$A''_2 \oplus E''$	$A'_1 \oplus E'$

Un niveau d'énergie de ArX_3^+ qui, en absence d'effet tunnel, aurait une dégénérescence d'ordre 3, est décomposé en deux sous-niveaux, l'un non dégénéré (sous-niveau A) et l'autre doublement dégénéré (sous-niveau E). Il n'y a donc, dans ce cas, qu'une levée partielle de la dégénérescence.

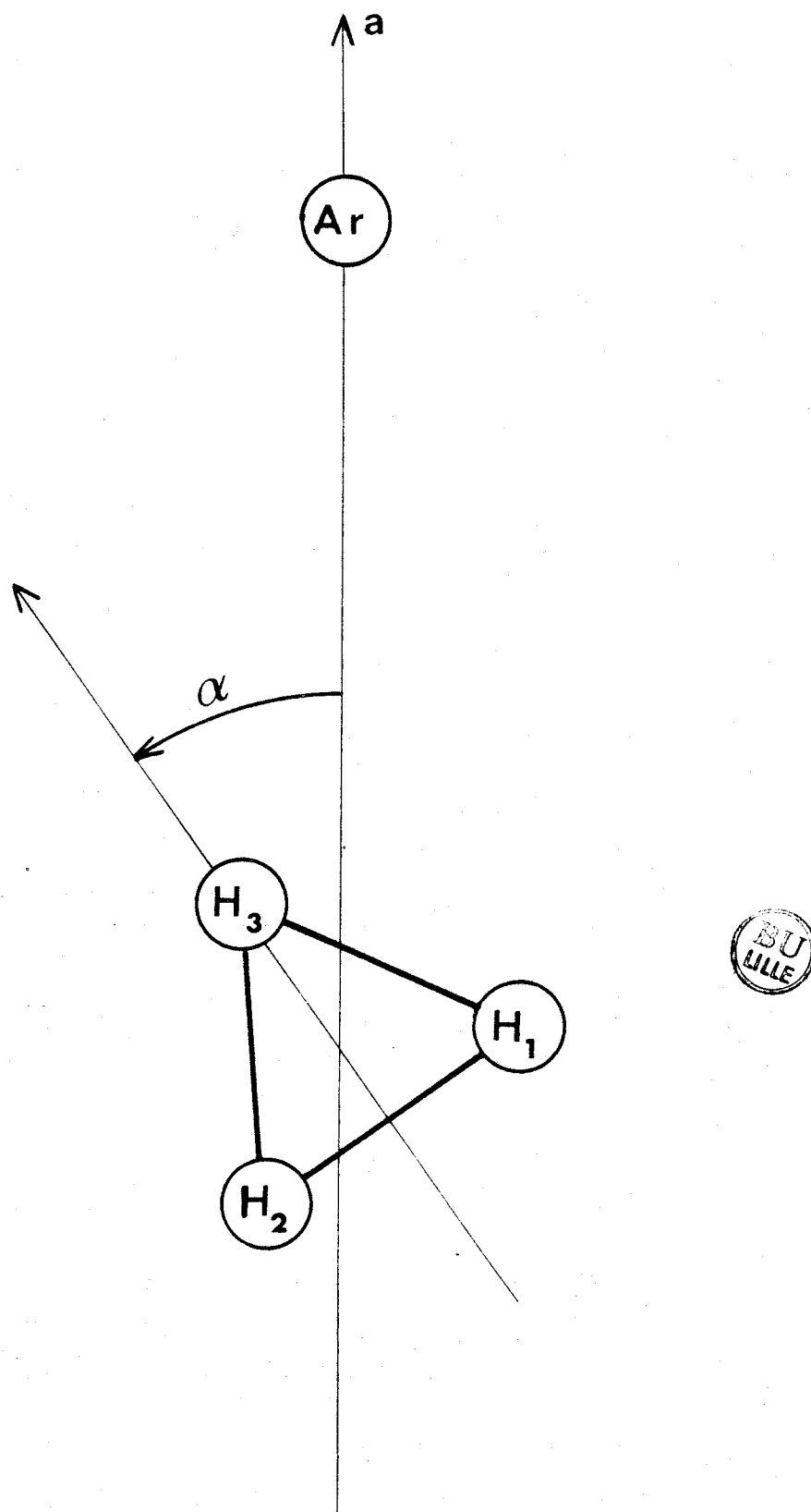


Figure 3 : Définition de l'angle de torsion α

4 - Détermination du poids statistique des niveaux d'énergie

a) Classification des fonctions d'onde complètes du complexe dans le groupe de symétrie moléculaire

Tant que le couplage entre les mouvements de rotation et de torsion peut être traité comme une faible perturbation, ce que les résultats expérimentaux semblent justifier (voir chapitre III), les fonctions d'onde complètes peuvent se mettre sous la forme :

$$\Phi_{\text{int}} = \Phi_{\text{rot}}(\theta, \varphi, \chi) \cdot \Phi_{\text{tor}}(\alpha) \cdot \Phi_{\text{vib}} \cdot \Phi_{\text{elec}} \cdot \Phi_{\text{spin } n}.$$

Φ_{rot} est la fonction d'onde rotationnelle. Φ_{tor} est la fonction d'onde de torsion dépendant de l'angle de torsion α (figure 3) dans l'hypothèse d'une rotation interne du triangle X_3^+ , le complexe conservant sa structure plane. $\Phi_{\text{spin } n}$ est la fonction d'onde de spin nucléaire. Une permutation impaire (ou transposition) de noyaux identiques change le signe de Φ_{int} s'il s'agit de fermions alors qu'une permutation paire (ou permutation circulaire) n'en modifie pas le signe. Par contre, si les noyaux considérés sont des bosons, le signe de Φ_{int} est invariant pour toute permutation paire ou impaire. En d'autres termes, la fonction d'onde Φ_{int} se transforme sous l'action des opérations de permutation du groupe de symétrie de la molécule, comme une représentation irréductible Γ_{int} non dégénérée dont les caractères sont donnés dans la table I-3.

Tableau I-3 : Caractères de la représentation Γ_{int} pour les permutations de trois noyaux identiques



	permutation paire	permutation impaire
bosons	+1	+1
fermions	+1	-1

Φ_{int} pouvant être indifféremment de parité +1 ou -1, nous avons, en utilisant la table de caractères du groupe G_{12} (Annexe A, tableau A-1) :

$$\Gamma_{\text{int}}(\text{Ar } H_3^+) = A'_2 \text{ ou } A''_2$$

$$\Gamma_{\text{int}}(\text{Ar } D_3^+) = A'_1 \text{ ou } A''_1$$

b) Règle de classification des états de rotation-torsion-vibration

En écrivant Φ_{int} sous la forme du produit de la fonction d'onde rotationnelle, torsionnelle, vibrationnelle et électronique (appelée fonction d'onde rotovibronique) et de la fonction d'onde de spin nucléaire, soit

$$\Phi_{\text{int}} = \Phi_{\text{rtve}} \cdot \Phi_{\text{spin n.}}$$

les états du complexe sont classés par produit direct des représentations irréductibles de G_{12} associées respectivement aux états rotovibroniques et de spin nucléaire. En conséquence, un état rotovibronique auquel est associée la représentation irréductible Γ_{rtve} ne peut être combiné avec un état de spin nucléaire auquel est associée la représentation irréductible $\Gamma_{\text{spin n.}}$ que si le produit direct des représentations irréductibles correspondantes contient la représentation irréductible Γ_{int} :

$$\Gamma_{\text{rtve}} \otimes \Gamma_{\text{spin n.}} \supset \Gamma_{\text{int}} \quad (\text{I-1})$$

Notons que les états Φ_{rtve} sont classés eux-même par produit direct des représentations irréductibles associées aux fonctions d'onde $\Phi_{\text{rot.}}$, $\Phi_{\text{tor.}}$, $\Phi_{\text{vib.}}$, Φ_{elec} soit :

$$\Gamma_{\text{rtve}} = \Gamma_{\text{rot}} \otimes \Gamma_{\text{tor}} \otimes \Gamma_{\text{vib}} \otimes \Gamma_{\text{elec}} \quad (\text{I-2})$$

c) Etats de spin nucléaire du complexe ArH_3^+

Les fonctions de spin nucléaire pour un noyau quelconque peuvent s'écrire $|I, m_I\rangle$, où I est le moment cinétique de spin et m_I sa projection sur une direction fixe Z de l'espace. En désignant respectivement par α et β les fonctions de spin nucléaire pour un proton ($I = 1/2$) tel que $m_I = 1/2$ et $m_I = -1/2$, on peut former 8 fonctions de spin nucléaire pour ArH_3^+ par produit des fonctions de spin nucléaire de chacun des noyaux. Sous l'action des opérations de permutation P du groupe G_{12} , ces fonctions se transforment très simplement : elles sont en particulier invariantes par inversion E^* , le spin étant représenté par un vecteur axial, et se transforment sous l'action de P^* de la même façon que sous l'action de P . Le tableau I-4 donne les caractères des représentations irréductibles engendrées par les fonctions de spin nucléaire de ArH_3^+ .

Tableau I-4 : Représentation $\Gamma_{\text{spin n.}}$ engendrées par les fonctions d'onde de spin nucléaire de ArH_3^+

	E	(123) (132)	(12) (13) (23)	E*	(123)* (132)*	(12)* (13)* (23)*	$\Gamma_{\text{spin n.}}$
$\alpha_1\alpha_2\alpha_3$	1	1	1	1	1	1	A'_1
$\alpha_1\alpha_2\beta_3, \alpha_1\beta_2\alpha_3, \beta_1\alpha_2\alpha_3$	3	0	1	3	0	1	$A'_1 \oplus E'$
$\alpha_1\beta_2\beta_3, \beta_1\alpha_2\beta_3, \beta_1\beta_2\alpha_3$	3	0	1	3	0	1	$A'_1 \oplus E'$
$\beta_1\beta_2\beta_3$	1	1	1	1	1	1	A'_1



La dernière colonne du tableau I-4 donne la représentation irréductible engendrée par la fonction de spin nucléaire correspondante, ou la décomposition en somme directe de représentations irréductibles (voir annexe C) de la représentation engendrée par un ensemble de fonctions.

La représentation engendrée par l'ensemble des 8 fonctions de spin nucléaire de ArH_3^+ est donc :

$$\Gamma_{\text{spin n.}}^{\text{total}} = 4 A'_1 \oplus 2 E'$$

d) Etats de spin nucléaire du complexe Ar D_3^+

Chaque noyau de deutérium ($I = 1$) peut se trouver dans l'un des 3 états notés λ, μ, ν correspondant respectivement aux valeurs $m_I = -1$, $m_I = 0$ et $m_I = +1$. On peut alors former 27 fonctions de spin différentes pour ArD_3^+ .

Le tableau I-5 donne les caractères des représentations irréductibles engendrées par les fonctions de spin nucléaire de Ar D_3^+ .

Tableau I-5 : Représentations $\Gamma_{\text{spin n.}}$ engendrées par les fonctions d'onde de spin nucléaire de ArD_3^+

	E	(123) (132)	(12) (13) (23)	E*	(123)* (132)*	(12)* (13)* (23)*	$\Gamma_{\text{spin n.}}$
$\lambda_1\lambda_2\lambda_3$	1	1	1	1	1	1	A'_1
$\lambda_1\lambda_2\mu_3, \lambda_1\mu_2\lambda_3, \mu_1\lambda_2\lambda_3$	3	0	1	3	0	1	$A'_1 \oplus E'$
$\lambda_1\lambda_2\nu_3, \lambda_1\nu_2\lambda_3, \nu_1\lambda_2\lambda_3$	3	0	1	3	0	1	$A'_1 \oplus E'$
$\lambda_1\mu_2\mu_3, \mu_1\lambda_2\mu_3, \mu_1\mu_2\lambda_3$	3	0	1	3	0	1	$A'_1 \oplus E'$
$\lambda_1\mu_2\nu_3, \lambda_1\nu_2\mu_3, \mu_1\lambda_2\nu_3$	6	0	0	6	0	0	$A'_1 \oplus 2E' \oplus A'_2$
$\mu_1\nu_2\lambda_3, \nu_1\lambda_2\mu_3, \nu_1\mu_2\nu_3$							
$\mu_1\mu_2\mu_3$	1	1	1	1	1	1	A'_1
$\nu_1\nu_2\lambda_3, \nu_1\lambda_2\nu_3, \lambda_1\nu_2\nu_3$	3	0	1	3	0	1	$A'_1 \oplus E'$
$\nu_1\mu_2\mu_3, \mu_1\nu_2\mu_3, \mu_1\mu_2\nu_3$	3	0	1	3	0	1	$A'_1 \oplus E'$
$\nu_1\nu_2\mu_3, \nu_1\mu_2\nu_3, \mu_1\nu_2\nu_3$	3	0	1	3	0	1	$A'_1 \oplus E'$
$\nu_1\nu_2\nu_3$	1	1	1	1	1	1	A'_1

BU
LILLE

La représentation engendrée par l'ensemble des 27 fonctions de spin nucléaire de ArD_3^+ est donc :

$$\Gamma_{\text{spin n.}}^{\text{total}} = 10A'_1 \oplus A'_2 \oplus 8E'$$

e) *Poids statistiques des niveaux d'énergie rotovibronique*

Le poids statistique d'un niveau d'énergie rotovibronique apparaît comme le nombre de fonctions Φ_{int} possibles, c'est-à-dire, construites à partir de la fonction d'onde rotovibronique Φ_{rtve} et des fonctions de spin nucléaire qui obéissent à l'équation I-1, et vérifiant les règles imposées par les statistiques quantiques (tableau I-3).

Les tableaux I-6 et I-7 donnent respectivement les poids statistiques des niveaux d'énergie rotovibronique de ArH_3^+ et ArD_3^+ .

La table des produits directs des représentations irréductibles du groupe G_{12} est donnée par le tableau B-2 de l'annexe B.

Tableau I-6 : Poids statistique des niveaux d'énergie rotovibronique de ArH_3^+

Γ_{rtve}	$\Gamma_{\text{spin n.}}$	Γ_{int}	poids statistique
A'1	-	-	0
A'2	4A'1	A'2	4
E'	2E'	A'2	2
A''1	-	-	0
A''2	4A'1	A''2	4
E''	2E'	A''2	2

Tableau I-7 : Poids statistique des niveaux d'énergie rotovibronique de ArD_3^+

Γ_{rtve}	$\Gamma_{\text{spin n.}}$	Γ_{int}	poids statistique
A'1	10A'1	A'1	10
A'2	A'2	A'1	1
E'	8E'	A'1	8
A''1	10A'1	A''1	10
A''2	A'2	A''1	1
E''	8E'	A''1	8

5 - Classification des fonctions d'onde de torsion libre

Désignons par $|k\rangle$ la fonction d'onde de rotation interne (ou de torsion libre), soit $|k\rangle = \exp(ik_\alpha)$, en l'écrivant sous une forme non normalisée, où k représente le nombre quantique de rotation interne pouvant prendre les valeurs

$0, \pm 1, \pm 2, \dots$ (ESCRIBANO et BUNKER 1987, HOUGEN 1987). Les propriétés de transformation de l'angle de rotation interne α et des fonctions d'onde $|k\rangle$ et $|-k\rangle$ sous l'action des opérations de symétrie du groupe G_{12} , sont rassemblées dans le tableau I-8.

Tableau I-8 : Propriétés de transformation des fonctions d'onde de rotation interne

	E	(123)	(12)	E*	(123)*	(12)*
α	α	$\alpha+2\pi/3$	$2\pi-\alpha$	α	$\alpha+2\pi/3$	$2\pi-\alpha$
$ k\rangle$	$ k\rangle$	$\omega^k k\rangle^{(a)}$	$ -k\rangle$	$ k\rangle$	$\omega^k k\rangle$	$ -k\rangle$
$ -k\rangle$	$ -k\rangle$	$\omega^{2k} -k\rangle$	$ k\rangle$	$ -k\rangle$	$\omega^{2k} -k\rangle$	$ k\rangle$

(a) $\omega = \exp(i \cdot 2\pi/3)$.

Dans l'état fondamental de torsion, $k=0$, la fonction d'onde de rotation interne engendre une représentation Γ_0 non dégénérée, alors que pour les états excités de torsion ($k \neq 0$), elle engendre une représentation Γ_k doublement dégénérée. Les caractères de ces représentations sont rassemblés dans le tableau I-9.

Tableau I-9 : Caractères des représentations engendrées par la fonction d'onde de rotation interne de ArX_3^+

	E	(123)	(12)	E*	(123)*	(12)*
Γ_0	1	1	1	1	1	1
Γ_k	2	$\omega^k + \omega^{2k}$	0	2	$\omega^k + \omega^{2k}$	0

En utilisant l'annexe C, on obtient pour les différentes valeurs de k , la représentation Γ_{tor} engendrée par les fonctions $|k\rangle$ et $|-k\rangle$ (Tableau I-10).

Tableau I-10 : Représentations engendrées par les fonctions d'onde de torsion

	Γ_{tor}
$k = 0$	A'_1
$k = 3n \pm 1$	E'
$k = 3n$	$A'_1 \oplus A'_2$

6 - Règles de sélection

Une transition entre deux états Φ'_{int} et Φ''_{int} d'une molécule n'est possible que si l'élément de matrice correspondant de l'opérateur composante du moment dipolaire électrique suivant une direction fixe Z de l'espace n'est pas nul, soit :

$$\langle \Phi'_{\text{int}} | M_Z | \Phi''_{\text{int}} \rangle \neq 0$$

M_Z est invariant par permutation de noyaux identiques, puisqu'ils ont même charge et il change de signe par inversion comme les coordonnées de chaque particule constituant la molécule. Ainsi M_Z se transforme comme une représentation à 1 dimension du groupe de symétrie de la molécule qui a le caractère +1 pour toute permutation et le caractère -1 pour toute permutation-inversion. Cette représentation irréductible est appelée représentation antisymétrique Γ^* .

L'élément de matrice de la composante M_Z du moment dipolaire $\vec{M}$ n'est différent de zéro que si le produit direct des représentations irréductibles associées aux états Φ'^*_{int} et Φ''_{int} et à la composante M_Z de $\vec{M}$ contient la représentation $\Gamma^{(s)}$ totalement symétrique du groupe de symétrie de la molécule, soit :

$$\Gamma'^*_{\text{int}} \otimes \Gamma^* \otimes \Gamma''_{\text{int}} \supset \Gamma^{(s)} \quad (I-3)$$

relation qui exprime la "règle de non-nullité des intégrales" (BUNKER, 1979).

Dans le cas du groupe G_{12} ,

$$\Gamma^* = A''_1 \text{ et } \Gamma^{(s)} = A'_1$$

D'autre part, les fonctions d'onde de spin sont orthogonales et nous devons avoir :

$$\Phi'_{\text{n spin.}} = \Phi''_{\text{n spin.}}$$

ou

$$\Gamma'_{\text{n spin.}} = \Gamma''_{\text{n spin.}}$$

Les seules transitions possibles entre états rotovibroniques vérifiant les conditions précédentes sont alors :

$$A'_1 \Leftrightarrow A''_1$$

$$A'_2 \Leftrightarrow A''_2$$

$$E' \Leftrightarrow E''$$

En l'absence d'effet tunnel, le groupe de symétrie moléculaire est $C_{2v}(M)$ et l'on a :

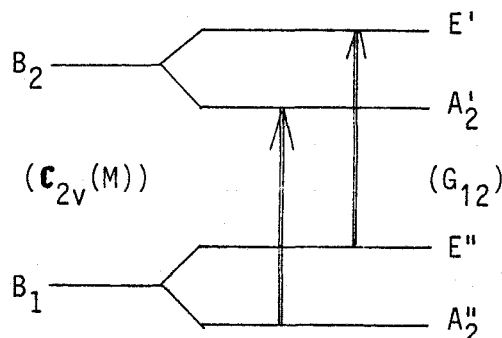
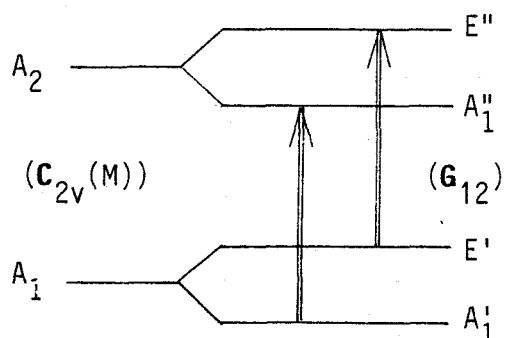
$$\Gamma^* = A_2 \quad \Gamma^{(s)} = A_1$$

Les transitions possibles sont alors :

$$A_1 \Leftrightarrow A_2$$

$$B_1 \Leftrightarrow B_2$$

Schématiquement, on obtient donc :



et en présence d'effet tunnel, on observe en général un dédoublement des transitions autorisées, sauf, si à cause de la statistique de spin nucléaire, certains niveaux d'énergie ne sont pas peuplés. Les transitions $A'_1 \Leftrightarrow A''_1$ et $A'_2 \Leftrightarrow A''_2$ d'une part et les transitions $E' \Leftrightarrow E''$ d'autre part seront notées respectivement A et E.

7 - Spectre rotationnel

Dans les états fondamentaux, les fonctions d'onde de torsion, vibrationnelle et électronique, engendrent, toutes trois, la représentation totalement symétrique $\Gamma^{(s)}$ du groupe de symétrie moléculaire, si bien que la représentation irréductible associée à un état rotovibronique sera :

$$\Gamma_{\text{rive}} = \Gamma_{\text{rot}}$$

(voir eq. I-2)

Les niveaux d'énergie de rotation de la molécule peuvent être classés suivant les valeurs du nombre quantique J et des pseudo nombres quantiques K_a et K_c , en utilisant les représentations irréductibles du groupe de symétrie moléculaire $C_{2v}(M)$ en absence d'effet tunnel (HOUGEN 1962,1963). Compte-tenu du fait que le

complexe ArX_3^+ est une toupie asymétrique faiblement allongée, la classification des niveaux d'énergie de rotation est donnée dans le tableau I-11 (BUNKER 1979).

Tableau I-11 : Classification des niveaux d'énergie de rotation dans le groupe de symétrie moléculaire C_{2v} (M)

K_a	K_c	Γ_{rot}
pair	pair	A_1
pair	impair	A_2
impair	pair	B_2
impair	impair	B_1

Des transitions de rotation pure (c'est-à-dire au cours desquelles l'état vibronique est inchangé) sont possibles lorsque la molécule possède un moment dipolaire électrique permanent donné par :

$$\mu_\alpha = \langle \Phi_{vib} \Phi_{elec} | M_\alpha | \Phi_{vib} \cdot \Phi_{elec} \rangle$$

(M_α est la composante de $\vec{M}$ suivant l'axe α lié à la molécule) "la règle de non-nullité des intégrales" exprime de façon équivalente cette condition, soit :

$$\Gamma_{ve} \otimes \Gamma_{ve} \supset \Gamma(M_\alpha) = \Gamma(T_\alpha)$$

où $\Gamma(M_\alpha)$ est la représentation du groupe $G^{(SM)}$, engendrée par la composante M_α du moment dipolaire et T_α une coordonnée de translation de la molécule (BUNKER 1979). Dans l'état vibronique fondamental $\Gamma_{ve} = \Gamma^{(s)}$; on en déduit que les transitions de rotation pure sont de type μ_a (voir table de caractères A-2 de l'annexe A). Elles vérifient les règles de sélection habituelles (BUNKER 1979) :

$$\Delta J = 0, \pm 1 ; \Delta K_a \text{ pair} ; \Delta K_c \text{ impair}$$

On détermine alors, aisément, le rapport des intensités des transitions A et E constituant les composantes d'une même transition $J'', K''_a, K''_c \Leftarrow J', K'_a, K'_c$, (tableau I-12).

Tableau I-12 : Rapport des intensités des composantes A et E
d'une transition rotationnelle $J'', K''_a, K''_c \leftarrow J', K'_a, K'_c$

K'_a	K'_c	$I(A)/I(E)$	
		Ar H^+_3	Ar D^+_3
pair	pair ou impair	0/2	10/8
impair	pair ou impair	4/2	1/8



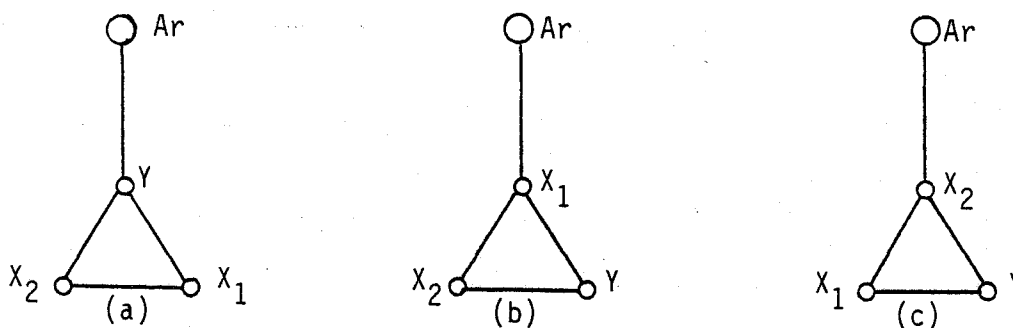
Les résultats rassemblés dans le tableau I-12 seront utilisés pour l'identification des transitions rotationnelles observées (chapitre II).

D - COMPLEXES Ar $H_2 D^+$ ET Ar $D_2 H^+$

1 - Groupe de symétrie moléculaire du complexe ArX_2Y^+

Le groupe $G(CPIN)$ est alors G_4 isomorphe au groupe de symétrie moléculaire $C_{2v}(M)$, constitué des 4 éléments $(E, (12), E^*, (12)^*)$ où (12) désigne la permutation des deux noyaux X identiques.

Il existe toujours trois configurations possibles pour ce complexe :



mais il y a maintenant lieu de distinguer deux formes différentes :

a) Forme "symétrique"

La forme (a) que nous appellerons "forme symétrique" est telle qu'aucune des opérations de symétrie de G_4 ne provoque de passage de la forme (a) à la forme (b) ou (c). Le groupe de symétrie moléculaire de la forme (a) est alors isomorphe à son groupe ponctuel C_{2v} . Les niveaux d'énergie de la forme symétrique seront classés à l'aide des représentations irréductibles A_1, A_2, B_1, B_2 du groupe C_{2v} .

b) Forme "asymétrique"

Lorsque le complexe se trouve dans la forme (b) ou (c), que nous appellerons "forme asymétrique", les opérateurs de symétrie (12) et (12)* provoquent le passage d'une forme à l'autre. Ce passage peut s'effectuer en traversant par effet tunnel la barrière de potentiel séparant ces deux configurations. En conséquence, le groupe de symétrie moléculaire de la forme asymétrique sera G_4 en présence d'effet tunnel et, si l'on néglige cet effet, sera le groupe d'inversion $B^* = C_s (M)$ isomorphe au groupe ponctuel C_s .

Le tableau A-3 de l'annexe (A) donne la table de caractères de $C_s (M)$.

Les tableaux I-13 et I-14 donnent respectivement les tables de corrélation et de corrélation inverse entre le groupe G_4 et son sous-groupe $C_s (M)$.

Tableau I-13 : Table de corrélation entre les représentations du groupe G_4 et du groupe $C_s (M)$

G_4	A_1	A_2	B_1	B_2
$C_s (M)$	A'	A''	A''	A'



Tableau I-14 : Table de corrélation inverse du groupe $C_s (M)$ vers le groupe G_4

$C_s (M)$	A'	A''
G_4	$A_1 \oplus B_2$	$A_2 \oplus B_1$

En conséquence, les niveaux d'énergie rotovibronique de la forme asymétrique classés suivant les représentations irréductibles A' et A'' du groupe $C_s (M)$, sont décomposés par effet tunnel en deux sous-niveaux de type A et B, tous deux non dégénérés.

2 - Poids statistique des niveaux d'énergie

a) Etats de spin nucléaire de ArH_2D^+

Les 4 fonctions de spin formées à partir de celles des noyaux d'hydrogène engendrent des représentations de G_4 dont les caractères sont donnés dans le tableau I-15 :

Tableau I-15 : Représentations engendrées par les fonctions d'onde de spin nucléaire de ArH_2D^+

	E	(12)	E*	(12)*	$\Gamma_{\text{spin n.}}$
$\alpha_1\alpha_2$	1	1	1	1	A_1
$\alpha_1\beta_2, \alpha_2\beta_1$	2	0	2	0	$A_1 \oplus B_2$
$\beta_1\beta_2$	1	1	1	1	A_1



Ces fonctions engendrent la représentation $\Gamma_{\text{spin n.}}^{(H)} = 3A_1 \oplus B_2$. Le noyau de deutérium possède 3 états de spin possibles mais qui sont tous invariants par les opérations de G_4 : ces états génèrent la représentation $\Gamma_{\text{spin n.}}^{(D)} = 3A_1$.

L'ensemble des 12 états de spin de ArH_2D^+ engendrent donc la représentation :

$$\Gamma_{\text{spin n.}}^{(\text{total})} = \Gamma_{\text{spin n.}}^{(D)} \otimes \Gamma_{\text{spin n.}}^{(H)} = 9A_1 \oplus 3B_2$$

b) Etats de spin nucléaire de ArD_2H^+

Il existe alors 9 fonctions de spin formées à partir de celles des noyaux de Deutérium (Tableau I-16).

Tableau I-16 : Représentations engendrées par les fonctions d'onde de spin nucléaire de ArD_2H^+

	E	(12)	E*	(12)*	$\Gamma_{\text{spin n.}}$
$\lambda_1\lambda_2$	1	1	1	1	A_1
$\lambda_1\mu_2, \mu_1\lambda_2$	2	0	2	0	$A_1 \oplus B_2$
$\mu_1\mu_2$	1	1	1	1	A_1
$\lambda_1\nu_2, \nu_1\lambda_2$	2	0	2	0	$A_1 \oplus B_2$
$\mu_1\nu_2, \nu_1\mu_2$	2	0	2	0	$A_1 \oplus B_2$
$\nu_1\nu_2$	1	1	1	1	A_1

Ces fonctions engendrent la représentation $\Gamma_{\text{spin n.}}^{(D)} = 6A_1 \oplus 3B_2$. D'autre part, les 2 fonctions de spin de l'atome d'hydrogène génèrent la représentation $\Gamma_{\text{spin n.}}^{(H)} = 2A_1$.

Nous obtenons donc : $\Gamma_{\text{spin n.}}^{(\text{total})} = 12A_1 \oplus 6B_2$.

c) Poids statistique des niveaux d'énergie rotovibronique

A la fonction d'onde totale Φ_{int} du complexe, on associe la représentation Γ_{int} telle que :

$$\Gamma_{\text{int}} (\text{Ar H}_2 \text{ D}^+) = \text{B}_1 \text{ ou } \text{B}_2$$

$$\Gamma_{\text{int}} (\text{Ar D}_2 \text{ D}^+) = \text{A}_1 \text{ ou } \text{A}_2$$

d'après les statistiques de Fermi-Dirac et Bose-Einstein.

Les poids statistiques des niveaux d'énergie, classés suivant les représentations irréductibles de G_4 , sont alors donnés dans les tableaux I-17 et I-18.

Tableau I-17 : Poids statistique des niveaux d'énergie rotovibronique de ArH_2D^+

Γ_{rtve}	$\Gamma_{\text{spin n.}}$	Γ_{int}	poids statistique
A ₁	3 B ₂	B ₂	3
A ₂	3 B ₂	B ₁	3
B ₁	9 A ₁	B ₁	9
B ₂	9 A ₁	B ₂	9

Tableau I-18 : Poids statistique des niveaux d'énergie rotovibronique de ArD_2H^+

Γ_{rtve}	$\Gamma_{\text{spin n.}}$	Γ_{int}	poids statistique
A ₁	12 A ₁	A ₁	12
A ₂	12 A ₁	A ₂	12
B ₁	6 B ₂	A ₂	6
B ₂	6 B ₂	A ₁	6

3 - Classification des fonctions d'onde de torsion

Les propriétés de transformation de l'angle de rotation interne α et des fonctions d'onde $|k\rangle$ et $|-k\rangle$, sous l'action des opérations de symétrie du groupe G_4 , sont données dans le tableau I-19.

Tableau I-19 : Propriétés de transformation
des fonctions d'onde de rotation interne

G_4	E	(12)	E^*	$(12)^*$
α	α	$2\pi-\alpha$	α	$2\pi-\alpha$
$ k\rangle$	$ k\rangle$	$ -k\rangle$	$ k\rangle$	$ -k\rangle$
$ -k\rangle$	$ -k\rangle$	$ k\rangle$	$ -k\rangle$	$ k\rangle$

Dans l'état fondamental de torsion, la fonction d'onde de rotation interne engendre une représentation Γ_0 non dégénérée alors que, pour des états excités de torsion, les fonctions $|k\rangle$ et $|-k\rangle$ engendrent une représentation Γ_k doublement dégénérée. Les caractères de ces représentations sont donnés dans le tableau I-20.

Tableau I-20 : Caractères des représentations engendrées par les fonctions
d'onde de rotation interne de ArX_2Y^+

	E	(12)	E^*	$(12)^*$
Γ_0	1	1	1	1
Γ_k	2	0	2	0

Les représentations Γ_{tor} engendrées par les fonctions $|k\rangle$ et $|-k\rangle$ sont données dans le tableau I-21.

Tableau I-21 : Représentations engendrées par les fonctions d'onde
de rotation interne de ArX_2Y^+

	Γ_{tor}
$k = 0$	A_1
$k \neq 0$	$A_1 \oplus B_2$

4 - Règles de sélection

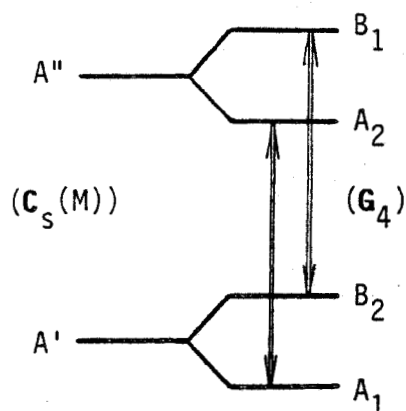
Les seules transitions possibles entre états rotovibroniques classés à l'aide des représentations irréductibles du groupe G_4 (ou $C_{2v}(M)$) sont :

$$A_1 \Leftrightarrow A_2$$

$$B_1 \Leftrightarrow B_2$$

(voir § C-6).

Dans le seul cas d'un complexe ArX_2Y^+ de forme "asymétrique", les transitions possibles entre niveaux d'énergie classés suivant les représentations irréductibles A' et A'' de $C_s (M)$ donnent lieu à des doublets suivant le schéma :



5 - Spectre rotationnel

a) Forme symétrique

La classification des niveaux d'énergie de rotation est alors celle d'une toupie asymétrique de groupe ponctuel de symétrie C_{2v} (§ C-7).

Les différents types de transition $J'', K''_a, K''_c \leftarrow J', K'_a, K'_c$ sont donnés dans le tableau I-22 :



Tableau I-22 : Transitions rotationnelles possibles pour les complexes sy- ArX_2Y^+

K'_a	K'_c	Type
pair	pair ou impair	$A_1 \rightleftharpoons A_2$
impair	pair ou impair	$B_2 \rightleftharpoons B_1$

b) Forme asymétrique

La classification des niveaux d'énergie de rotation dans le groupe $C_s (M)$ est donnée dans le tableau I-23 (BUNKER 1979).

Tableau I-23 : Classification des niveaux d'énergie de rotation
pour les complexes asy-ArX₂Y⁺

K _a	K _c	C _s (M)
pair	pair	A'
pair	impair	A''
impair	pair	A'
impair	impair	A''

Les sous-niveaux A₁, A₂, B₁ et B₂ peuvent être plus commodément classés par les signes (+) ou (-) qui représentent les caractères des représentations irréductibles de C_{2v} (M) pour l'opération de permutation-inversion (12)*. Soit : A₁ (+), A₂ (-), B₁ (+) et B₂ (-).

Tout comme la classification par parité, cette classification permet d'écrire les règles de sélection sous la forme unique :

$$+ \Leftrightarrow -$$

et elle présente l'avantage de distinguer les composantes d'un doublet sous la forme :

$$+ \Leftarrow - \text{ et } - \Leftarrow +$$

Le rapport des intensités $I(- \Leftarrow +) / I(+ \Leftarrow -)$ des deux composantes d'un doublet est donné dans le tableau I-24.

Tableau I-24 : Rapport d'intensité des composantes des doublets
pour les transitions rotationnelles J'', K''_a, K''_c $\Leftarrow$ J', K'_a, K'_c de asy-ArX₂Y⁺

K' _a	K' _c	I(- $\Leftarrow$ +) / I(+ $\Leftarrow$ -)	
		ArH ₂ D ⁺	ArD ₂ H ⁺
pair ou impair	pair	3/9	12/6
pair ou impair	impair	9/3	6/12



CONCLUSION

La théorie des groupes se révèle ici un outil indispensable à l'interprétation des spectres rotationnels. En l'absence de toute donnée expérimentale préalable, c'est elle seule qui permet, en fixant les règles de sélection et les intensités relatives des transitions, d'identifier les spectres rotationnels observés pour les différentes formes isotopiques.

Cependant, elle ne fournit pas d'informations quantitatives sur l'ordre de grandeur des dédoublements attendus et ne permet donc pas de prévoir le spectre rotationnel avec précision. D'autre part, elle nécessite la connaissance du groupe de symétrie de la molécule et donc de sa structure. Dans le cas présent, c'est une analyse préalable du spectre rotationnel de ArD^+_3 , pour lequel les dédoublements restent très faibles, qui a permis, comme on le verra dans le chapitre suivant, de déterminer le groupe de symétrie moléculaire.

CHAPITRE II

ASPECTS EXPERIMENTAUX

INTRODUCTION

Les molécules de Van der Waals sont des complexes moléculaires faiblement liés, maintenus dans leur configuration d'équilibre par des forces d'attraction intermoléculaire de type électrostatique, liaison hydrogène, interaction par transfert de charge...

Elles sont caractérisées par une faible énergie de liaison (10 à 500 cm^{-1}) associée naturellement à une distance interatomique nettement supérieure à celles correspondant à une liaison chimique "traditionnelle".

Des complexes peuvent se former à température ordinaire dans n'importe quel système en phase gazeuse, quelle que soit la pression, mais avec une concentration extrêmement faible. En effet, les forces d'attraction de Van der Waals ont une intensité généralement 100 à 1000 fois plus faible que celle des liaisons chimiques habituelles et ces complexes ont, à température ordinaire, une énergie de dissociation de l'ordre de kT : ils sont donc facilement détruits et n'ont qu'une existence transitoire. L'étude spectroscopique de ces espèces nécessite leur production en quantité appréciable, et trois solutions sont envisageables :

* l'abaissement de la température favorisant leur formation à partir de molécules de faible énergie cinétique. Malheureusement, cette solution est fréquemment rendue inopérante par le phénomène de condensation : la température ne peut alors être abaissée suffisamment pour produire des complexes en quantité importante. Cette technique est donc réservée aux gaz conservant une pression de vapeur importante même à très basse température. Elle a été, par exemple, utilisée pour l'étude de complexes tels que : $(\text{H}_2)_2$ (WATANABE et WELSH 1964, MAC KELLAR et WELSH 1974), $\text{H}_2\text{-Ar}$ (KUDIAN et al. 1967), $\text{O}_2\text{-Ar}$ (ENDERSON et EWING 1973), $\text{N}_2\text{-Ar}$ (ENDERSON et EWING 1974), $(\text{HF})_2$ (LAFFERTY et al. 1987).

* L'élévation de la pression à température ordinaire. Elle permet certes la formation de complexes en quantité appréciable mais ne peut être utilisée en spectroscopie à haute résolution en raison de l'élargissement collisionnel des raies qui en résulterait.

* L'utilisation d'une technique amenant le gaz dans un état où il ne se trouve pas en équilibre thermodynamique. De nombreux travaux ont ainsi été effectués depuis quelques années en utilisant la détente supersonique d'un mélange approprié de gaz (CAMPARGUE 1970). Les jets supersoniques sont produits par détente d'un gaz à travers un orifice de faible diamètre mettant en communication un réservoir à la pression P_0 et à la température T_0 , et une chambre de détente maintenue à une pression P_1 aussi basse que possible. Cette détente peut être rendue isentropique par un choix convenable des conditions de

fonctionnement et l'énergie cinétique associée aux mouvements aléatoires des molécules dans le réservoir est convertie en énergie cinétique liée au mouvement d'ensemble des molécules sur l'axe du jet. La diminution correspondante d'énergie est alors équivalente à l'abaissement de la température de translation T_t déterminée par la largeur de la distribution des vitesses autour de la vitesse la plus probable. La densité de molécules dans le jet décroît, de même que la température de translation, à mesure que l'on s'éloigne de l'orifice et les molécules atteignent rapidement une région où aucune collision n'est possible. La formation de molécules de Van der Waals observée dans un jet est gouvernée par les concentrations des constituants du mélange gazeux utilisé, la pression totale P_0 et la température à l'orifice ; elle est souvent favorisée par l'addition d'un gaz porteur (Ar ou He) assurant un meilleur refroidissement (HAGENA 1981). Elle ne peut se produire que dans une région du jet située ni trop près de l'orifice où la température est encore élevée, ni trop loin de l'orifice où la densité de molécules est trop faible pour que soient possibles les nécessaires collisions à plusieurs corps. Les spectres de rotation de complexes tels que : Ar-HF (HARRIS et al. 1974), $(H_2O)_2$ (DYKE 1977), Ar-HCl (HOLMGREN et al. 1978), Kr-HCl (BALLE et al. 1979), $(NH_3)_2$ (NELSON et al. 1985), NH_3-CO et NH_3-H_2 (FRASER et al. 1986) ont été obtenus en utilisant cette méthode.

Le production de complexes ioniques en phase gazeuse répond aux mêmes exigences que celle des complexes neutres (CASTLEMAN et KEESEE 1986). Dans le cadre des études spectroscopiques des complexes, deux méthodes de production sont utilisées :

a) Le jet supersonique

Trois possibilités essentielles sont alors offertes :

i) la formation de complexes neutres dans le jet, suivie d'une ionisation par un faisceau d'électrons auquel est soumis ce jet. On obtient ainsi des complexes ionisés positivement par éjection d'électrons secondaires. Cette technique a été utilisée pour produire les complexes H_n^+ ($n < 9$) (OKUMURA et al. 1985) en vue de leur étude en spectroscopie infra-rouge.

ii) la formation d'ions positifs par une décharge en couronne en amont de la tuyère du jet supersonique, ions qui deviennent centre de condensation pour la formation de complexes dans le jet. Cette technique a été utilisée pour produire les ions Ar_n^+ (HARRIS et al. 1984b), et les ions $H_7O_3^+-H_2$ et $H_9O_4^+-H_2$ (OKUMURA et al. 1986).

iii) la photodissociation par laser en aval de la tuyère d'un jet supersonique. Cette technique a été utilisée pour produire des complexes $C_6F_6^+-X_n$ ($X = He, Ne, Ar; n \leq 3$) (DIMAURO et al. 1984).

b) La formation d'ions positifs par décharge dans une cellule contenant un mélange gazeux, suivie de la formation de complexes favorisée, comme dans le cas de complexes neutres, par un abaissement de la température de la cellule. Cette méthode a été utilisée pour l'étude spectroscopique infrarouge à très basse résolution des complexes $H_9O_4^+$, $H_{11}O_5^+$ et $H_{13}O_6^+$ (SCHWARZ 1977).

C'est cette dernière méthode que nous avons utilisée pour observer le spectre millimétrique de ArH_3^+ et de ses formes isotopiques.

A - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

1 - Cellule d'absorption

La figure 4 représente la cellule d'absorption à décharge qui a été utilisée précédemment dans l'étude de différents ions moléculaires : H_2D^+ (BOGEY et al. 1984a), $HOCO^+$ (BOGEY et al. 1984b, BOGEY et al. 1986a), H_3O^+ (BOGEY et al. 1985a), $HCNH^+$ (BOGEY et al. 1985b), DOC^+ (BOGEY et al. 1986b). Notre dispositif est très semblable à celui mis au point par DE LUCIA et ses collaborateurs (1983) et a déjà été décrit de façon détaillée (DEMUYNCK 1986, DENIS 1986). La cellule est constituée d'un tube en pyrex à double enveloppe de 50 mm de diamètre intérieur et de 1 m de long. A l'une des extrémités de la cellule, on effectue la mesure de la pression, l'alimentation électrique de l'anode creuse (diamètre intérieur 70 mm) et la liaison de la cellule avec le groupe de pompage. Ce dernier est constitué d'une pompe primaire à palettes (débit $30 \text{ m}^3/\text{h}$) et d'une pompe secondaire à diffusion d'huile (débit 900 l/s). Une cathode creuse en acier inoxydable (diamètre intérieur 50 mm) est placée à l'autre extrémité de la cellule du côté des entrées de gaz. Cette cellule peut être refroidie par circulation d'azote liquide dans une enveloppe extérieure. Les propriétés des décharges lumineuses continues dans les gaz sont connues depuis longtemps et on constate que deux zones sont favorables pour des expériences de spectroscopie millimétrique d'espèces ioniques : la colonne positive qui occupe la plus grande partie du tube à décharge et la zone de leur négative (VAN ENGEL 1965).

Dans cette dernière, la densité ionique est beaucoup plus élevée que dans la colonne positive, le champ électrique est très faible et l'effet Doppler est toujours négligeable (DE LUCIA et al. 1983) : cependant, dans une décharge

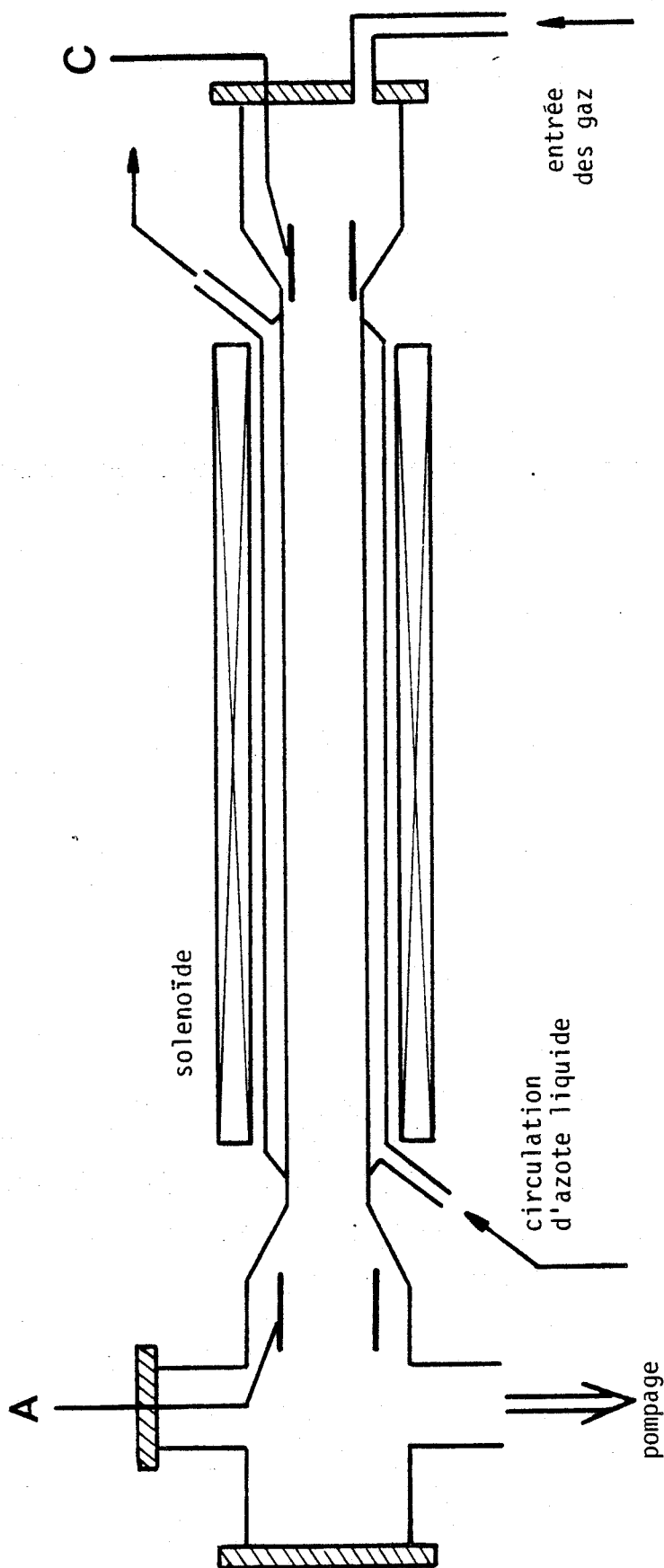


Figure 4 : Cellule d'absorption

normale, la longueur de cellule occupée par la lueur négative est beaucoup trop faible (quelques centimètres) pour être utilisable. On étend sa longueur à la plus grande partie de la cellule en appliquant un champ magnétique axial de quelques centaines de Gauss qui a pour effet de confiner les électrons à haute énergie le long de l'axe de la cellule et de limiter fortement la diffusion ambipolaire. La figure 5 montre l'influence du champ magnétique sur l'intensité du signal observé. L'évolution du signal est caractérisée par une rapide croissance de l'intensité avec B et par l'existence d'un champ critique dont la valeur dépend de l'ion considéré, au-delà duquel l'intensité décroît. Le gain obtenu par rapport à la spectroscopie dans une colonne positive, estimé par comparaison avec des ions déjà étudiés, est de un à deux ordres de grandeur (DE LUCIA et al. 1983).

Il faut noter que la présence du champ magnétique de confinement limite généralement l'utilisation du dispositif précédent aux espèces ioniques diamagnétiques. Dans notre dispositif, le champ magnétique axial est produit par un solénoïde de 85 cm de long, coaxial à la cellule, constitué de 5 couches de fil émaillé et refroidi par circulation d'azote liquide. L'intensité du champ magnétique obtenu peut atteindre 400 Gauss. Les conditions de fonctionnement de cette décharge "anormale" correspondent à des tensions entre électrodes de l'ordre de 2 kV pour des courants de décharge de quelques milliampères.

2 - Les sources hyperfréquences

Les sources hyperfréquences disponibles au laboratoire sont :

- des klystrons reflex Varian permettant de couvrir la gamme 48-80 GHz ;
- un carcinotron Thomson CSF (TH 4218 D) couvrant la gamme 330-406 GHz.

La mesure précise des fréquences et le moyennage numérique du signal indispensable pour améliorer le rapport signal/bruit rendent nécessaire la stabilisation en phase des sources.

a) Domaine millimétrique

La source étalon nécessaire pour stabiliser en phase le klystron est un oscillateur à source solide, lui-même stabilisé en phase, de fréquence F_S comprise entre 4,8 et 5,3 GHz. Cet oscillateur est piloté par un synthétiseur de fréquence Adret 6100 B fournissant un signal de fréquence F_A compris entre 100 et 110 MHz ($F_S = 48 F_A$).

L'harmonique de rang n du signal de fréquence F_S est alors mélangée au signal de fréquence F_K émis par le klystron et le signal de battement à la fréquence

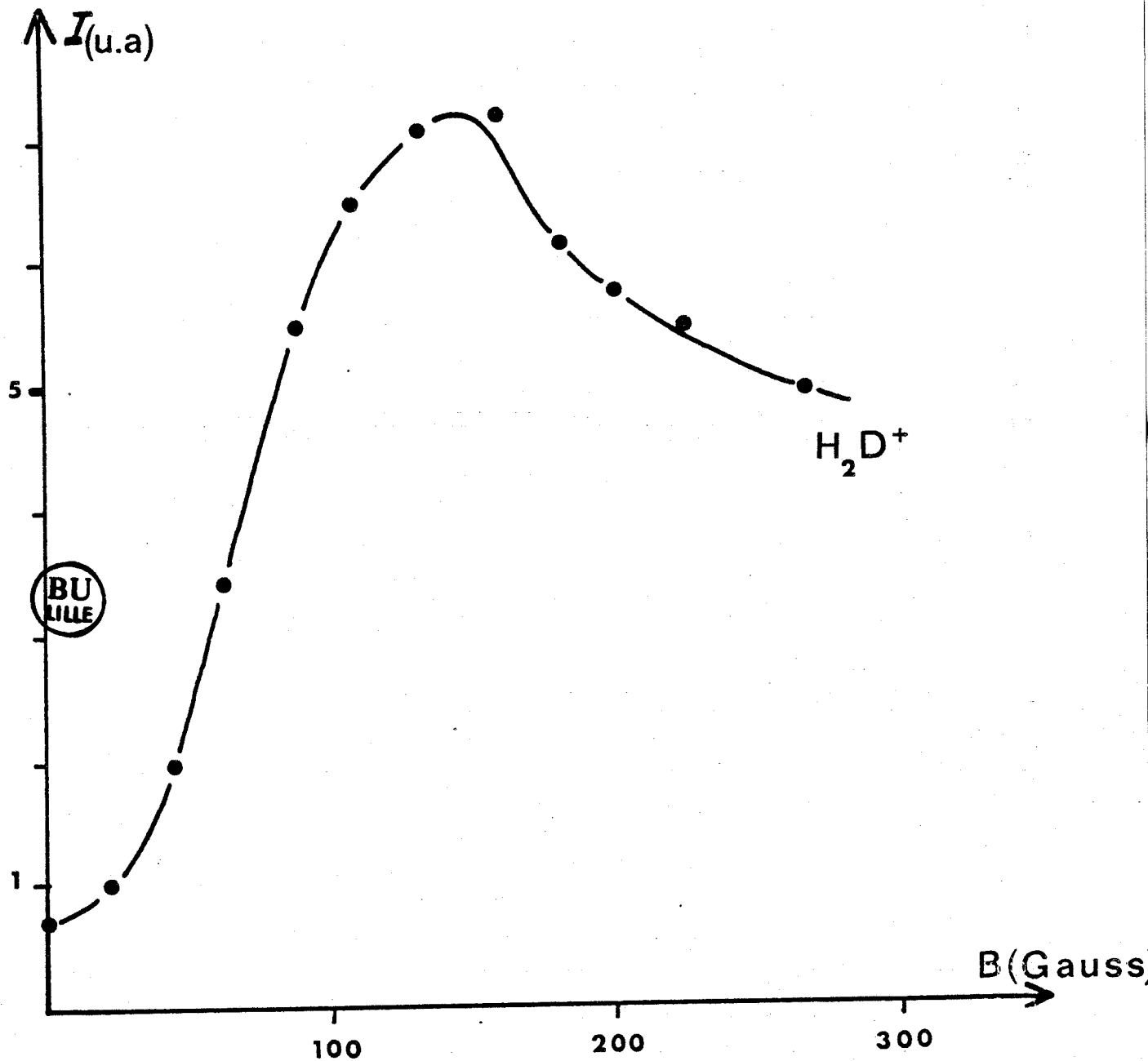


Figure 5 : Evolution de l'intensité du signal détecté en fonction du champ magnétique de confinement pour l'ion H_2D^+

+ 30 MHz est utilisé pour la stabilisation du klystron par l'intermédiaire d'un synchriminateur de phase Schomandl FDS 30 dont la fréquence de référence est $f_i = 10$ MHz.

La fréquence d'émission du klystron est alors :

$$F_K = n F_S + 3f_i \text{ avec } F_S = 48 F_A \text{ et } 10 \leq n \leq 16 .$$

Le domaine de fréquence millimétrique compris entre 100 et 300 GHz est atteint par génération d'harmoniques de la fréquence F_K à l'aide de multiplicateurs de fréquence commerciaux "Custom Microwave" équipés de diodes Schottky qui nous sont fournies par le Département de Radioastronomie Millimétrique de l'Observatoire de Meudon :

$$F = N F_K \text{ avec } 2 \leq N \leq 4$$

(Figure 6)

Une modulation de la fréquence du klystron est obtenue par modulation ($f_m = 12,5$ kHz) de la fréquence de référence f_i du synchriminateur Schomandl. Le balayage en fréquence est obtenu en appliquant une tension en dents de scie à l'interpolateur du synthétiseur Adret.

b) Domaine submillimétrique

La stabilité en fréquence du carcinotron est suffisante pour qu'on puisse l'utiliser en mode non stabilisé, permettant ainsi l'exploration aisée de grandes gammes de fréquence.

La mesure précise de la fréquence nécessite la stabilisation en phase du carcinotron : le spectromètre utilisé dans le domaine millimétrique (Fig. 6) fournit la fréquence de référence nécessaire à une telle stabilisation. Une partie du signal de fréquence F_C émis par le carcinotron est prélevée à la source par une lame séparatrice puis mélangée, à l'aide d'un multiplicateur-mélangeur "Custom Microwave" équipé d'une diode Schottky, avec l'harmonique de rang N de la fréquence d'émission F_K d'un klystron stabilisé en phase. Après amplification, la fréquence du battement $F_I = 320$ MHz est envoyée sur un diviseur de fréquence ($\div 32$) et le signal de sortie est comparé dans un discriminateur de phase avec un signal de référence de fréquence $F_R = 10$ MHz ($F_R = F_I/32$) délivré par le synthétiseur de fréquence Adret 6100 B (Figure 7). Après filtrage et amplification, le signal de correction est appliqué au carcinotron.

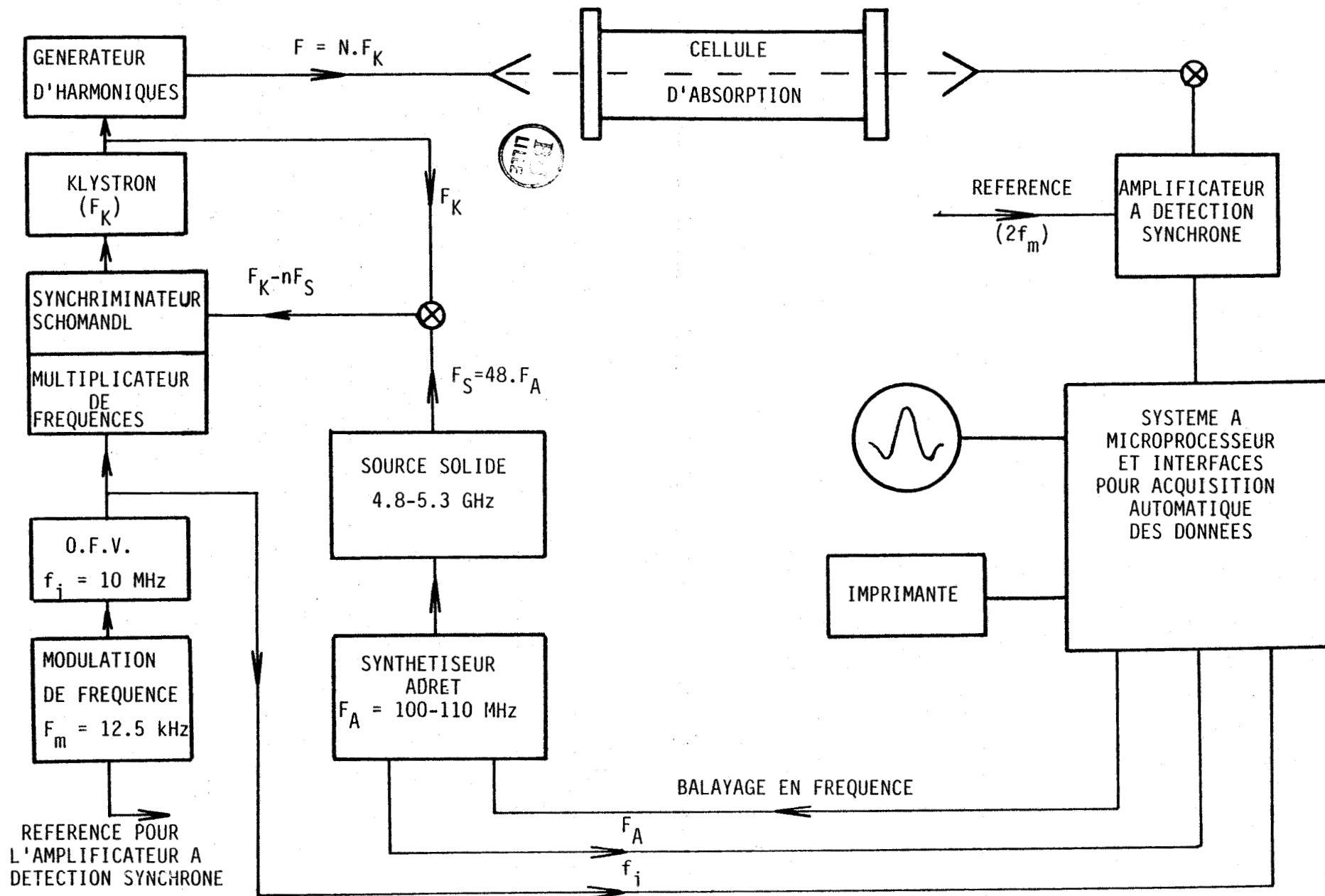


Figure 6 : Schéma de principe du spectromètre millimétrique

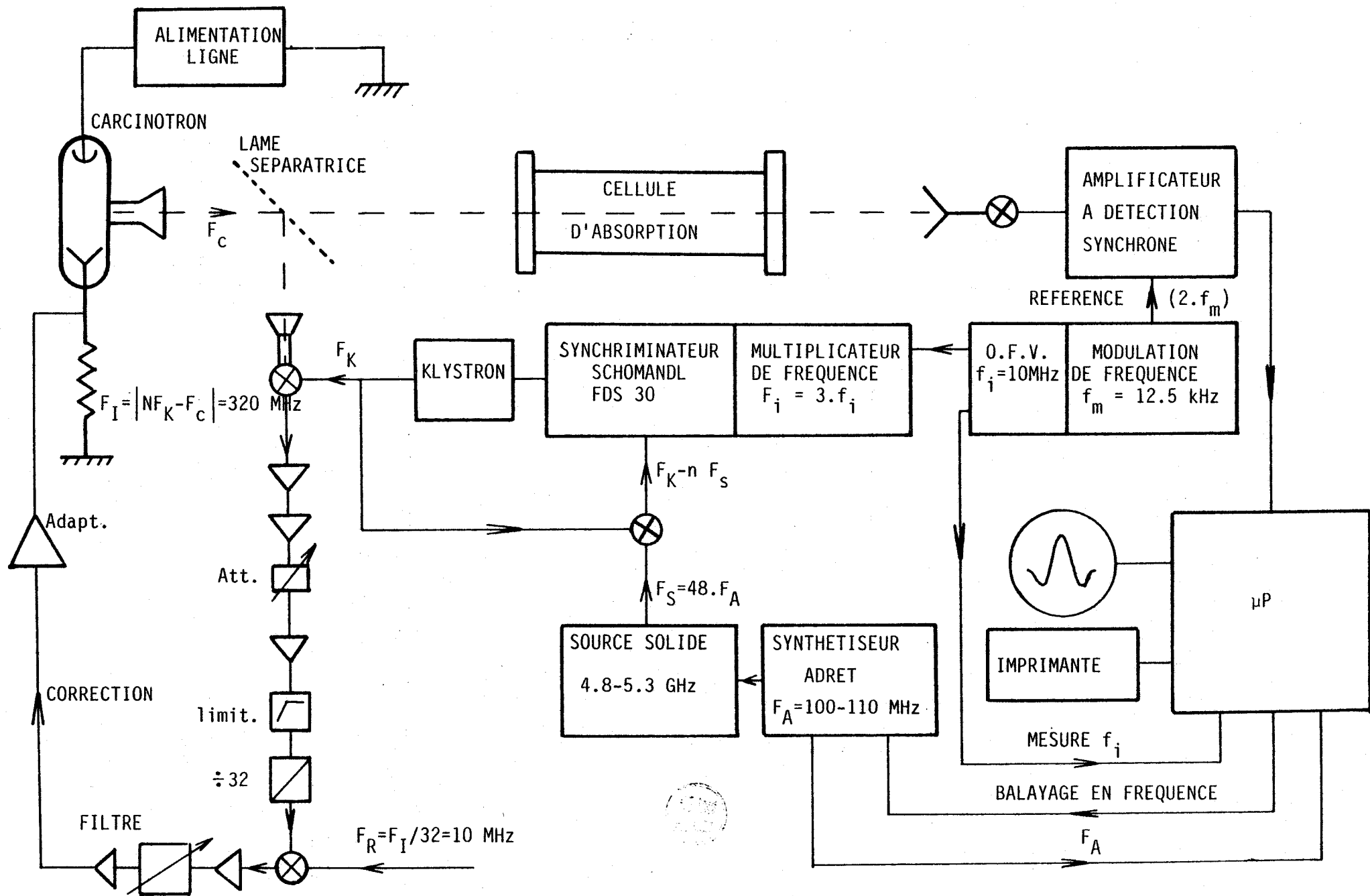


Figure 7 : Schéma de principe du spectromètre submillimétrique

La fréquence d'émission du carcinotron est alors :

$$F_C = NF_K \pm 32 \cdot F_R$$

Un discriminateur de fréquence permet le choix du signe + ou -.

3 - Détection et traitement du signal

La détection du signal à la sortie de la cellule d'absorption est obtenue par un détecteur à InSb refroidi à l'hélium liquide (Advanced Kinetics type IRD4). Le signal détecté est appliqué à l'entrée d'un amplificateur à détection synchrone dont la fréquence d'accord est $f_d = 2 \cdot f_m = 25 \text{ kHz}$: il a alors la forme de la dérivée seconde de la raie. Un système à microprocesseur dédié peut être utilisé pour le pilotage de la source, l'acquisition des données et leur traitement tels que le lissage, la suppression de la ligne de base et la mesure des fréquences centrales des raies (BOGEY et al. 1986c).

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1 - Complexes ArD_3^+ et ArH_3^+

a) Spectre millimétrique et structure moléculaire

L'étude initialement entreprise était celle de l'ion CH_2D^+ , pour laquelle un mélange de CH_4 , D_2 et Ar avait été utilisé dans la cellule précédemment décrite. Une première raie, observée à 390272 MHz, disparaissait tout à fait normalement lorsqu'on supprimait le deutérium du mélange mais, contre toute attente, grandissait lorsqu'on supprimait CH_4 .

Cette raie pouvait cependant être attribuée à un ion, au vu de l'évolution de l'intensité du signal détecté en fonction du champ magnétique de confinement, évolution qui présente les mêmes caractéristiques que celles de l'ion H_2D^+ avec notamment l'existence d'un champ magnétique optimum identique dans les deux cas ($B_{\text{opt}} = 110 \text{ G}$) (Figure 8).

L'addition de traces ($\cong 0,5 \text{ m Torr}$) d'air, O_2 , N_2 , CO , CH_4 , C_2H_2 , Kr, tous d'affinité pour le proton plus grande que celle de Ar (LIAS et al. 1984) provoquait la disparition immédiate de la raie.

Au contraire l'addition de Ne ou He (avec une pression partielle de l'ordre de celle de D_2), d'affinité pour le proton plus faible que celle de Ar (LIAS et al. 1984)

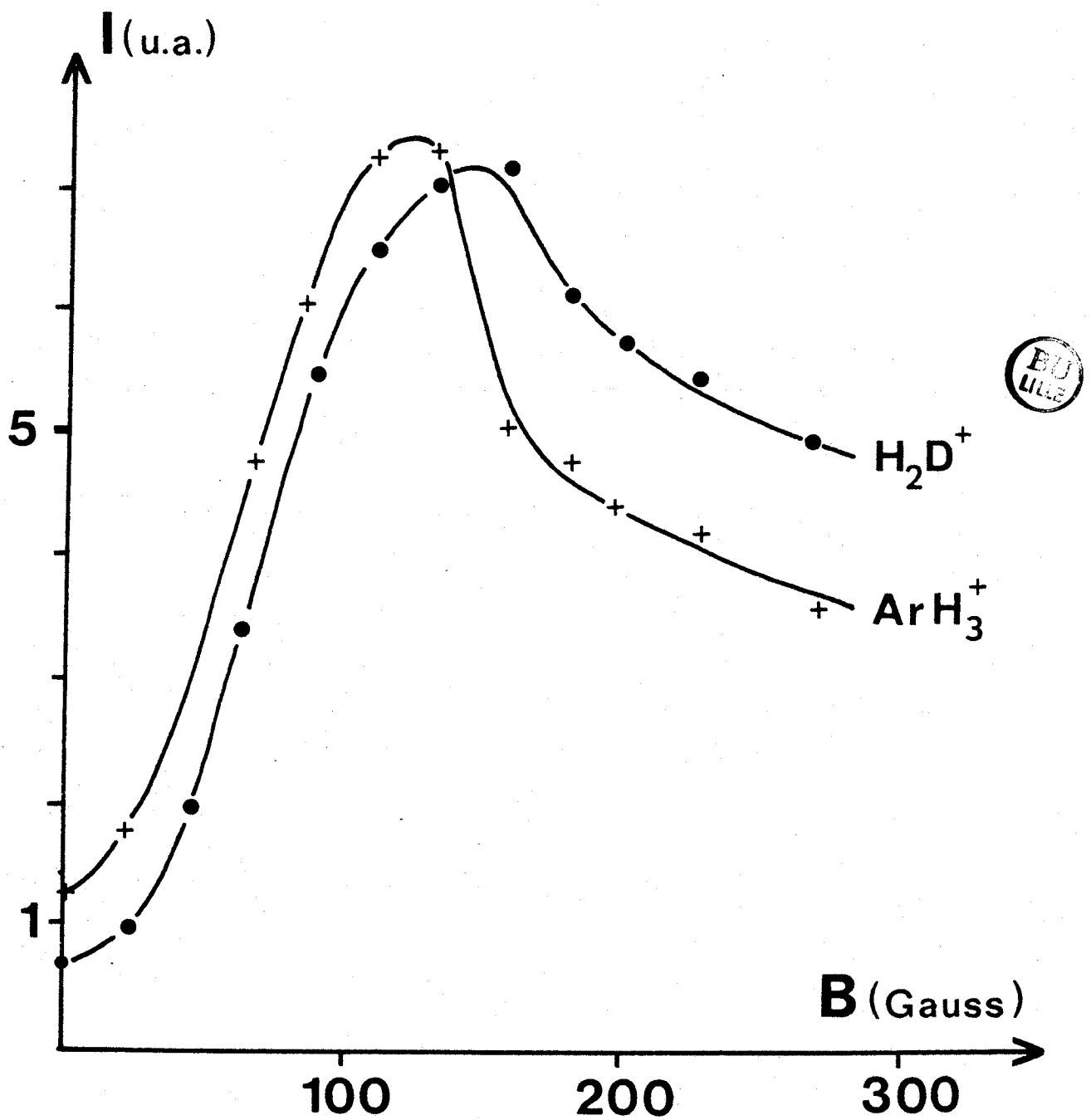


Figure 8 : Evolution de l'intensité du signal détecté en fonction du champ magnétique de confinement pour les ions H_2D^+ et ArH_3^+

provoquait, non la disparition, mais seulement la diminution de l'intensité de la raie d'un facteur 2 à 3.

On pouvait donc conclure que la raie observée devait être attribuée à un ion diamagnétique formé d'argon et/ou de deutérium. Il ne pouvait pourtant s'agir de l'ion ArD^+ , car la fréquence mesurée ne correspondait pas à une transition de cet ion (BOWMAN et al. 1983).

Le balayage d'une zone large de 5 GHz, centrée sur la fréquence de la raie observée, a ensuite permis de détecter quatre raies supplémentaires. Cet ensemble de 5 raies présente la structure caractéristique des transitions rotationnelles $J'', K''_a, K''_c \leftarrow J', K'_a, K'_c$ de type aR d'une toupie asymétrique faiblement allongée pour une valeur de $J \geq 2$ (Figure 9).

L'identification du nombre quantique J a nécessité la recherche d'un autre groupe de transitions. En explorant une plage de 40 GHz, le carcinotron étant utilisé en régime non stabilisé, un nouvel ensemble de 5 raies présentant la même structure caractéristique a finalement été trouvé. Les fréquences de ces 10 transitions rotationnelles sont données dans le tableau II-1.

Tableau II-1 : Premières transitions observées
de l'ion à identifier

Transitions $J'', K''_a, K''_c \leftarrow J', K'_a, K'_c$	ν_{obs} (MHz)
11,1,11-10,1,10	355 453.705 (40)
11,2,10-10,2,9	357 105.961 (40)
11,2,9-10,2,8	357 141.252 (40)
	357 915.910 (50)
11,0,11-10,0,10	357 915.207 (50)
11,1,10-10,1,9	360 019.410 (40)
12,1,12-11,1,11	387 595.942 (40)
12,2,11-11,2,10	389 395.436 (40)
12,2,10-11,2,9	389 441.402 (40)
	390 272.378 (50)
12,0,12-11,0,11	390 271.576 (50)
12,1,11-11,1,10	392 569.456 (40)

Les transitions caractérisées par $K'_a = 0$ (Figure 10) présentent un dédoublement inférieur à 1 MHz qui a été tout d'abord négligé. Les 10 raies obtenues ont permis alors de déterminer les constantes de rotation et de distorsion centrifuge de cet ion X^+ en utilisant l'hamiltonien d'une toupie asymétrique dans la réduction A de Watson (représentation I') (Tableau II-2).

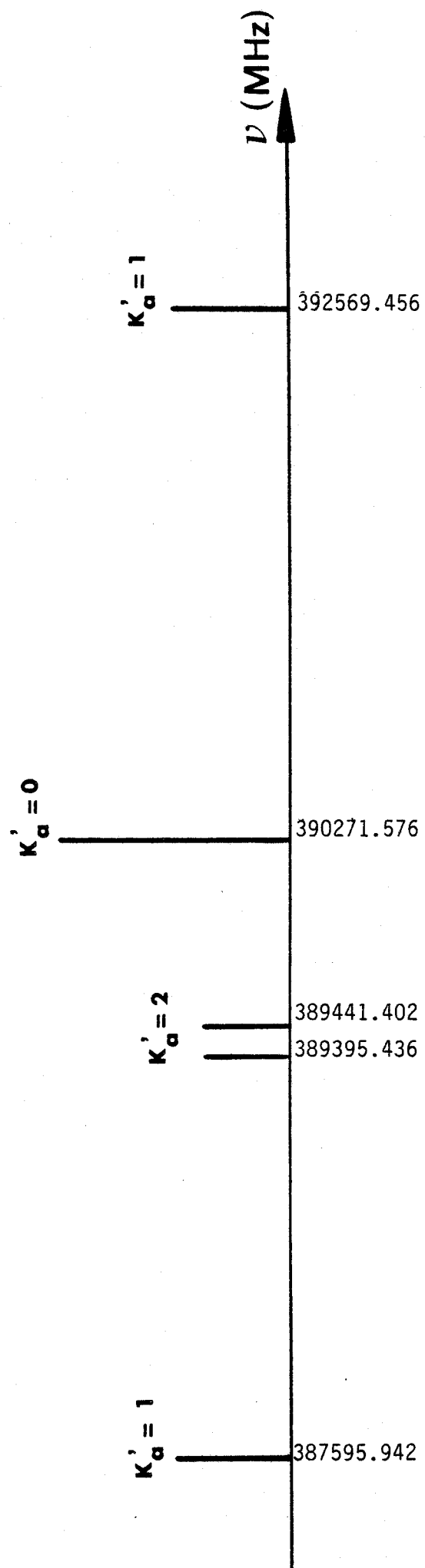


Figure 9 : Ensemble des 5 premières raies $J'', K''_a, K''_c \leftarrow J', K'_a, K'_c$ observées

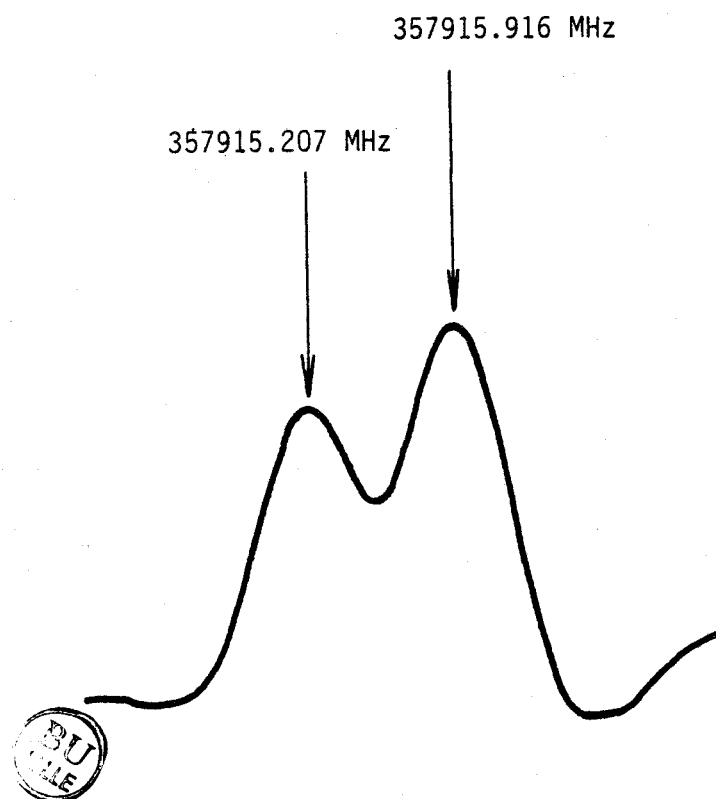


Figure 10 : Transition rotationnelle $11,0,11 \leftarrow 10,0,10$ de l'ion à identifier

Tableau II-2 : Constantes moléculaires de l'ion à identifier

A (MHz)	655 137 (4615)
B (MHz)	16 541.08 (82)
C (MHz)	16 076.43 (83)
Δ_J (kHz)	158.08 (12)
Δ_{JK} (kHz)	9605.2 (38)
Δ_K	0
δ_J (kHz)	3.29 (19)
δ_K (kHz)	11 600 (408)
Δ (amu.Å ²)	0.162



Les valeurs relativement faibles des constantes B et C montrent qu'un atome lourd (Ar, compte-tenu des tests chimiques) entre dans la composition de cet ion. La valeur de A, quant à elle, est voisine de celle de l'ion D_3^+ , 654266 MHz, (WATSON et al. 1987) mais très éloignée de la constante de rotation de D_2 , 896600 MHz (HUBER et HERTZBERG 1979) et de D_2^+ , 442080 MHz (HUBER et HERTZBERG 1979), suggérant que l'ion X^+ contient l'ion D_3^+ et un atome d'argon. Le défaut d'inertie $\Delta = 0,162$ amu.Å² est voisin de celui d'une molécule plane comme SO_2 ou O_3 (GORDY et al. 1984) et le défaut quartique $\delta = 7,5 \cdot 10^{-3}$ GHz² est inférieur à celui de D_2O (GORDY et al. 1984) : l'ion X^+ a donc une structure plane.

Enfin, le rapport des intensités des transitions de type $K'_a = 0$ et $K'_a = 1$ est voisin du rapport 1/2 prédit par la statistique de spin appliquée à une molécule contenant deux bosons permutable. L'ensemble de ces éléments suggère que l'atome d'Argon est situé sur l'un des axes de symétrie C_2 du triangle D_3^+ , constituant ainsi, avec D_3^+ , un complexe ionique de structure plane et de groupe ponctuel de symétrie C_{2v} . Cette structure est analogue aux structures ab initio calculées pour les ions HeH_3^+ (POSHUSTA et AGRAWAL 1973, RAYNOR et HERSCHBACH 1983, DYKSTRA 1983) et $H_2H_3^+$ (AHLRICHS 1975, YAMAGUCHI et al. 1983).

En supposant le triangle équilatéral, la valeur de la constante A permet une estimation des distances inter-atomiques D-D (0,876 Å) et les constantes B et C peuvent être calculées avec une précision de $3 \cdot 10^{-3}$ en ajustant la distance séparant l'atome d'Argon du centre du triangle D_3^+ (2,384 Å).

En conservant la même structure et en gardant les constantes de distorsion centrifuge de ArD_3^+ , il est alors possible de prédire le spectre de rotation de ArH_3^+ . Celui-ci a été recherché dans les mêmes conditions expérimentales que pour l'ion ArD_3^+ . Les composantes $K'_a = 0$ et $K'_a = 1$ des transitions $J : 2 \rightarrow 3$ et

J : 5 → 6 ont été trouvées à quelques centaines de MHz des fréquences prédites (Tableau II-3).

Tableau II-3 : Transitions prédites et observées de l'ion ArH_3^+

Transition $J'', K''_a, K''_c \leftarrow J', K'_a, K'_c$	ν (prédiction) (MHz)	ν (observée) (MHz)
3,1,3-2,1,2	182 184	181 871.745 (100)
		181 846.579 (150)
3,0,3-2,0,2	183 237	183 234.594 (100)
3,1,2-2,1,1	184 175	184 198.883 (100)
		184 201.462 (100)
6,1,6-5,1,5	364 268	363 395.763 (40)
		363 345.902 (40)
6,0,6-5,0,5	366 366	366 108.959 (40)
6,1,5-5,1,4	368 246	368 036.116 (40)
		368 041.152 (40)

La figure 11 présente les deux structures planes possibles, l'atome d'Argon se trouvant sur l'un des trois axes de symétrie C_2 du triangle X_3^+ , soit du côté d'un sommet du triangle (structure I), soit du côté de sa base (structure II). En effet, à cause de la structure supposée équilatérale du triangle X_3^+ , les moments d'inertie par rapport aux axes a, b et c définis sur la figure 2 sont les mêmes pour les structures I et II et ces deux structures ne peuvent donc pas être distinguées à partir des constantes de rotation de ArH_3^+ et ArD_3^+ seuls.

Les transitions rotationnelles $J'', K''_a, K''_c \leftarrow J', K'_a, K'_c$ de type $K'_a = 0$ pour l'ion ArD_3^+ et de type $K'_a = 1$ pour l'ion ArH_3^+ présentent par ailleurs un dédoublement qui peut être attribué au mouvement interne de grande amplitude de l'ion H_3^+ compte-tenu des résultats du chapitre I. Le rapport des intensités des composantes de ces doublets est en effet en bon accord avec les rapports calculés à l'aide de la statistique de spin dans le chapitre I (Tableau I-12).

Le tableau II-4 donne les écarts de fréquence $\nu_A - \nu_E$ entre les composantes A et E d'une même transition rotationnelle et les rapports des intensités $I(A)/I(E)$ mesurées et prédites entre ces composantes.

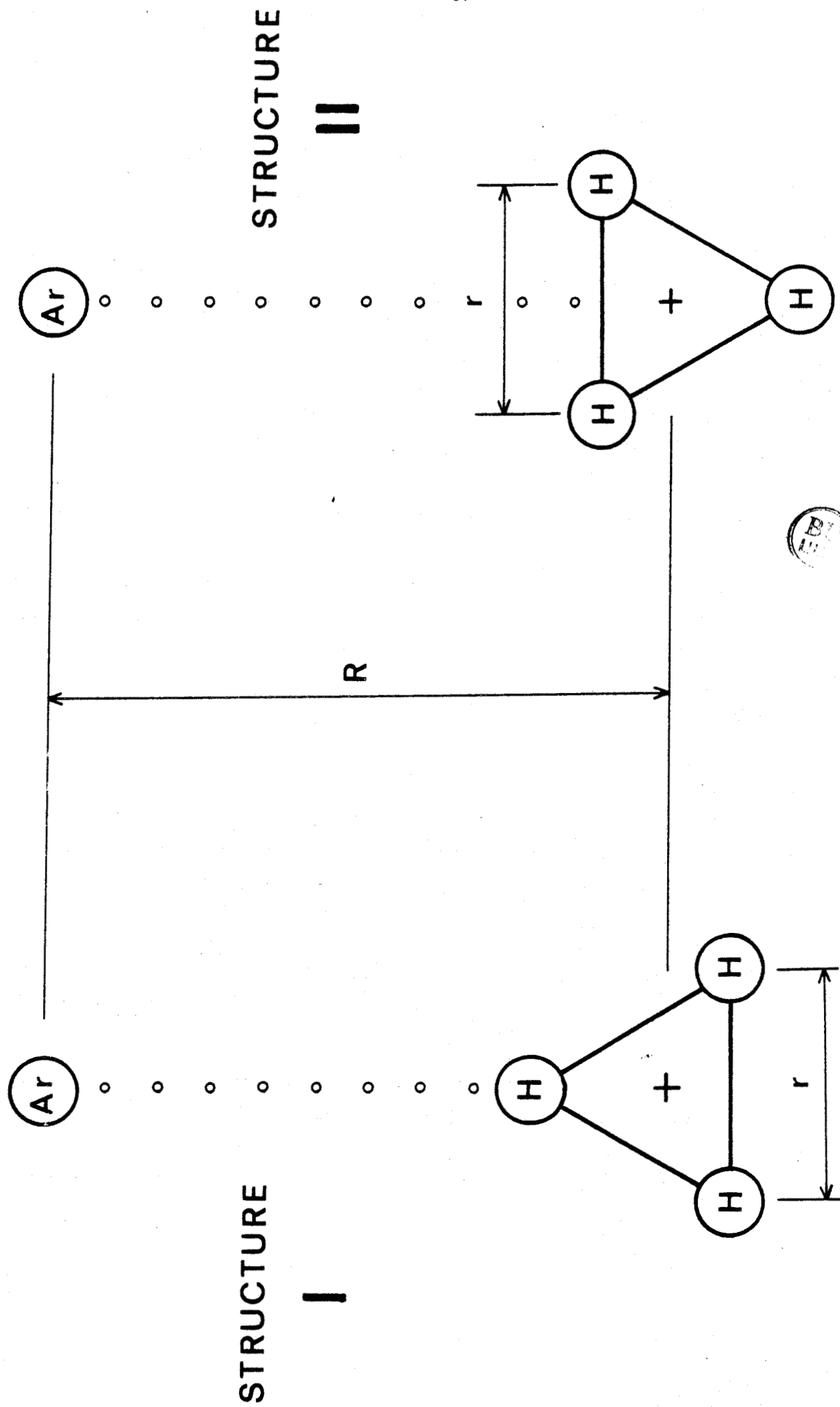


Figure 11 : Structures moléculaires possibles du complexe ArH_3^+

Tableau II-4 : Ecart de fréquence et rapport d'intensité entre les composantes des doublets pour ArH_3^+ et ArD_3^+

Transition $J'', K''_a, K''_c \leftarrow J', K'_a, K'_c$	$\nu_A - \nu_E$ (en MHz)	$I(A)/I(E)$ mes. calc.	
ArD₃⁺			
11,0,11-10,0,10	0.700 (100)	0.8 (1)	8:10
11,1,11-10,1,10	non observé		1:8
11,1,10-10,1,9	non observé		1:8
12,0,12-11,0,11	0.800 (100)	0.7 (1)	8:10
12,1,12-11,1,11	non observé		1:8
12,1,11-11,1,10	non observé		1:8
ArH₃⁺			
3,0,3-2,0,2	non observé		0:1
3,1,2-2,1,1	-2.579 (200)	non mesuré	2:4
3,1,3-2,1,2	25.166 (250)	non mesuré	2:4
6,0,6-5,0,5	non observé		0:1
6,1,5-5,1,4	-5.036 (80)	0.5 (1)	2:4
6,1,6-5,1,5	49.861 (80)	0.5 (1)	2:4



Enfin, la recherche de transitions de rotation dans le domaine millimétrique fut reprise pour l'ion ArD_3^+ , aboutissant à la mesure des fréquences des transitions $J: 3 \rightarrow 4$, $J: 5 \rightarrow 6$ et $J: 7 \rightarrow 8$.

Le tableau II-5 donne l'ensemble des fréquences mesurées pour les ions ArH_3^+ et ArD_3^+ . L'identification des transitions repose sur les intensités relatives des différentes composantes qui ont été déterminées dans le chapitre précédent (Tableau I-12).

Dans le cas de ArH_3^+ , l'écart en fréquence des composantes des doublets est trop grand pour permettre une détermination correcte des paramètres moléculaires en utilisant, comme nous l'avons fait pour ArD_3^+ , l'hamiltonien d'une toupie asymétrique sans rotation interne.

Tableau II-5 : Fréquences mesurées pour les ions ArH_3^+ et ArD_3^+

Transition $J'', K''_a, K''_c \leftarrow J', K'_a, K'_c$	ν_{obs} (en MHz)	Type
ArD_3^+		
12,1,11 $\leftarrow$ 11,1,10	392569.456 (40)	E
12,0,12 $\leftarrow$ 11,0,11	390272.378 (40)	A
	390271.576 (40)	E
12,2,10 $\leftarrow$ 11,2,9	389441.402 (40)	A
12,2,11 $\leftarrow$ 11,2,10	389395.436 (40)	A
12,1,12 $\leftarrow$ 11,1,11	387595.942 (40)	E
11,1,10 $\leftarrow$ 10,1,9	360019.410 (40)	E
11,0,11 $\leftarrow$ 10,0,10	357915.916 (50)	A
	357915.207 (50)	E
11,2,9 $\leftarrow$ 10,2,8	357141.252 (40)	A
11,2,10 $\leftarrow$ 10,2,9	357105.962 (40)	A
11,1,11 $\leftarrow$ 10,1,10	355453.705 (40)	E
8,1,7 $\leftarrow$ 7,1,6	262127.188 (60)	E
8,0,8 $\leftarrow$ 7,0,7	260601.067 (60)	A
8,1,8 $\leftarrow$ 7,1,7	258794.644 (60)	E
6,1,5 $\leftarrow$ 5,1,4	196703.637 (60)	E
6,0,6 $\leftarrow$ 5,0,5	195560.542 (60)	A
6,1,6 $\leftarrow$ 5,1,5	194199.844 (60)	E
4,1,3 $\leftarrow$ 3,1,2	131187.204 (60)	E
4,0,4 $\leftarrow$ 3,0,3	130425.895 (60)	A
4,1,4 $\leftarrow$ 3,1,3	129516.041 (60)	E
ArH_3^+		
6,1,5 $\leftarrow$ 5,1,4	368041.152 (40)	E
	368036.116 (40)	A
6,0,6 $\leftarrow$ 5,0,5	366108.959 (40)	E
6,1,6 $\leftarrow$ 5,1,5	363395.763 (40)	A
	363345.902 (40)	E
3,1,2 $\leftarrow$ 2,1,1	184201.462 (100)	E
	184198.883 (100)	A
3,0,3 $\leftarrow$ 2,0,2	183234.594 (100)	E
3,1,3 $\leftarrow$ 2,1,2	181871.745 (100)	A
	181846.579 (150)	E



De plus, puisque six transitions seulement ont pu être mesurées, seul un ensemble plus réduit de constantes a pu être déterminé. La constante de rotation A ne peut être déterminée précisément : une valeur approchée de A peut être obtenue en considérant les valeurs de cette constante pour les ions ArH_3^+ et ArD_3^+ comme étant dans le rapport des masses des atomes H et D, ce qui donne :

$$A = 1\,309\,230 \text{ MHz.}$$

En fixant A à cette valeur, on obtient :

$$\begin{array}{lll} B = & 30\,935,98 & (51) \text{ MHz} \\ C = & 30\,162,39 & (51) \text{ MHz} \\ \Delta_J = & 543 & (6) \text{ kHz} \\ \Delta_{JK} = & 33,53 & (21) \text{ MHz} \end{array}$$

Les autres constantes de distorsion quartique Δ_K , δ_J et δ_K ont été prises égales à zéro.

b) Energie de liaison

L'énergie de liaison de l'ion ArH_3^+ a déjà été estimée par comparaison avec celles des ions H_3^+ et HeH_3^+ , en les supposant dans le même rapport que les polarisabilités de Ar, H_2 et He. On obtient alors la valeur de 0,36 eV (soit 8,3 kcal/mole) (POSHUSTA et AGRAWAL 1973). Une estimation de cette énergie de liaison peut être faite à partir de nos résultats expérimentaux en traitant l'ion ArD_3^+ comme une molécule diatomique constituée par l'atome d'Argon et le centre de masse du triangle D_3^+ . La constante de distorsion centrifuge Δ_J apparaît alors comme conséquence de la vibration longitudinale de ce système dont la fréquence ν_c est reliée à Δ_J par (GORDY et al. 1984) :

$$\Delta_J = 4 \frac{B^3}{\nu_c^2}$$

Cette fréquence de vibration harmonique du complexe est égale à :

$$\nu_c = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_c}{m_c}}$$

où m_c est la masse réduite :

$$m_c = \frac{m_{(Ar)} m_{(D_3^+)}}{m_{(Ar)} + m_{(D_3^+)}}$$

et k_c , la constante de force associée à la vibration considérée.

Avec la valeur $\Delta_J = 158,08$ kHz (Tableau II-2), nous obtenons :

$$\nu_c = 358 \text{ cm}^{-1} \text{ et } k_c = 39,6 \text{ N m}^{-1}$$

On suppose que l'interaction peut être décrite par un potentiel de type Lennard-Jones, soit :

$$V(R) = \frac{c}{R^n} - \frac{d}{R^m}$$

dans lequel m est égal à 4 dans le cas d'une interaction charge-dipole induit. Il n'existe pas de détermination précise de la puissance n du terme répulsif et sa valeur est prise généralement multiple de 4, simplement afin que l'expression du potentiel 4- n soit la plus simple possible en présentant un puits de potentiel de profondeur ϵ pour la distance R_e d'équilibre (HIRSCHFELDER et al. 1954).

Ce potentiel 4- n est dans ce cas :

$$V(R) = \frac{4\epsilon}{n-4} \left[\left(\frac{R_e}{R} \right)^n - \frac{n}{4} \left(\frac{R_e}{R} \right)^4 \right]$$

pour $n = 8$ ou 12 .

La constante de force harmonique k_c apparaît comme le coefficient du terme quadratique du développement du potentiel au voisinage de $R = R_e = 2,384 \text{ \AA}$.

On obtient :

$$\epsilon_{4-8} = 10 \text{ kcal/mole } (3498 \text{ cm}^{-1}), \text{ pour un potentiel 4-8}$$

$$\epsilon_{4-12} = 6,7 \text{ kcal/mole } (2434 \text{ cm}^{-1}), \text{ pour un potentiel 4-12 du même ordre}$$

que la valeur obtenue par les calculs ab initio (SIMANDIRAS et al. 1987) :

$$\epsilon_{ai} = 8,1 \text{ kcal/mole } (2833 \text{ cm}^{-1}).$$

c) Estimation de la concentration en ions ArD_3^+

La structure calculée précédemment montre que le centre de masse est très éloigné du centre de charge de la molécule que l'on peut considérer comme confondu avec le centre du triangle, l'atome d'Argon perturbant peu la répartition

des charges dans l'ion D_3^+ (ou H_3^+). On peut, dans ces conditions, estimer le moment dipolaire à 9 debyes, ce qui est du même ordre de grandeur que la valeur obtenue par un calcul ab initio, $\mu = 8,044$ D (SIMANDIRAS et al. 1987). Cette valeur importante du moment dipolaire explique que ces ions aient été observés dans des conditions qui ne sont pas les plus favorables à la formation de molécules de Van der Waals.

Une estimation de la concentration dans la cellule en ions ArD_3^+ peut être faite par comparaison des coefficients d'absorption α relatifs à des transitions du complexe ArD_3^+ d'une part et de l'ion HN_2^+ étudié précédemment d'autre part. Pour la transition $11,0,11 \leftarrow 10,0,10$ de ArD_3^+ , le coefficient d'absorption maximum à la température de 100 K est :

$$\alpha_{\max} = 0,135 \cdot \mu_a^2 \cdot x \quad (\text{en cm}^{-1})$$

où μ_a est la composante du moment dipolaire responsable de la transition (exprimée en debye, $\mu_a = 8D$) et x la fraction molaire du complexe ArD_3^+ , à la température $T = 100$ K et à la pression totale P . Cette expression de $\alpha_{\max}$ est obtenue:

- en négligeant le dédoublement de la raie considérée par mouvement interne de grande amplitude, c'est-à-dire en considérant l'ion ArD_3^+ comme une toupie asymétrique faiblement allongée. Les valeurs numériques des constantes de rotation utilisées dans ce calcul sont celles du tableau II-2 ;

- en considérant un élargissement par pression de la raie estimé expérimentalement à 30 MHz/Torr. L'élargissement dû à l'effet Doppler à la température de 100 K, est voisin de 0,2 MHz et a été négligé. L'absorption relative du signal pour l'ion HN_2^+ est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-2}$ avec une concentration de l'ordre de 10^{11} cm^{-3} à 100 K, le moment dipolaire de cet ion valant 3,4 D (HAESE et WOODS 1979).

Le rapport des intensités S des signaux observés dans les deux cas est :

$$\frac{S(ArD_3^+)}{S(HN_2^+)} \cong \frac{1}{100}$$

pour une pression totale $P = 22$ mTorr, un moment dipolaire $\mu = 8D$ et une longueur de cellule de 80 cm. On en déduit :

$$[ArD_3^+] \cong 3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}.$$

d) Constante d'équilibre

L'hypothèse que la concentration estimée ci-dessus résulte d'un équilibre chimique à l'intérieur de la cellule suivant l'équation :



est à rejeter. En effet, il est possible de déterminer la constante $K(T)$ de cet équilibre théorique entre ArD_3^+ et ses constituants Ar et D_3^+ tous trois considérés comme des gaz parfaits. On obtient (BOOM et VAN der ELSKEN 1982, MANDL 1971) :

$$K(T) = \frac{[\text{ArD}_3^+]}{[\text{Ar}] [\text{D}_3^+]} = \frac{h^3}{(2\pi k T m_c)^{3/2}} \cdot \exp\left(\frac{D_0}{kT}\right) \cdot \frac{Z^{\text{rot}}(\text{ArD}_3^+) \cdot Z^{\text{vib}}(\text{ArD}_3^+)}{Z^{\text{rot}}(\text{D}_3^+) \cdot Z^{\text{vib}}(\text{D}_3^+)}$$

expression dans laquelle :

- D_0 est l'énergie de liaison du complexe qui a été estimé à 8 kcal/mole
- m_c est la masse réduite $m(\text{Ar}) \cdot m(\text{D}_3^+) / m(\text{Ar}) + m(\text{D}_3^+)$ du complexe
- $Z^{\text{rot}}(\text{ArD}_3^+)$ et $Z^{\text{vib}}(\text{ArD}_3^+)$ sont respectivement les fonctions de partition rotationnelle et vibrationnelle du complexe ArD_3^+ (de même pour D_3^+).

Le facteur $\exp(D_0/kT)$ provient du choix de l'origine des énergies au niveau fondamental des constituants Ar et D_3^+ isolés et au repos.

A la température de 100 K, les fonctions de partition vibrationnelles de ArD_3^+ et D_3^+ sont voisines de 1.

Dans l'expression
$$Z^{\text{rot}} = \sum_{J,K} g_{JK} \cdot (2J+1) \cdot \exp\left(-\frac{E_{JK}}{kT}\right)$$

de la fonction de partition rotationnelle de ArD_3^+ , la sommation sur les nombres quantiques J et K doit être limitée par la condition $E_{JK} < D_0$ où E_{JK} représente l'énergie de rotation. Les poids statistiques g_{JK} des niveaux sont donnés dans les tableaux D1 et D2 de l'annexe D, respectivement pour ArD_3^+ et D_3^+ .

On obtient $K = 7,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$ à $T = 100 \text{ K}$. Pour une pression partielle de 14 m Torr d'argon et à la température de 100 K (soit une concentration d'argon de $1,35 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), on obtiendrait :

$$\frac{[\text{ArD}_3^+]}{[\text{D}_3^+]} \cong 10^{10}$$

indiquant que l'équilibre envisagé est totalement déplacé dans le sens de la formation de ArD_3^+ et donc de la disparition complète de l'ion D_3^+ . La concentration en ions D_3^+ ne peut malheureusement pas être estimée directement

par la même méthode que précédemment, cet ion n'ayant pas de moment dipolaire permanent et donc pas de spectre rotationnel. On peut seulement émettre l'hypothèse que, dans des conditions physiques semblables de pression totale et de température dans la cellule, les taux de formation en ion D_3^+ dans un mélange Ar/ D_2 et en ion H_2D^+ dans un mélange Ar/ H_2/D_2 sont voisins.

Le coefficient d'absorption maximum de la transition 1,1,0-1,1,1 ($\nu = 372\,421,34$ MHz) de l'ion H_2D^+ est (BOGEY et al. 1984a) :

$$\alpha_{\max} = 0,9 \cdot x \quad (\text{en cm}^{-1})$$

(x est la fraction molaire de l'ion H_2D^+ à la température $T = 100$ K, et à la pression totale P).

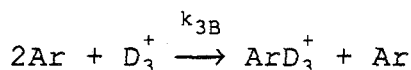
Le signal observé est environ 2 fois plus intense qu'avec le complexe ArD_3^+ et l'on obtient :

$$[H_2D^+] \cong 2,3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$$

Ce résultat montre que la concentration $[D_3^+]$ n'est certainement pas négligeable et qu'en conséquence l'hypothèse d'un équilibre chimique totalement déplacé est à rejeter.

e) *Estimation de la constante de vitesse de formation de l'ion ArD_3^+*

Une estimation de la constante de vitesse k_{3B} de la réaction de formation, supposée à trois corps, de l'ion ArD_3^+



peut être faite en considérant un état stationnaire dans lequel la concentration en ion ArD_3^+ dans la cellule vérifie l'équation :

$$\frac{d[ArD_3^+]}{dt} = k_{3B} [Ar]^2 [D_3^+] - \alpha_e [ArD_3^+] [e^-] - \frac{[ArD_3^+]}{\tau} = 0$$

Dans cette relation, le deuxième terme correspond à la recombinaison ($ArD_3^+ + e^-$) avec les électrons.

Le troisième terme correspond à la diffusion ambipolaire vers les parois du tube, phénomène pour lequel les ions ArD_3^+ ont une durée de vie τ .

Il convient d'ajouter une relation exprimant la neutralité électrique dans la zone de lumière négative de la cellule, c'est-à-dire :

$$[e^-] = [D_3^+] + [ArD_3^+]$$

Le coefficient de recombinaison α_e est typiquement voisin de $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (WATSON, 1976).

En adoptant une durée de vie moyenne de $100 \mu\text{s}$ pour la diffusion vers les parois (MENTZANI, 1964), on obtient :

$$k_{3B} \cong 8 \cdot 10^{-29} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}, \text{ pour } T = 100 \text{ K.}$$

Une estimation de la constante k_{3B} à la température $T = 300 \text{ K}$ avait été donnée par FEHSENFELD et al. (1967) pour ArH_3^+ soit $k_{3B} \cong 10^{-31} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$.

Notre estimation de la constante k_{3B} est tout à fait comparable à celle obtenue pour le complexe H_5^+ à la même température ($11 \cdot 10^{-29} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$, HIRAOKA 1975) ce qui paraît raisonnable compte-tenu des polarisabilités voisines de Ar et H_2 (POSHUSTA et AGRAWAL 1973).

2 - Complexes ArH_2D^+ et ArD_2H^+

Seule l'observation des spectres des isotopomères du type ArX_2Y^+ ($\text{X}, \text{Y} = \text{H}, \text{D}$) permettrait de lever l'indétermination qui subsiste entre les structures I et II déterminées à partir des spectres de ArX_3^+ . Bien que plus difficiles à observer en raison du facteur de dilution, plusieurs spectres ont pu être détectés.

a) Résultats expérimentaux

Les différents isotopomères ArX_2Y^+ ont été produits dans des conditions similaires à celles utilisées pour la production des ions ArX_3^+ en effectuant une décharge haute tension ($\cong 1600 \text{ V}$) avec un faible courant ($\cong 4 \text{ mA}$) dans un mélange gazeux d'argon ($P \cong 14 \text{ m Torr}$), de deutérium et d'hydrogène ($P_{\text{total}} \cong 22 \text{ m Torr}$). La figure 12 présente un enregistrement typique obtenu dans ces conditions. Il s'agit d'une transition de la forme asymétrique du complexe ArH_2D^+ présentant un dédoublement par effet tunnel de l'ordre de $5,5 \text{ MHz}$.

Le tableau II-6 donne les fréquences mesurées des transitions pour les trois isotopomères suivants :

- sy- ArD_2H^+

-asy- ArH_2D^+ et asy- ArD_2H^+

Les transitions ont été identifiées en tenant compte des intensités relatives des composantes, conformément aux résultats du chapitre I (Tableau I-24).

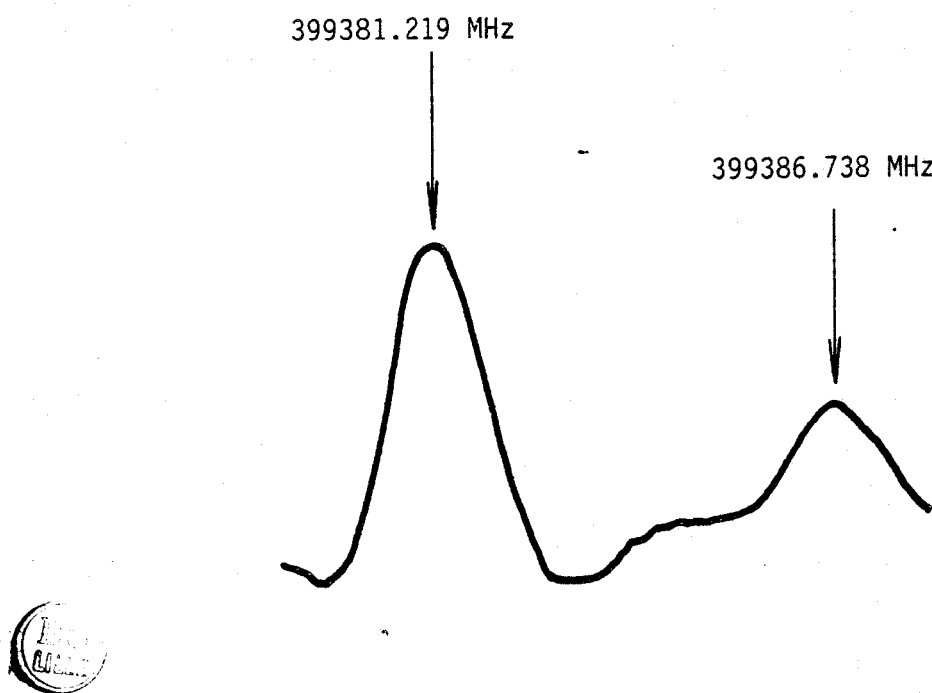


Figure 12 : Transition rotationnelle $9,0,9 \leftarrow 8,0,8$ du complexe $\text{asy-ArH}_2\text{D}^+$

Tableau II-6 : Fréquences mesurées
pour les complexes ArH_2D^+ et ArD_2H^+

Transition $J'', K''_a, K''_c \leftarrow J', K'_a, K'_c$	ν_{obs} (en MHz)	Type
sy-ArD_2H^+		
11,1,10 $\leftarrow$ 10,1,9	390819.354 (40)	
11,0,11 $\leftarrow$ 10,0,10	388315.542 (40)	
11,2,9 $\leftarrow$ 10,2,8	387532.455 (50)	
11,2,10 $\leftarrow$ 10,2,9	387483.356 (50)	
11,1,11 $\leftarrow$ 10,1,10	385456.911 (50)	
10,1,9 $\leftarrow$ 9,1,8	355423.084 (40)	
10,0,10 $\leftarrow$ 9,0,9	353150.225 (40)	
10,2,8 $\leftarrow$ 9,2,7	352423.370 (80)	
10,2,9 $\leftarrow$ 9,2,8	352386.680 (80)	
10,1,10 $\leftarrow$ 9,1,9	350542.261 (30)	
asy-ArH_2D^+		
9,1,8 $\leftarrow$ 8,1,7	401563.213 (60)	+ $\leftarrow$ -
	401559.034 (50)	- $\leftarrow$ +
9,0,9 $\leftarrow$ 8,0,8	399386.738 (60)	- $\leftarrow$ +
	399381.219 (50)	+ $\leftarrow$ -
9,1,9 $\leftarrow$ 8,1,8	396713.845 (50)	+ $\leftarrow$ -
	396701.431 (60)	- $\leftarrow$ +
8,1,7 $\leftarrow$ 7,1,6	357094.682 (60)	- $\leftarrow$ +
	357091.045 (50)	+ $\leftarrow$ -
8,0,8 $\leftarrow$ 7,0,7	355160.392 (60)	+ $\leftarrow$ -
	355155.413 (50)	- $\leftarrow$ +
8,1,8 $\leftarrow$ 7,1,7	352778.036 (50)	- $\leftarrow$ +
	352767.007 (60)	+ $\leftarrow$ -
asy-ArD_2H^+		
10,1,9 $\leftarrow$ 9,1,8	400696.867 (50)	- $\leftarrow$ +
10,0,10 $\leftarrow$ 9,0,9	398744.971 (50)	+ $\leftarrow$ -
	398743.485 (60)	- $\leftarrow$ +
10,1,10 $\leftarrow$ 9,1,9	396289.794 (60)	- $\leftarrow$ +
	396287.425 (50)	+ $\leftarrow$ -
9,1,8 $\leftarrow$ 8,1,7	360813.303 (50)	+ $\leftarrow$ -
9,0,9 $\leftarrow$ 8,0,8	359055.906 (50)	- $\leftarrow$ +
	359054.580 (80)	+ $\leftarrow$ -
9,1,9 $\leftarrow$ 8,1,8	356839.794 (70)	+ $\leftarrow$ -
	356837.696 (50)	- $\leftarrow$ +

Seule la recherche du spectre de l'isotopomère $\text{sy-ArH}_2\text{D}^+$ est restée infructueuse. Cet échec peut s'expliquer par la conjonction d'un facteur de dilution dans la décharge important et d'un poids statistique défavorable. On constate en effet (Tableaux I-17, I-22 et I-24) que la transition $K = 0$ de $\text{sy-ArH}_2\text{D}^+$ a la même intensité que la moins intense des deux composantes de la transition correspondante de $\text{asy-ArH}_2\text{D}^+$, déjà observée à la limite de sensibilité du spectromètre.

Le tableau II-7 donne les écarts en fréquence des composantes des doublets observés pour les isotopomères $\text{asy-ArH}_2\text{D}^+$ et $\text{asy-ArD}_2\text{H}^+$ ainsi que les rapports d'intensité de ces composantes.

Tableau II-7 : Ecart de fréquence et rapport d'intensité des composantes des doublets des complexes $\text{asy-ArH}_2\text{D}^+$ et $\text{asy-ArD}_2\text{H}^+$

Transition J'', K'' _a , K'' _c ← J', K' _a , K' _c	Δν ⁽¹⁾ (en MHz)	I(- ← +)/I(+ ← -)	
		obs.	calc.
ArH ₂ D ⁺			
9,1,8 ← 8,1,7	-4.179	3 (0,5)	3
9,0,9 ← 8,0,8	5.519	0.3 (0,1)	1:3
9,1,9 ← 8,1,8	-12.414	0.3 (0,1)	1:3
8,1,7 ← 7,1,6	3.637	0.3 (0,1)	1:3
8,0,8 ← 7,0,7	-4.979	2.5(0,5)	3
8,1,8 ← 7,1,7	11.029	2.5(0,5)	3
ArD ₂ H ⁺			
10,1,9 ← 9,1,8	non observé	-	2
10,0,10 ← 9,0,9	-1.486	0.5 (0,1)	1:2
10,1,10 ← 9,1,9	2.369	0.5 (0,1)	1:2
9,1,8 ← 8,1,7	non observé	-	1:2
9,0,9 ← 8,0,8	1.326	2 (0,5)	2
9,1,9 ← 8,1,8	-2.098	2 (0,5)	2

(1) $\Delta\nu = \nu(- \leftarrow +) - \nu(+ \leftarrow -)$

b) Structure du complexe ArH_3^+

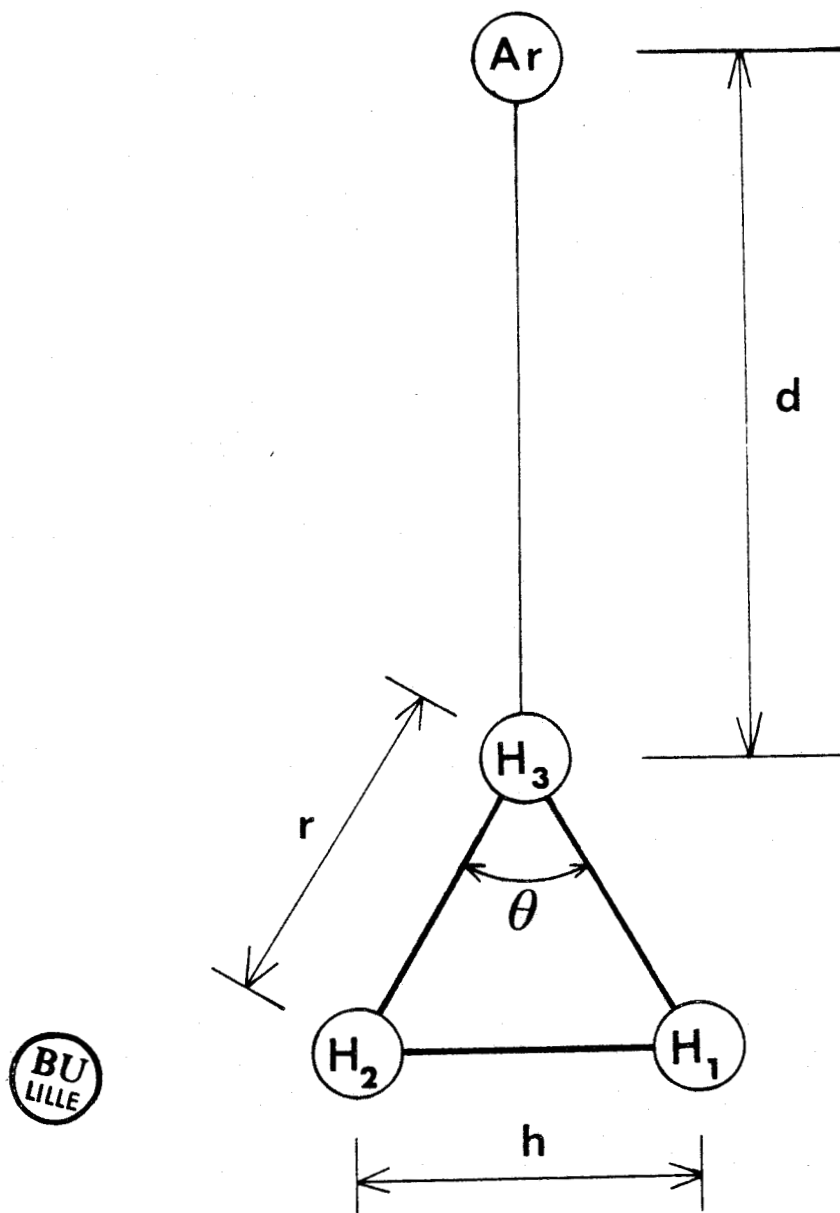
Afin de déterminer laquelle des structures I et II permet de rendre compte de l'ensemble des spectres observés, nous avons calculé les spectres de ArX_2Y^+ avec les valeurs numériques des longueurs de liaison déduites du spectre de ArX_3^+ . En utilisant la structure I, on calcule les fréquences des transitions des différentes

formes ArX_2Y^+ avec une précision d'environ 2.10^{-3} . Au contraire, en utilisant la structure II, il est impossible de rendre compte de l'ensemble de ces spectres, même en ajustant la distance séparant l'atome d'argon du centre du triangle X_3^+ .

La structure d'équilibre (I) de ces complexes (l'atome d'argon voisin de l'un des sommets du triangle) est donc analogue à celle de HeH_3^+ et H_2H_3^+ .

La distance séparant l'atome d'Argon du centre du triangle (2,384 Å) est analogue à celle calculée pour HeH_3^+ , (2,66 Å), (RAYNOR et HERSCHBACH 1983), bien que les énergies de liaison de ces deux complexes soient très différentes : 8 kcal/mole pour ArH_3^+ et 1 kcal/mole pour HeH_3^+ (DYKSTRA 1983).

Elle est intermédiaire entre la longueur de la liaison dans une molécule liée telle que ArH^+ (1,288 Å) (BOWMAN et al. 1983) et la longueur de la liaison dans une molécule de Van der Waals telle que Ar-HCl (4,006 Å) (NOVICK et al. 1973). Les calculs ab initio (SIMANDIRAS et al. 1987) montrent également que la structure (I) est bien le minimum de la surface de potentiel. La valeur qu'ils obtiennent pour la distance Ar-H de l'atome d'argon au plus proche atome d'hydrogène est de 1,809 Å alors que notre valeur expérimentale est de 1,878 Å. Il faut noter que cette valeur a été obtenue en supposant le triangle X_3^+ équilatéral ce qui n'est certainement pas le cas. Lorsque les données expérimentales relatives à chaque forme isotopique seront suffisantes pour déterminer correctement les constantes rotationnelles de chaque espèce, elles permettront avec l'aide de la relation du centre de masse d'obtenir une structure par substitution de la molécule que l'on pourra alors comparer avec la structure ab initio de SIMANDIRAS et al. (1987). Pour l'instant ces données restent trop fragmentaires. Dans ces conditions, la meilleure structure déterminable est celle présentée sur la figure 13 où elle est comparée aux résultats des calculs ab initio. C'est cette structure qui sera utilisée ultérieurement pour interpréter les dédoublements observés expérimentalement. Les bons résultats obtenus constituent en fait une indication supplémentaire de la validité de cette structure.



	notre travail	calculs ab initio ^(a)
d (Å)	1,878	1,8096
r (Å)	0,876	0,9342
h (Å)	0,876	0,8202
θ	60° (fixé)	52°,08

(a) SIMANDIRAS et al. (1987).

Figure 13 : Structure moléculaire du complexe ArH_3^+

CHAPITRE III

ETUDE DU MOUVEMENT INTERNE

INTRODUCTION

Nous avons vu au chapitre II qu'un hamiltonien de Watson permet de déterminer un jeu de constantes de rotation et de distorsion centrifuge pour le complexe ArD_3^+ considéré comme un rotateur rigide, dans la mesure où les écarts de fréquence entre les composantes des transitions rotationnelles sont inférieures à 1 MHz. Pour le complexe ArH_3^+ , les écarts peuvent atteindre 50 MHz, et il n'est plus possible de négliger le mouvement interne de grande amplitude de l'ion H_3^+ .

Le problème principal posé par la rotation interne est le traitement du couplage entre les moments cinétiques de rotation interne et de rotation d'ensemble de la molécule : il a été tout d'abord étudié pour des molécules comportant une toupie interne symétrique supposée rigide (groupe méthyl- CH_3) liée à un cadre également rigide, asymétrique ou non ($-\text{CHO}$, $-\text{SiH}_2\text{D}$, $-\text{OH}\dots$). Il existe dans ce cas quatre degrés de liberté : trois pour la rotation d'ensemble de la molécule et un, l'angle α de rotation interne, pour le mouvement relatif des deux groupes d'atomes constituant la molécule. Dans le cas de la toupie interne $-\text{CH}_3$ rigide, les paramètres de structure de la molécule sont indépendants de α et le couplage est traité aisément par la théorie des perturbations (LIN et SWALEN 1959, HERSCHBACH 1959), soit par la méthode PAM (méthode des axes principaux), soit par la méthode IAM (méthode des axes internes). La théorie du couplage rotation-rotation interne dans le cas d'une toupie interne asymétrique (tel $-\text{CH}_2\text{D}$) a été développée par QUADE et LIN (1963) et de nombreux autres auteurs (MEAKIN et al. 1969, HIROTA 1970).

Parallèlement, une théorie de l'interaction vibration-rotation interne a été établie par KIRTMAN (1962) dans le cas d'une toupie interne symétrique (CH_3SiF_3) et par QUADE (1966) et KNOPP et QUADE (1968) dans le cas d'une toupie interne asymétrique (CH_2DCOH).

Le traitement théorique a ensuite été amélioré en utilisant des modèles non rigides dans lesquels il n'existe toujours qu'un seul degré de liberté interne (α) mais où les paramètres de structure de la molécule dépendent de cet angle. Ce modèle introduit par BAUDER et GUNTARD (1976), pour l'interprétation du spectre de l'acétaldéhyde, a été récemment étendu au cas de l'acide acétique, permettant d'analyser le spectre millimétrique correspondant au premier état excité de torsion (VAN EIJCK et VAN DUIJNEVELDT 1983) puis celui de ses isotopomères partiellement deutérés (VAN EIJCK et VAN ZOEREN 1985).

Enfin, une méthode IAM généralisée a été mise au point par HOUGEN (1985) en utilisant le modèle du dimère $(\text{H}_2\text{O})_2$ dans lequel il existe plusieurs mouvements de grande amplitude possibles.

Enfin, une méthode IAM généralisée a été mise au point par HOUGEN (1985) en utilisant le modèle du dimère $(H_2O)_2$ dans lequel il existe plusieurs mouvements de grande amplitude possibles.

La rotation interne d'un triangle H_3^+ a été très récemment abordée dans le cas de l'acétylène protoné $C_2H_3^+$, d'une part par la méthode des axes principaux (PAM) (HOUGEN 1987) d'autre part en utilisant un hamiltonien de torsion semi-rigide (ESCRIDANO et BUNKER 1987) particulièrement adapté aux molécules présentant des mouvements de vibration de grande amplitude et dans lequel certaines longueurs de liaison sont fonctions d'un paramètre de torsion (BUNKER et LANDSBERG 1977).

En ce qui concerne $C_2H_3^+$, seul un spectre infra-rouge très partiellement identifié est disponible (OKA 1988) et la confrontation entre calcul et expérience est difficile. ArH_3^+ constitue un cas beaucoup plus favorable pour tester la validité des différents modèles théoriques, dans la mesure où le spectre millimétrique est parfaitement identifié.

Dans ce chapitre, nous décrirons tout d'abord l'hamiltonien utilisé : cet hamiltonien a été tout d'abord développé par PICKETT (1972) pour prendre en compte les mouvements de vibration de grande amplitude d'une molécule polyatomique. Il a été adapté par B.P. VAN EIJCK (VAN EIJCK 1980, VAN EIJCK et VAN DUIJNEVELDT 1983).

Dans le cas du complexe ArX_3^+ et en supposant le triangle X_3^+ rigide et équilatéral, nous déterminerons approximativement la barrière de potentiel séparant les configurations d'équilibre de ce complexe, en utilisant la méthode PAM. L'interprétation quantitative du spectre sera ensuite entreprise dans le formalisme IAM. Différents modèles seront utilisés et confrontés aux résultats expérimentaux ; l'ensemble des résultats est présenté et discuté dans un article inclus dans le texte.

A - FORME DE L'HAMILTONIEN

L'énergie cinétique classique d'une molécule constituée de n atomes de masses respectives m_i , par rapport à un repère fixe de l'espace, peut être écrite sous la forme :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i \vec{R}_i \cdot \dot{\vec{R}}_i$$

où $\vec{R}_i$ est le vecteur repérant la position de l'atome ponctuel i dans ce repère.

Le vecteur-vitesse de l'atome i a pour expression :

$$\vec{R}_i = \vec{V}_G + \vec{V}_i + \vec{\omega} \wedge \vec{r}_i$$

où $\vec{V}_G$ est la vitesse du centre de masse G de la molécule,

$\vec{V}_i$ la vitesse, par rapport à un repère R d'origine G lié à la molécule, de l'atome i, au cours de son mouvement interne de grande amplitude,

$\vec{\omega}$ le vecteur-rotation instantanée du repère R par rapport au repère fixe de l'espace et $\vec{r}_i$ tel que :

$$\vec{r}_i = \vec{R}_i - \vec{OG}$$

En supposant qu'il n'existe qu'un seul degré de liberté interne pour la molécule, la rotation interne repérée par l'angle α , à l'exclusion de toute vibration des noyaux, nous avons :

$$\vec{V}_i = \left(\frac{d\vec{r}_i}{dt} \right)_R = \left(\frac{d\vec{r}_i}{d\alpha} \right)_R \cdot \dot{\alpha}$$

Compte-tenu de la définition du centre de masse G $\left(\sum_i m_i \vec{r}_i = \vec{0} \right)$ et en posant $\sum_i m_i = M$, l'énergie cinétique totale de la molécule devient :

$$T = \frac{1}{2} M V_G^2 + \frac{1}{2} \sum_{g,g'} I_{gg'} \omega_g \omega_{g'} + \frac{1}{2} \dot{\alpha}^2 Y + \dot{\alpha} \sum_g \omega_g X_g$$

expression dans laquelle les coefficients $I_{gg'}$ sont les composantes du tenseur d'inertie instantané de la molécule, les indices g et g' repérant les composantes suivant les axes liés à la molécule. Les composantes X_g sont celles du vecteur :

$$\vec{X} = \sum_i m_i \vec{r}_i \wedge \left(\frac{d\vec{r}_i}{d\alpha} \right)_R$$

et Y est le scalaire :

$$Y = \sum_i m_i \left(\frac{\vec{dr}_i}{d\alpha} \right)_R^2$$

Les composantes du moment cinétique total $\vec{P}$ sont :

$$P_g = \frac{\partial T}{\partial \omega_g} = \sum_{g'} I_{gg'} \omega_{g'} + \dot{\alpha} X_g$$

Le moment cinétique conjugué de α est défini par :

$$p_\alpha = \frac{\partial T}{\partial \dot{\alpha}} = \sum_g \omega_g X_g + \dot{\alpha} Y$$

L'énergie cinétique de translation d'ensemble de la molécule peut être omise dans l'expression de T puisque ce mouvement de translation est complètement séparé des mouvements de rotation d'ensemble et de rotation interne de la molécule.

T peut être écrit plus simplement sous la forme matricielle :

$$T = \frac{1}{2} \tilde{\omega} I \omega + \frac{1}{2} \dot{\alpha} Y \dot{\alpha} + \tilde{\omega} X \dot{\alpha}$$

où ω et X sont les matrices-colonnes constituées respectivement par les composantes ω_g et X_g des vecteurs $\vec{\omega}$ et $\vec{X}$.

Les moments cinétiques peuvent de même être écrits :

$$P = I \omega + X \dot{\alpha}$$

$$p_\alpha = \tilde{\omega} X + Y \dot{\alpha}$$

En posant :

$$\rho = I^{-1} \cdot X$$

$$\text{et } G^{-1} = Y - \tilde{X} I^{-1} X$$

(ρ est une matrice-colonne 3 x 1, d'éléments ρ_g)

L'énergie cinétique a alors la forme :

$$T = \frac{1}{2} [\tilde{P} I^{-1} P + P_{\alpha} G P_{\alpha} + \tilde{P} \rho G \tilde{\rho} P - \tilde{P} \rho G P_{\alpha} - P_{\alpha} G \tilde{\rho} P]$$

En posant : $P = \tilde{\rho} P$ soit $P = \sum_g \rho_g P_g$

on obtient alors :

$$T = \frac{1}{2} [\tilde{P} I^{-1} P + (\widetilde{P_{\alpha} - P}) \cdot G \cdot (P_{\alpha} - P)]$$

La transformation du hamiltonien classique en hamiltonien quantique conduit à poser :

$$R = \frac{h}{8\pi^2} I^{-1}$$

$$F = \frac{h}{8\pi^2} G$$

(Les éléments $R_{gg'}$ de R , et F sont exprimés en unité de fréquence).

On obtient finalement :

$$H = \sum_{g, g'} R_{gg'}(\alpha) P_g P_{g'} + [P_{\alpha} - P(\alpha)] F(\alpha) [P_{\alpha} - P(\alpha)] + V(\alpha) + W(\alpha) \quad (III-1)$$

expression dans laquelle :

$$V(\alpha) = \sum_n \frac{V_n}{2} (1 - \cos n \alpha)$$

est le potentiel habituellement utilisé en théorie de la rotation interne (LIN et SWALEN 1959) pour une molécule comportant n configurations équivalentes

$$W(\alpha) = F Z^2 + \frac{\partial}{\partial \alpha} (FZ)$$

avec $Z = -\frac{1}{4} \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln (F \cdot |R|)$, est un pseudo-potentiel provenant du passage de la mécanique classique à la mécanique quantique (VAN EIJCK et VAN DUIJNEVELDT 1983).

B - MODELE SEMI-RIGIDE

Dans ce paragraphe, nous nous plaçons dans l'hypothèse où le triangle X_3^+ ou X_2Y^+ est équilatéral et indéformable durant la rotation interne.

1 - Complexe ArX_3^+

En utilisant le système d'axes $x y z$ lié à la molécule dans la représentation de type I^r ($x \leftrightarrow b, y \leftrightarrow c, z \leftrightarrow a$), nous obtenons les résultats suivants :

$$I_{xx} = \mu R^2 + m r^2/2$$

$$I_{yy} = \mu R^2 + m r^2$$

$$I_{zz} = m r^2/2$$

$$I_{xy} = I_{xz} = I_{yz} = 0$$

expressions dans lesquelles :

- . r est la distance X-X
- . R est la distance séparant l'atome d'argon du centre du triangle X_3^+
- . m est la masse d'un atome X
- . μ est la masse réduite, $\mu = 3m \cdot m(Ar) / 3m + m(Ar)$

D'autre part :

$$Y = m r^2$$

$$X_x = 0, X_y = m r^2, X_z = 0$$

$$\rho_x = 0, \rho_y = m r^2 / I_{yy} = I_t / I_{yy}, \rho_z = 0$$

$$F = \frac{h}{8\pi^2 I_t \left(1 - \frac{I_t}{I_{yy}} \right)}$$

en posant $I_t = m r^2$, moment d'inertie de la toupie X_3^+ par rapport à son axe de symétrie C_3 . Toutes les grandeurs $I, Y, \vec{X}, \vec{\rho}$ et F sont, dans l'hypothèse précédente, indépendantes de α . Par ailleurs, les axes choisis sont les axes principaux d'inertie.

L'hamiltonien est alors simplement :

$$H = H_R + F (p_\alpha - P)^2 + V(\alpha) \quad (\text{III-2})$$

où $P = p_y \cdot P_y$; $H_R = A P_z^2 + B P_x^2 + C P_y^2$ est l'hamiltonien de rotation d'une toupie asymétrique rigide. Le potentiel peut alors être pris sous la forme :

$$V(\alpha) = \frac{V_3}{2} (1 - \cos 3\alpha) .$$

a) Méthode PAM

Dans une première étape, la méthode PAM a été utilisée pour obtenir, à partir des données expérimentales, une estimation de la hauteur de la barrière de potentiel, V_3 , ainsi que l'ordre de grandeur des perturbations apportées par la rotation interne aux constantes de rotation et de distorsion centrifuge.

Chaque niveau de torsion v associé à l'hamiltonien de torsion :

$$H_T = F p_\alpha^2 + V(\alpha) \quad (\text{III-3})$$

est séparé en deux sous-niveaux : l'un non dégénéré A ($\sigma = 0$) et l'autre doublement dégénéré E ($\sigma = \pm 1$) (LIN et SWALEN 1959). Dans la méthode dite des axes principaux (PAM), un hamiltonien de rotation effectif est obtenu pour chaque état de torsion (v, σ) sous la forme (STELMAN 1964, VAN EIJCK et al. 1981)

$$H_{v\sigma} = H_R + F \sum_n W_{v\sigma}^{(n)} P^n + \frac{1}{2} W_{v\sigma}^{(d)} \cdot [[P, H_R], P] \quad (\text{III-4})$$

Les coefficients de perturbation sans dimension $W_{v\sigma}^{(n)}$ et $W_{v\sigma}^{(d)}$ ne dépendent que du rapport V_3/F et diffèrent en grandeur et en signe pour les sous-niveaux A et E d'un même niveau de torsion v . Les hamiltoniens H_{vA} et H_{vE} conduisent à des spectres de rotation différents et la barrière de potentiel V_3 peut être estimée en comparant ces spectres. Le terme d'ordre 0, $FW_{v\sigma}^{(0)}$, est l'énergie de torsion pure, solution du hamiltonien de torsion (eq. III-3), indépendante des nombres quantiques de rotation pure : il n'affecte donc pas directement le spectre de rotation. Les termes d'ordre n impair ne sont différents de zéro que pour les sous-niveaux E : en utilisant une base qui diagonalise H_R , tous les termes d'ordre n impair sont non-diagonaux et peuvent être négligés en première approximation.

i) Estimation de la barrière de potentiel

Le terme de perturbation d'ordre 2 a la forme $FW_{v\sigma}^{(2)} \rho_y^2 P_y^2$ et va permettre d'estimer V_3 . Il peut être combiné avec le terme CP_y^2 de H_R pour donner une constante de rotation effective :

$$C_{v\sigma} = C + FW_{v\sigma}^{(2)} \rho_y^2$$

La différence entre les constantes de rotation effectives pour les sous-niveaux A et E est donc :

$$C_{vA} - C_{vE} = F\rho_y^2 \cdot (W_{vA}^{(2)} - W_{vE}^{(2)})$$

ou

$$C_{vA} - C_{vE} = - \frac{3\pi^2}{4} F\rho_y^2 \cdot \omega_1 \quad (\text{III-5})$$

exprimée en fonction du paramètre ω_1 dont les valeurs sont données (HERSCHBACH 1959) en fonction du paramètre $s = 4V_3/9F$. Il est à noter que dans l'état fondamental de torsion ($v = 0$), le paramètre ω_1 est toujours négatif si bien que :

$$C_{OA} - C_{OE} > 0 .$$

Pour une toupie asymétrique faiblement allongée, les fréquences des transitions rotationnelles $J'', K''_a, K''_c \leftarrow J', K'_a, K'_c$ de type μ_a sont approximativement (en ne tenant pas compte de la distorsion centrifuge) (GORDY et al. 1984) :

$$.v_0 = (B+C) (J+1) , \text{ lorsque } K'_a = 0$$

$$.v_1 = (B+C \pm C-B/2) (J+1) , \text{ lorsque } K'_a = 1 \text{ (signe (+) lorsque } K'_c = J \text{ et signe (-) lorsque } K'_c = J-1).$$

Il résulte que les écarts entre les composantes A et E d'une même transition sont dans l'état fondamental de torsion :

$$\cdot (v_0)_A - (v_0)_E = (C_{OA} - C_{OE})(J+1), \text{ lorsque } K'_a = 0 \quad (\text{III-6})$$

$$\cdot (v_1)_A - (v_1)_E = 3/2 (C_{OA} - C_{OE})(J+1), \text{ lorsque } K'_a = 1, K'_c = J \quad (\text{III-7})$$

$$\cdot (v_1)_A - (v_1)_E = 1/2 (C_{OA} - C_{OE})(J+1), \text{ lorsque } K'_a = 1, K'_c = J-1 \quad (\text{III-8})$$

et, à cet ordre d'approximation, sont proportionnels à $(J+1)$.

Les résultats expérimentaux sont donnés dans les tableaux (III-1) et (III-2).

Tableau III-1 : Ecart de fréquence entre les composantes des transitions rotationnelles de type $K'_a = 0$ du complexe ArD_3^+

Transition $J'', K''_a, K''_c \leftarrow J', K'_a, K'_c$	$\left(\frac{(v_0)_A - (v_0)_E}{(J+1)} \right)$ (kHz)
11,0,11 $\leftarrow$ 10,0,10	64
12,0,12 $\leftarrow$ 11,0,11	67



Tableau III-2 : Ecart de fréquence entre les composantes des transitions rotationnelles de type $K'_a = 1$ du complexe ArH_3^+

Transition $J'', K''_a, K''_c \leftarrow J', K'_a, K'_c$	$\left(\frac{(v_1)_A - (v_1)_E}{(J+1)} \right)$ (MHz)
3,1,2 $\leftarrow$ 2,1,1	-1,72
3,1,3 $\leftarrow$ 2,1,2	+5,59
6,1,5 $\leftarrow$ 5,1,4	-1,68
6,1,6 $\leftarrow$ 5,1,5	+5,54

Grâce aux constantes de rotation (tableau III-3) calculées à l'aide de la structure déterminée au chapitre II, les écarts de fréquence $v_A - v_E$ sont bien reproduits à l'aide d'une barrière de potentiel $V_3 = 1680 \text{ cm}^{-1}$ pour ArD_3^+ (tableau III-4). Dans le cas de ArH_3^+ , ce modèle extrêmement simplifié ne permet pas de rendre compte des écarts $v_A - v_E$ négatifs (transitions de type $K'_a = 1, K'_c = J-1$), mais donne, lorsque les écarts $v_A - v_E$ sont positifs (transitions de type $K'_a = 1, K'_c = J$), une barrière de potentiel de 1650 cm^{-1} , très voisine de celle de ArD_3^+ .

Tableau III-3 : Constantes de rotation et de rotation-interne des complexes ArH_3^+ et ArD_3^+ calculées à l'aide de la structure expérimentale

	ArH_3^+	ArD_3^+
A (GHz)	1310	654
B (MHz)	30887	16514
C (MHz)	30174	16107
F (GHz)	685,1	343,9
ρ_y	0,04612	0,04917

Tableau III-4 : Barrière de potentiel V_3 des complexes ArH_3^+ et ArD_3^+

	ArH_3^+	ArD_3^+
ω_1	$-8,5 \cdot 10^{-4}$	-10^{-5}
$s = 4V_3/9F$	$\cong 32$	$\cong 65$
$V_3 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	1650	1680



ii) Autres termes de perturbation

Le calcul des fréquences de vibration de ArD_3^+ , qui sera décrit au chapitre IV, fait intervenir les constantes de rotation et de distorsion centrifuge. Il est donc essentiel d'estimer l'ordre de grandeur des perturbations apportées par la rotation interne à ces paramètres. Cette estimation peut être effectuée en utilisant les relations présentées précédemment.

Terme de perturbation d'ordre $n = 4$

Ils ont la forme $\text{FW}_{\text{v}\sigma}^{(4)} \rho_y^4 P_y^4$ identique à celle d'une correction de distorsion centrifuge pour une toupie asymétrique (4ème puissance d'un moment cinétique), bien qu'étant de nature totalement différente. On peut alors introduire des "pseudo-coefficients" de distorsion sous la forme (GORDY et al. 1984) :

$$\begin{aligned}
 D_J &= -\frac{3}{8} \rho_y^4 F W_{v\sigma}^{(4)} \\
 D_{JK} &= -2D_J \\
 D_K &= -D_J - D_{JK} \\
 \delta_J &= \frac{1}{4} \rho_y^4 F W_{v\sigma}^{(4)} \\
 R_5 &= \frac{1}{2} \delta_J \\
 R_6 &= \frac{1}{2} D_J + \frac{1}{4} \rho_y^4 F W_{v\sigma}^{(4)}
 \end{aligned}$$

Pour une barrière de potentiel $V_3 = 1650 \text{ cm}^{-1}$ et dans l'état fondamental de torsion, les coefficients $\rho_y^4 F W_{v\sigma}^{(4)}$ sont égaux à $-0,04 \text{ kHz}$ pour les sous-niveaux A et $+0,02 \text{ kHz}$ pour les sous-niveaux E du complexe ArD_3^+ .

Ces coefficients ont une valeur numérique suffisamment faible pour être négligées. Il n'est donc pas nécessaire de corriger par la rotation interne les constantes de distorsion centrifuge introduites au chapitre II dans le hamiltonien de Watson.

Terme de perturbation $W_{v\sigma}^{(d)}$

Il a la forme :

$$\frac{1}{2} W_{v\sigma}^{(d)} [\rho_y p_y, H_R], \rho_y p_y = W_{v\sigma}^{(d)} \cdot \rho_y^2 (A-B) (p_x^2 - p_z^2)$$

et peut être combiné aux termes constituant H_R pour donner des constantes de rotation effectives :

$$\begin{aligned}
 A_{v\sigma} &= A - W_{v\sigma}^{(d)} \rho_y^2 (A-B) \\
 B_{v\sigma} &= B + W_{v\sigma}^{(d)} \rho_y^2 (A-B)
 \end{aligned}$$

Dans l'état fondamental de torsion de ArD_3^+ , on obtient pour $V_3 = 1650 \text{ cm}^{-1}$:

$$\begin{aligned}
 W_{OA}^{(d)} \rho_y^2 (A-B) &\equiv W_{OE}^{(d)} \rho_y^2 (A-B) \equiv 45 \text{ MHz} \\
 B_{OE} - B_{OA} &= A_{OA} - A_{OE} = 8 \text{ kHz}
 \end{aligned}$$

Ces écarts $BOE - BOA = AOA - AOE$ dus au terme correctif $W_{\sigma\sigma}^{(d)}$ sont environ 8 fois plus faible que l'écart $COA - COE$ dû au terme de perturbation $W_{\sigma\sigma}^{(2)}$. Ils peuvent être négligés comme cela a été fait dans les équations III-6, III-7 et III-8.

b) Méthode I.A.M.

L'interprétation quantitative des données expérimentales dans le cadre du modèle choisi nécessite la mise en oeuvre d'un programme de calcul numérique. Un tel programme a été mis au point par VAN EIJCK et al. (1981) en utilisant la méthode IAM et les calculs ont été effectués à l'Université d'Utrecht. On trouvera au paragraphe D de ce chapitre une présentation des résultats obtenus et une discussion plus complète. On peut dès à présent noter que les écarts $v_A - v_E$ sont reproduits de façon tout à fait satisfaisante dans le cas de ArD_3^+ avec une barrière de potentiel $V_3 = 1600 \text{ cm}^{-1}$. De même plusieurs fréquences de transition ont pu être calculées correctement dans le cas de ArH_3^+ . Par contre, comme avec la méthode PAM, il est impossible de rendre compte des écarts $v_A - v_E$ négatifs observés pour les transitions correspondant à $K'_c = J-1$. Il est donc clair, comme on pouvait s'y attendre, que cette difficulté n'est pas liée à l'utilisation d'une méthode PAM rudimentaire, mais que c'est le modèle semi-rigide en lui-même qui est insuffisant. Cette hypothèse est confirmée par les résultats des calculs ab initio (SIMANDIRAS et al. 1987) qui montrent que la géométrie du triangle H_3^+ ainsi que la distance de son centre de masse à l'atome d'argon sont très différentes dans les structures I et II (figure 13). Un modèle plus sophistiqué doit donc être considéré et il sera présenté dans le paragraphe C.

2 - Complexes ArX_2Y^+

Dans le cas des complexes ArX_2Y^+ , toutes les grandeurs précédemment définies : $I, Y, \vec{X}, \vec{\rho}$ et F sont des fonctions de l'angle de rotation interne α et les axes choisis pour les complexes ArX_3^+ ne sont évidemment plus des axes principaux d'inertie. $F(\alpha)$ et $\rho(\alpha)$ peuvent être rendus constants par un choix correct du système d'axes liés à la molécule (VAN EIJCK et VAN DUIJNEVELDT 1983, VAN EIJCK et VAN ZOEREN 1985). Les composantes de Fourier des fonctions $R_{gg'}(\alpha)$ sont choisies sous la forme :

$$R_{gg}(\alpha) = R_{gg}^{(0)} + \sum_n R_{gg}^{(n)} (1 - \cos n \alpha)$$

$$R_{gg'}(\alpha) = R_{gg'}^{(n)} \cdot \sin n \alpha$$

Les valeurs propres de $R(\alpha)$ sont les constantes de rotation instantanées de la molécule. Dans l'expression de l'énergie potentielle $V(\alpha)$, il est nécessaire d'introduire des termes supplémentaires V_n , en plus du terme V_3 , qui demeure prépondérant (VAN EIJCK et VAN ZOEREN 1985, MEAKIN et al. 1969) : en effet, un potentiel réduit au seul terme V_3 conduirait à un mélange des niveaux d'énergie des formes sy et asy, qui n'est pas observé. L'hamiltonien peut être écrit :

$$H = H_R + H_T$$

où $H_R = \sum_{gg'} R_{gg'}(\alpha) P_g P_{g'}$ est l'hamiltonien de rotation et H_T est l'hamiltonien de torsion effectif.

En choisissant $\vec{\rho}$ orienté suivant l'axe z lié à la molécule (représentation III'), l'hamiltonien effectif de torsion devient (eq. III-1) :

$$H_T = \left[i \frac{d}{d\alpha} + \rho K \right] F(\alpha) \left[i \frac{d}{d\alpha} + \rho K \right] + V(\alpha)$$

en négligeant le pseudo-potentiel $W(\alpha)$.

H_T peut être diagonalisé dans une base de fonctions $\exp(ik\alpha)$ et pour chaque valeur de K, on calcule les solutions de :

$$H_T \phi_{Kv}(\alpha) = E_{Kv} \phi_{Kv}(\alpha)$$

Les fonctions propres $\phi_{Kv} \cdot \psi_{JKM}$ de l'hamiltonien H complet sont ensuite symétrisées :

$$\chi_{JKMv}^{\pm} = 2^{-1/2} \left[\phi_{Kv} \cdot \psi_{JKM} \pm (-1)^{K+J} \cdot \phi_{Kv}^* \cdot \psi_{J, -K, M} \right]$$

et l'on a (VAN EIJCK et VAN ZOEREN 1985) :

$$H \chi_{JKMv}^{\pm} = (E_{Kv} + H_R) \chi_{JKMv}^{\pm}$$

Les représentations Γ du groupe $C_{2v}(M)$ de symétrie moléculaire du complexe engendrées par les fonctions $\chi_{JKMv}^{\pm}$ sont déterminées par les transformations d'une part des fonctions d'onde de torsion (chap. I, § D3) et d'autre part des fonctions

propres de rotation ψ_{JKM} (BUNKER 1979) sous l'action des opérations de symétrie du groupe $C_{2v}(M)$. Les résultats sont donnés dans le tableau III-6.

Tableau III-6 : Représentations du groupe $C_{2v}(M)$ engendrées
par les fonctions $\chi_{JKMv}^{\pm}$

K	signe $\pm$ de $\chi_{JKMv}^{\pm}$	Γ
pair	+	A_1
pair	-	B_2
impair	+	B_1
impair	-	A_2



Le signe $\pm$ de $\chi_{JKMv}^{\pm}$ représente le caractère +1 ou -1 des représentations irréductibles du groupe $C_{2v}(M)$ pour l'opération de symétrie (12)* qui change le signe ($\alpha \rightarrow -\alpha$) de l'angle de torsion. La représentation Γ est indépendante de J en raison de l'introduction de facteur $(-1)^J$ dans $\chi_{JKMv}^{\pm}$, et conduit à la règle de sélection unique $+$ $\leftrightarrow$ $-$ (voir §D4b, chap. I).

Pour le calcul des fréquences des transitions, V_3 a été pris égal à 1600 cm^{-1} , comme pour ArD_3^+ , V_1 arbitrairement fixé à zéro et V_2 ajusté pour reproduire au mieux les écarts de fréquence entre les doublets des complexes $\text{asy-ArX}_2\text{Y}^+$. L'ordre de grandeur de ces écarts est alors reproduit mais on obtient, comme pour ArH_3^+ , des écarts de fréquence $\nu(- \leftarrow +) - \nu(+ \leftarrow -)$ pour les transitions $K'_c = J-1$ de $\text{asy-ArH}_2\text{D}^+$ de signe contraire aux écarts expérimentaux. Ces résultats seront discutés de façon plus détaillée dans le paragraphe D.

C - MODELE FLEXIBLE

Afin de rendre mieux compte des écarts de fréquence $\nu_A - \nu_E$ et $\nu(- \leftarrow +) - \nu(+ \leftarrow -)$ entre les composantes des doublets observés et en particulier afin de les reproduire avec un signe correct dans le cas des transitions $K'_c = J-1$ de ArH_3^+ et $\text{asy-ArH}_2\text{D}^+$, un modèle flexible a été utilisé. Les calculs ab initio de SIMANDIRAS et al. (1987) donnent les valeurs numériques des paramètres géométriques du complexe ArX_3^+ pour des valeurs de l'angle α de torsion multiples de 60° : les coordonnées des atomes H (ou D) et Ar du complexe ArH_3^+ (ou ArD_3^+) par rapport à

un repère lié au centre du triangle H_3^+ (ou D_3^+) ont été, en conséquence, écrites sous la forme :

$$x_k = -R_k \sin \left(\alpha + \frac{2k\pi}{3} \right)$$

$$y_k = R_k \cos \left(\alpha + \frac{2k\pi}{3} \right)$$

$$\text{avec } R_k = \sum_{n=0}^3 P_n \cos n \left(\alpha + \frac{2k\pi}{3} \right)$$

pour les trois atomes H (ou D) ($k = 1,2,3$) et

$$y_{Ar} = Q_0 + Q_3 \cos 3\alpha$$

pour l'atome d'argon (le complexe conserve sa structure plane au cours de la rotation interne).

Les paramètres P_n et Q_n ont été déterminés à partir des données numériques de SIMANDIRAS et al. (1987).

Des termes de distorsion centrifuge peuvent être ajoutés à l'hamiltonien mais avec des constantes de distorsion indépendantes de α . D'une part, les signes des écarts $v_A - v_E$ sont maintenant tous corrects dans le cas de ArH_3^+ et ArD_3^+ mais la barrière de potentiel V_3 est considérablement abaissée (1040 cm^{-1} pour ArH_3^+ et 1010 cm^{-1} pour ArD_3^+). D'autre part la correspondance entre les fréquences calculées et observées est nettement meilleure qu'avec le modèle semi-rigide. Les résultats sont présentés au paragraphe D.

Un calcul identique mené avec ArH_2D^+ ne donne pas de résultats aussi probants : les signes corrects des écarts $v(- \leftarrow +) - v(+ \leftarrow -)$ peuvent être obtenus en ajustant les paramètres P_n et Q_n mais cette méthode est trop arbitraire compte-tenu du peu de données expérimentales dont nous disposons actuellement.

D - Article à paraître dans "Journal of Chemical Physics" : Etude de l'effet tunnel dans ArH_3^+ et ses isotopomères à partir de l'analyse de leurs spectres de rotation

Résumé :

Les spectres millimétrique et submillimétrique de différents isotopomères deutérés du complexe ArH_3^+ ont été étudiés. Les complexes ioniques ont été produits dans la zone de leur négative étendue par un champ magnétique d'une cellule à décharge contenant un mélange $Ar/H_2/D_2$. La plupart des transitions rotationnelles observées sont dédoublées par effet tunnel et les poids statistiques de spin, de même que les rapports d'intensité des composantes ont été déterminés par des considérations de symétrie. Les dédoublements ont été

interprétés en termes de mouvement interne du triangle H_3^+ . Dans une première étape, le modèle usuel de la toupie interne rigide et du cadre rigide a été utilisé pour reproduire l'ordre de grandeur des écarts de fréquence entre composantes. Dans une seconde étape, un modèle plus élaboré, qui tient compte de la déformation de la toupie interne et du cadre, conduit à un meilleur calcul des écarts de fréquence entre composantes dans le cas de ArH_3^+ et ArD_3^+ .

TUNNELING MOTION IN ArH^+_3 AND ISOTOPOMERS
FROM THE ANALYSIS OF THEIR ROTATIONAL SPECTRA

M. BOGEY, H. BOLVIN, C. DEMUYNCK, J.L. DESTOMBES

Université de Lille I

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, associé au C.N.R.S.

59655 VILLENEUVE D'ASCQ Cedex - FRANCE

and B.P. VAN EIJCK

Department of Structural Chemistry

University of Utrecht

Padualaan 8

3584 CH UTRECHT, the Netherlands

Number of pages : 12

Number of tables : 15

Number of figures : 1

ABSTRACT

The millimeter and submillimeter wave spectra of different H/D isotopomers of ArH_3^+ were investigated. The ionic clusters were produced inside a negative glow extended by a magnetic field, in $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{D}_2$ mixtures. Most of the observed rotational lines were split by internal motion and spin statistical weights as well as intensity ratios for the components were determined from symmetry considerations. The splittings were interpreted in terms of internal motion of the H_3^+ triangle. In a first step, the usual rigid top-rigid frame model was used to reproduce the order of magnitude of the splittings. In a second step, a more refined model, which accounts for the flexibility of the top and the frame, led to a better calculation of the observed splittings in ArH_3^+ and ArD_3^+ .

INTRODUCTION

Cluster ions play an important role in many fields of physics and chemistry, such as ionosphere, atmosphere, flames ... They can also be viewed as useful tools for investigating the potential energy surface between an ion and a neutral. Direct information on this surface near its minimum can be derived from an accurate knowledge of the geometrical structure of the ionic complex. As the molecular bond between an ion and a neutral is intermediate in strength between a true chemical bond and the weak Van der Waals interaction bonding neutral species, ionic clusters are far from being rigid molecules and a complete description of molecular dynamics must take into account both potential energy surface and possible tunneling motions. These fundamental data can in principle be deduced from high resolution spectroscopy but, up to recently, this technique was restricted to neutral clusters [1].

In a previous paper [2], we reported the first detection of an ionic cluster, ArH_3^+ , by high resolution submillimeter wave spectroscopy. From a preliminary analysis of the ArH_3^+ and ArD_3^+ forms, we showed that this complex was planar, with the Ar atom lying on a symmetry axis of the H_3^+ equilateral triangle. The work presented in this paper extends the measurements to other H/D isotopomers. It gives a more precise determination of the molecular structure as well as a detailed analysis of the tunneling motion, and proposes a semi-quantitative interpretation of the observed splittings in terms of internal rotation of the H_3^+ triangle.

I - SYMMETRY PROPERTIES

The structure described in ref. [2] will be used in the following to derive the symmetry properties and the spin statistical weights of the energy levels for both ArX_3^+ and ArX_2Y^+ isotopomers (X, Y = H or D).

1 - ArX_3^+ complexes

The molecular symmetry group (MS group) of the ArX_3^+ complex contains all possible permutations and permutation-inversions of the three identical nuclei X. This group is isomorphic with the $\mathcal{D}_{3h}$ group [3a]. The appropriate

MS group for the non-tunneling complex, i.e. neglecting the internal motion, is isomorphic with the C_{2v} point group [3b]. The reverse correlation table from C_{2v} to D_{3h} (table I) shows that each of the rovibronic states classified according to the irreducible representations A_1, A_2, B_1, B_2 of the C_{2v} group can be split at most into two sublevels by tunneling between the three equivalent forms : a non degenerate level (A species) and a doubly degenerate level (E species). Table II gives the nuclear spin statistical weights of the rovibronic states of ArH_3^+ and ArD_3^+ which have the symmetry Γ_{rve} in the D_{3h} group.

Rotational transitions, assigned as $J'', K_a'', K_c'' \leftarrow J', K_a', K_c'$, are of μ_a -type ($\Delta k_a = 0, \Delta k_c = \pm 1$) and the dipole moment μ_ξ along a space fixed ξ axis is of A_1'' species in the D_{3h} group. Using these results and the symmetry species of the rotational level in the C_{2v} group for a slightly asymmetric prolate top [3c], we obtain the classification and the predicted intensity ratio of the components of a line assigned as A and E (table III) : A stands for a transition between levels of A_1' and A_1'' species or A_2' and A_2'' species, and E stands for a transition between levels of E' and E'' species in the D_{3h} group.

2 - ArX_2Y^+ complexes

The ArX_2Y^+ complexes have three distinct nuclear labeled forms, called respectively sy and asy species, where sy denotes the rotamer with a 2-fold rotation axis and asy the two other rotamers. Fig.1 shows a few possible forms for $ArHD_2^+$. In the next section, we will show that structure I rather than structure II has the lowest energy but this is irrelevant for the symmetry properties.

The MS group of the sy or asy species is isomorphic with the C_{2v} group : it contains the permutation and the permutation-inversion of the two identical nuclei X. The MS groups for the non-tunneling sy and asy complexes are respectively isomorphic with the point groups C_{2v} and C_s .

The rovibronic states of the sy-rotamer are classified according to the irreducible representations of the C_{2v} group. Therefore the rotational spectrum of the sy-rotamer is that of a rigid asymmetric top (table IV) with a dipole moment of A_2 species in the C_{2v} group (μ_a -type). The reverse correlation

table from C_s to C_{2v} (table V) shows that each of the rovibronic states of the asy-rotamers, classified according to the irreducible representations A' and A'' of the C_s group [3d], can be split into two non degenerate sublevels by tunneling between the two equivalent asy forms.

All the lines are then split into doublets assigned as $- \leftrightarrow +$ and $+ \leftrightarrow -$. According to Van Eijck and Van Zoeren [4], the two substates of a rotational level can be classified as being $+$ or $-$: the wave functions

$$\chi_{J,K,M,v}^{\pm} = 2^{-1/2} \left[\phi_{K,v} \cdot \psi_{J,K,M} \pm (-1)^{J+K} \cdot \phi_{K,v}^* \cdot \psi_{J,-K,M} \right]$$

are linear combinations of the basis functions $\phi_{K,v} \cdot \psi_{J,K,M}$ of the full hamiltonian. Their classification in the MS group of the tunneling asy form is given in table VI. The simple selection rule $+\leftrightarrow -$ always applies. Using the nuclear spin statistical weights of the rovibronic states of ArH_2D^+ and ArD_2H^+ in the C_{2v} group presented in table VII, it is possible to predict the intensity ratios of the two components of a rotational line. They are given in table VIII.

II - EXPERIMENTAL AND RESULTS

The millimeter and submillimeter wave spectrometers have been described elsewhere [5,6]. The ions were observed in the negative glow of a D.C. discharge, extended by an axial magnetic field [7,8]. The different isotopomers were produced by discharging a mixture of Ar ($P \approx 14$ mTorr) and H_2 and/or D_2 (total pressure of about 22 mTorr). The discharge conditions are typical of a negative glow discharge, i.e. high voltage and low current : H.V. = 1600 V ; I = 4 mA ; B optimum = 180 G.

From the previous section, 6 asymmetric-rotor like spectra were expected for the 4 different isotopomers : each of ArH_3^+ and ArD_3^+ gives rise to doublets and each of ArH_2D^+ and ArD_2H^+ gives rise to both singulets and doublets corresponding to sy and asy forms, respectively. Among these spectra, five have been observed and attributed to the different isotopomers in view of their chemical behaviour (mainly the H_2/D_2 pressure ratio), and of the

relative intensities of the doublet components. All the experimental results are summarized in table XI and XIII, with the identification of the doublet components.

The observation of the ArX_2Y^+ spectra permitted to discriminate between the two molecular structures proposed in ref. [2], which could not be distinguished in view of the ArX_3^+ rotational constants only. Indeed, using structure I of ref. [2] (a planar molecule with Ar near a vertex of the H_3^+ triangle, see fig.1), it was possible to predict the line positions for the ArX_2Y^+ forms within $2 \cdot 10^{-3}$. On the contrary, using the structure II (Ar opposite to a vertex), it was not possible to account for the observed spectra, even by adjusting the Ar- H_3^+ distance.

Using the structure I, which reproduces at best all the experimental results now available, a search for the missing spectrum of $\text{sy-ArH}_2\text{D}^+$ was undertaken, but without success. However, in view of the spin statistics (table VII and VIII) the $K = 0$ line of $\text{sy-ArH}_2\text{D}^+$ was predicted to be weaker than those of $\text{asy-ArH}_2\text{D}^+$. Given this unfavourable statistical weight and the factor of dilution of this molecular form in the discharge, it is not surprising that this spectrum was not observed.

As seen in table XI, ArD_3^+ is the most favourable case to determine a set of molecular constants, because the amount of available data is the largest and the splitting due to internal motion is relatively small. Neglecting this splitting, a standard asymmetric top analysis was first applied. The molecular constants are in very good agreement with the results presented in ref. [2] and obtained with a more restricted set of experimental data, and in particular the centrifugal distortion constant Δ_J keeps the same value. This value ($\Delta_J = 0.156 \text{ MHz}$) was used to derive an estimate of the stretching frequency and of the dissociation energy, in the pseudo-diatomic approximation. This model, which involved only motion along the dissociation coordinate of the complex led to a vibrational frequency $\omega_\sigma = 352 \text{ cm}^{-1}$ and an harmonic force constant $k_\sigma = 38.1 \text{ Nm}^{-1}$. This value of ω_σ is in very good agreement with recent ab initio calculations by SIMANDIRAS et al [9] ($\omega_3 = 337 \text{ cm}^{-1}$). The corresponding value for ArH_3^+ is found to be 37.6 Nm^{-1} . k_σ is related to the potential function and for such a complex involving a non polar ion and an

atom, it is reasonable to use a 12-4 Lennard Jones potential, which takes into account only the r^{-4} charge-induced dipole interaction and a r^{-12} repulsive energy. In these conditions, the dissociation energy is given by :

$$D = \frac{k_{\sigma} \cdot r^2}{48}$$

which gives : $D \approx 6,6 \text{ kcal/mol} \approx 2300 \text{ cm}^{-1}$.

This rough estimate is of the same order of magnitude as the result of ab initio calculations (8.2 kcal/mole) [9] and compares also with the bond energy in strongly bound Van der Waals molecules like HCN-HF [1]. If a r^{-8} repulsive energy is chosen [10], it leads to :

$$D = \frac{k_{\sigma} \cdot r^2}{32}$$

which gives. $D \approx 9.9 \text{ kcal/mol} \approx 3400 \text{ cm}^{-1}$, in better agreement with ab initio calculations [9].

III - INTERNAL MOTION ANALYSIS AND DISCUSSION

The hamiltonian used here is derived from the vibration-rotation hamiltonian given by Pickett [11] for the case of large amplitude vibrational motions. In our modified form, all vibrational modes are neglected and the only degree of freedom taken into account is the internal rotation (of angle α) of the X_3^+ (or X_2Y^+) triangle around an axis perpendicular to the plane of the molecule. This hamiltonian can be written as [14] :

$$H = \sum_{g,g'} R_{gg'}(\alpha) \cdot P_g P_{g'} + \left[p_{\alpha} - P(\alpha) \right] F(\alpha) \left[p_{\alpha} - P(\alpha) \right] + V(\alpha) + W(\alpha)$$

where :

. $g, g' = x, y, z$. The z axis is chosen perpendicular to the plane of the complex.

. the $R_{gg'}(\alpha)$ parameters are related to the elements of the inverse instantaneous inertial moment matrix.

- . P_g is a component of the angular momentum operator
- . P_α is the momentum conjugate to α
- . $P(\alpha) = \rho(\alpha) \cdot P_z$, where $\rho(\alpha)$ can be interpreted as the interaction parameter between internal and overall rotation.
- . $V(\alpha) = \frac{1}{2} \sum_n V_n (1 - \cos n \alpha)$ is the usual potential for internal rotation
- . $W(\alpha)$ is a small term stemming from a pseudo-potential [11]

1 - Semi-rigid model

In the model chosen in the first step, the internal rotor is a rigid equilateral triangle rotating around an axis which is fixed with respect to the Ar atom.

a) ArX_3^+ complexes

In this case, R_{gg} , F and ρ do not depend on the rotation angle α , and the hamiltonian reduces to the usual rigid frame-rigid top hamiltonian. An IAM-based computer program [12] was used. Since few transition frequencies and even less splittings were available, not all relevant molecular parameters could be obtained. Fortunately, the internal rotation splittings are essentially independent of the rotational constants and centrifugal distortion parameters. The molecular parameters calculated from the model proposed in ref. [2] (see also table XV) are given in table IX. The rotational constants B and C as well as the centrifugal distortion constant Δ_J were adjusted to the observed frequencies, and several values for the rotational barrier V_3 were examined for the best correspondence between observed and calculated splittings. The results are given in table IX, table X and table XI.

For ArD_3^+ , the splittings are well reproduced by a barrier height of about 1600 cm^{-1} . The correspondence between observed and calculated frequencies can be improved considerably by adjusting more centrifugal distortion parameters, but we do not report the results as they are unstable and no physical significance can be attributed to centrifugal constants other than Δ_J .

For ArH_3^+ , no way was found to reproduce the two splittings with negative ($\nu_A - \nu_E$). In fact, more sophisticated calculations performed independently by ESCRIBANO and BUNKER [13] do not give significantly better splittings than our simple model. This failure should remind us that the model used is really too crude, since the molecule is a very floppy one and it is probably not permitted to consider the internal rotation as independent from the other low-frequency vibrational modes which are present [9].

b) ArX_2Y^+ complexes

To account for the observed splittings in $\text{asy-ArH}_2\text{D}^+$ and $\text{asy-ArD}_2\text{H}^+$, we assumed the same semi-rigid model. The calculations were considerably more complex, as discussed in an earlier paper [4]. All parameters are functions of α , but $F(\alpha)$ and $\rho(\alpha)$ can be made constant by a judicious definition of the axes system. After choosing the axes for $\alpha = 0$ as shown in fig.1, they were determined by a numerical procedure for other values of α [14]. Then the Fourier components of the functions $R_{gg}(\alpha)$ were calculated. The eigenvalues of $R(\alpha)$ are the instantaneous rotational constants of the molecule, and the Fourier components are defined by :

$$R_{gg}(\alpha) = R_{gg}^{(0)} + \sum_n R_{gg}^{(n)} (1 - \cos n\alpha)$$

$$R_{xy}(\alpha) = \sum_n R_{xy}^{(n)} \sin n\alpha$$

They are reported in table XII up to the threefold components.

To calculate the transition frequencies we also need the Fourier components of the potential energy $V(\alpha)$. The main term will be threefold ; we assumed $V_3 = 1600 \text{ cm}^{-1}$ from the results on ArD_3^+ . However, a purely threefold barrier would lead to considerable mixing between sy and asy energy levels, which is not observed. Some energy difference between these forms must be present, and one would like to determine at least the barrier parameters V_1 and V_2 . The splittings of the transitions of the asy forms are essentially determined by the barrier between these forms, i.e. $V(180^\circ) - V(120^\circ)$. Lacking sufficient data, we arbitrarily set $V_1 = 0$ and adjusted V_2 to reproduce the order of magnitude of the asy doublet splittings. The transition frequencies were calculated as described in ref.[4]. Basis functions $\exp(ik\alpha)$ were used

with k ranging from -18 to +18, and a Van Vleck transformation was applied to reduce the influence of neglected matrix elements up to the second excited state. A small number of parameters (table XII) was adjusted by the least squares method to improve the correspondence between observed and calculated frequencies. These are compared in table XIII. Again the differences can be reduced by refining more parameters. However, with the relatively small number of observations we feel that the results are more convincing when as few parameters as possible are adjusted.

Moreover, even within the framework of the rigid model the frequencies are not exact : a trial calculation, where the matrix elements connecting the ground state with the first excited torsional state were included directly in the hamiltonian matrix rather than reduced in order of magnitude by the Van Vleck transformation, indicated deviations up to 200 MHz in the transition frequencies. However, the splittings (table XIV) were unaffected. As in the case of ArH_3^+ , the splittings with $K_{-1} = J-1$ in ArH_2D^+ come out with the wrong sign. We conclude that the order of magnitude of all splittings is reproduced by the molecular model, but that there is room for improvement.

2 - Flexible model

The results of ab initio calculations [9] indicate that the form of the H_3^+ triangle as well as the distance of its center of gravity to the Ar atom are considerably different for structures I and II. Tentatively we tried to calculate the internal rotation splittings from this flexible model.

a) ArX_3^+ complexes

The data in ref. [9] allow various ways to describe the geometrical parameters as functions of α , since only the values at multiples of $\alpha = 60^\circ$ are known. We assumed the simple formulas :

$$R_k = \sum_{n=0}^3 P_n \cos n\left(\alpha + \frac{2k\pi}{3}\right)$$

$$x_k = - R_k \sin(\alpha + \frac{2k\pi}{3})$$

$$y_k = R_k \cos(\alpha + \frac{2k\pi}{3})$$



for the three hydrogen atoms ($k = 1, 2, 3$) and

$$y_{Ar} = Q_0 + Q_3 \cos 3\alpha$$

for the argon atom (the origin of the axes system differs from fig.1 . It was chosen for computational convenience and has no physical significance).

The parameters P_n and Q_n (table XV) were calculated from the data in table 2 of ref.[9], and used to compute the internal rotation parameters as previously described [14]. Centrifugal distortion terms can be added, with effective parameters that are independent of α .

There are two essential differences with the semi-rigid model. First, the large value of Q_3 (corresponding to movement of the H_3^+ triangle with respect to the Ar atom) causes an enormous decrease in F , which lowers the derived barrier height to about 1040 cm^{-1} for ArH_3^+ and 1010 cm^{-1} for ArD_3^+ (table IX). Second, the occurrence of considerable $R_{gg}^{(3)}$ terms affects the relative splittings of the transitions, and all signs are now correct (table X). Moreover, the overall correspondence between observed and calculated frequencies improved enormously with the same set of adjustable parameters (table XI).

b) ArX_2Y^+ complexes

A similar calculation for ArH_2D^+ was not so successful. The splittings are sensitive to parameter changes that are smaller than the differences between the semi-rigid model and the flexible model. The correct signs of the splittings can be obtained by adjusting the P_n and Q_n values, but this procedure is too arbitrary in view of the very limited number of experimental data (table XIV).

CONCLUSION

In conclusion, the flexible model is certainly an improvement with respect to the semi-rigid model, and the ab initio barrier height [9] is 1400 cm^{-1} , which fits nicely between the values deduced from the two different models (about 1000 cm^{-1} versus 1700 cm^{-1}). Nevertheless, this model is not good enough to predict all observed doublet splittings quantitatively (it should be noted that it is still a one-vibration model, although all geometrical parameters depend on the torsional variable). The possibility of out-of-plane internal motion should be also considered, in view of the results of the ab initio calculations [9], where the barrier height to out-of-plane tunneling is of the same order of magnitude as that to in-plane tunneling (about 2000 cm^{-1} compared to 1400 cm^{-1}).

ACKNOWLEDGMENT

The authors want to gratefully acknowledge the financial support of the Centre National de la Recherche Scientifique and of the Etablissement Public Régional Nord-Pas de Calais. The submillimeter wave BWO was lent by the Centre Commun de Mesures de l'Université de Lille Flandres-Artois and the Schottky barrier diodes have been provided by the DEMIRM (Observatoire de Paris-Meudon).

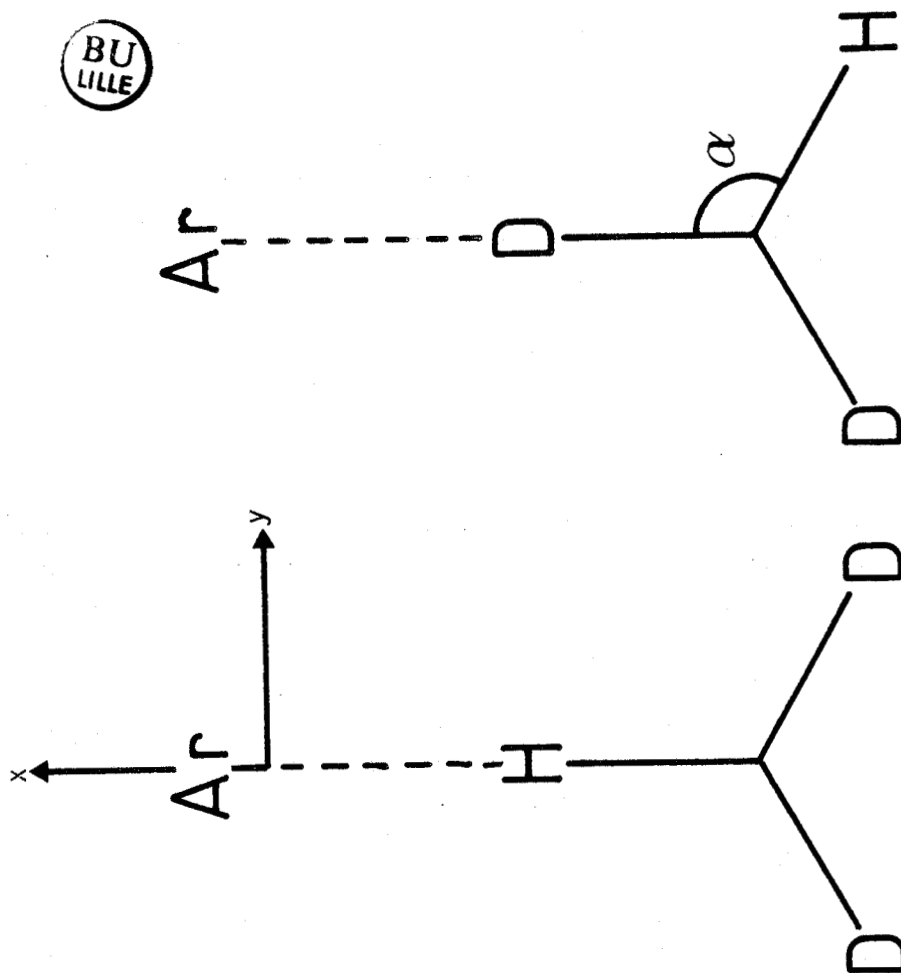
They are also very grateful to J. HOUGEN, F. PAUZAT and Y. ELLINGER for helpfull discussions.

REFERENCES

- [1] A.C. LEGON and D.J. MILLEN, Faraday Discuss.Chem.Soc. 73, 71 (1982)
- [2] M. BOGEY, H. BOLVIN, C. DEMUYNCK and J.L. DESTOMBES, Phys.Rev.Lett. 58, 988 (1987)
- [3] P.R. BUNKER, Molecular symmetry and spectroscopy (Academic Press, New-York, 1979) a)p.381, b)p.377, c)p.240, d)p.375
- [4] B.P. VAN EIJCK and E. VAN ZOEREN, J.Mol.Spectrosc., 111, 138 (1985)
- [5] M. BOGEY, C. DEMUYNCK and J.L. DESTOMBES, J.Chem.Phys. 84, 247 (1986)
- [6] M. BOGEY, C. DEMUYNCK, J.L. DESTOMBES and J.M. LAPAUW, J.Phys.E.Sci.Instrum., 19, 520 (1986)
- [7] F.C. DE LUCIA, E. HERBST, G.M. PLUMMER and G.A. BLAKE, J.Chem.Phys., 78, 2312 (1983)
- [8] J.L. DESTOMBES, C. DEMUYNCK and M. BOGEY, Phil.Trans.Roy.Soc.Ser.B, to be published.
- [9] E.D. SIMANDIRAS, J.F. GAW and N.C. HANDY, Chem.Phys.Lett., 141, 166 (1987)
- [10] R.W. GENTRY, in NATO ASI, Kinetics of ion-molecule reactions, P.AUSLOOS Ed. (Plenum Press N.Y, 1979),p.81
- [11] H.M. PICKETT, J.Chem.Phys., 56, 1715 (1972)
- [12] B.P. VAN EIJCK, J. VAN OPHEUSDEN, M.M.M. VAN SCHAIK and E. VAN ZOEREN, J.Mol.Spectrosc., 86, 465 (1981).
- [13] R. ESCRIBANO and P.R. BUNKER, Chem.Phys.Lett., 143, 439 (1988).
- [14] B.P. VAN EIJCK and F.B. VAN DUIJNEVELDT, J.Mol.Spectrosc., 102, 273 (1983)

FIGURE CAPTION

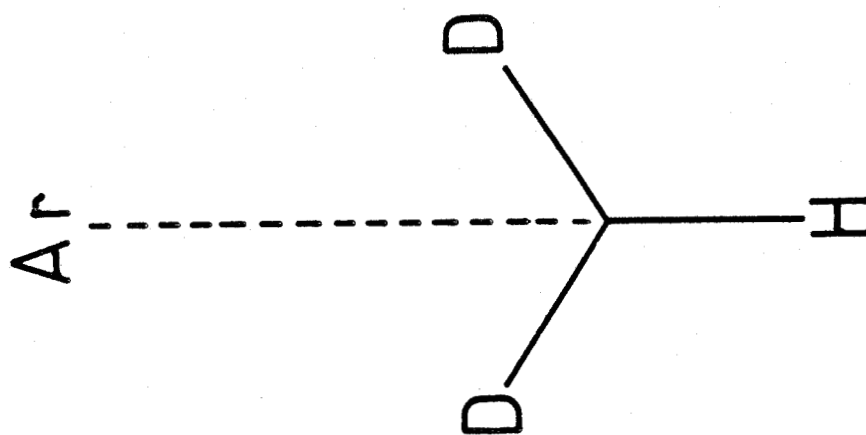
Figure 1 : Definition of sy and asy forms in relation to the internal rotation angle α , for ArHD_2^+ .



$\alpha = 0^\circ(\text{sy})$

$\alpha = 120^\circ(\text{asy})$

minima in potential energy : I



$\alpha = 180^\circ$

top of barrier : II

TABLE CAPTIONS

Table I : Reverse correlation table from C_{2V} to D_{3h}

Table II : Nuclear spin statistical weights of the rovibronic states of ArH_3^+ and ArD_3^+ in the D_{3h} group

Table III : Predicted intensity ratio $I(A)/I(E)$ of the two components (A,E) of a rotational line $J'', K''_a, K''_c \leftarrow J', K'_a, K'_c$ in ArH_3^+ and ArD_3^+

Table IV : Classification of the rotational transition $J'', K''_a, K''_c \leftarrow J', K'_a, K'_c$ in $sy-ArH_2D^+$ and $sy-ArD_2H^+$

Table V : Reverse correlation table from C_s to C_{2V}

Table VI : Representations of the C_{2V} group generated by the functions $\chi_{JKMv}^\pm$ for tunneling $asy-ArH_2D^+$ and $asy-ArD_2H^+$

Table VII : Nuclear spin statistical weights of the rovibronic states of ArH_2D^+ and ArD_2H^+ in the C_{2V} group

Table VIII : Predicted intensity ratio $I(- \leftarrow +)/I(+ \leftarrow -)$ of the two components $- \leftarrow +$ and $+ \leftarrow -$ of a rotational line $J'', K''_a, K''_c \leftarrow J', K'_a, K'_c$ in $asy-ArH_2D^+$ and $asy-ArD_2H^+$

Table IX : Molecular parameters in the semi-rigid and flexible models for internal rotation in ArX_3^+ complex

Table X : Splittings ($\nu_A - \nu_E$) in ArX_3^+ complexes

Table XI : Transition frequencies in ArX_3^+ complexes

Table XII : Molecular parameters for internal rotation in ArH_2D^+ and ArD_2H^+ complexes.

Table XIII : Transition frequencies in ArX_2Y^+ complexes

Table XIV : Splittings in ArX_2Y^+ complexes

Table XV : Molecular parameters in the semi-rigid and flexible models for ArX_3^+ complexes.

Table I

C_{2v}	A_1	A_2	B_1	B_2
D_{3h}	$A'_1 \oplus E'$	$A''_1 \oplus E''$	$A''_2 \oplus E''$	$A'_2 \oplus E'$

Table II

Γ_{rve}	Statistical weight	
	ArH_3^+	ArD_3^+
A'_1, A''_1	0	10
A'_2, A''_2	4	1
E', E''	2	8



Table III

K'_a	K'_c	Intensity ratio $I(A)/I(E)$	
		ArH_3^+	ArD_3^+
even	even or odd	0/2	10/8
odd	even or odd	4/2	1/8

Table IV

K'_a	K'_c	Symmetry species of the lower and upper levels
even	even or odd	$A_1 \leftrightarrow A_2$
odd	even or odd	$B_2 \leftrightarrow B_1$

Table V

C_s	A'	A''
C_{2v}	$A_1 \oplus B_2$	$A_2 \oplus B_1$

Table VI



$K^{(*)}$	sign	Representation
even	+	A_1
even	-	B_2
odd	+	B_1
odd	-	A_2

(*) $K = K_c$ since the z axis has been chosen perpendicular to the plane of the complex.

Table VII

Γ_{rve}	Statistical weight	
	ArH_2D^+	ArD_2H^+
A_1, A_2	3	12
B_1, B_2	9	6



Table VIII

K'_a	K'_c	Intensity ratio $I(- \leftarrow +)/I(+ \leftarrow -)$	
		ArH_2D^+	ArD_2H^+
even or odd	even	3/9	12/6
even or odd	odd	9/3	6/12

Table IX

parameter	ArH_3^+				ArD_3^+			
	semi-rigid model		flexible model		semi-rigid model		flexible model	
	model	adjusted	model	adjusted	model	adjusted	model	adjusted
V_3 (cm^{-1})		1730		1040		1600		1010
F (GHz)	685.1		475.8		343.9		243.0	
ρ	0.04612		0.04223		0.04917		0.04506	
$R_{xx}^{(3)}$ (MHz)	0		-3188		0		-1702	
$R_{yy}^{(3)}$ (MHz)	0		-76432		0		-38319	
$R_{zz}^{(3)}$ (MHz)	0		-3099		0		-1649	
$R_{xy}^{(3)}$ (MHz)	0		415		0		209	
A (GHz)	1310		1490		654		746	
B (MHz)	30887	30811(10)	31098	31411(1)	16514	16468(8)	16620	16697(1)
C (MHz)	30174	30155(10)	30463	30750(1)	16107	16103(8)	16258	16327(1)
Δ_J (MHz)		0.54(12)		0.545(11)		0.18(2)		0.159(2)
$\sigma^{(a)}$ (MHz)		80		7		144		13

(a) σ denotes one standard deviation

Table X

Transition $J'', K''_a, K''_c \leftarrow J', K'_a, K'_c$	Splitting ($\nu_A - \nu_E$) in MHz		
	obs.	calc.(a)	calc.(b)
ArD_3^+			
12,0,12 $\leftarrow$ 11,0,11	0.800	0.79	0.82
11,0,11 $\leftarrow$ 10,0,10	0.700	0.74	0.73
ArH_3^+			
6,1,5 $\leftarrow$ 5,1,4	-5.036	12.56	-2.66
6,1,6 $\leftarrow$ 5,1,5	49.861	49.82	49.33
3,1,2 $\leftarrow$ 2,1,1	-2.579	6.38	-1.67
3,1,3 $\leftarrow$ 2,1,2	25.166	25.75	24.20



(a) semi-rigid model

(b) flexible model

Table XI

Transition $J'', K''_a, K''_c \leftarrow J', K'_a, K'_c$	ν_{obs} in MHz	Type	$(\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}})^{(a)}$ in MHz	$(\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}})^{(b)}$ in MHz
ArD₃⁺				
12,1,11 $\leftarrow$ 11,1,10	392569.456(40)	E	82.94	4.02
12,0,12 $\leftarrow$ 11,0,11	390272.378(40)	A	186.68	15.00
	390271.576(40)	E	186.67	15.01
12,2,10 $\leftarrow$ 11,2,9	389441.402(40)	A	-245.61	-22.38
12,2,11 $\leftarrow$ 11,2,10	389395.436(40)	A	-236.97	-22.01
12,1,12 $\leftarrow$ 11,1,11	387595.942(40)	E	77.20	13.88
11,1,10 $\leftarrow$ 10,1,9	360019.410(40)	E	57.09	5.24
11,0,11 $\leftarrow$ 10,0,10	357915.916(50)	A	148.01	11.94
	357915.207(50)	E	148.05	11.97
11,2,9 $\leftarrow$ 10,2,8	357141.252(40)	A	-245.86	-21.95
11,2,10 $\leftarrow$ 10,2,9	357105.962(40)	A	-239.16	-21.62
11,1,11 $\leftarrow$ 10,1,10	355453.705(40)	E	45.32	7.81
8,1,7 $\leftarrow$ 7,1,6	262127.188(60)	E	6.55	5.78
8,0,8 $\leftarrow$ 7,0,7	260601.067(60)	A	64.97	4.41
8,1,8 $\leftarrow$ 7,1,7	258794.644(60)	E	-13.80	-4.06
6,1,5 $\leftarrow$ 5,1,4	196703.637(60)	E	-8.36	4.66
6,0,6 $\leftarrow$ 5,0,5	195560.542(60)	A	32.75	1.47
6,1,6 $\leftarrow$ 5,1,5	194199.844(60)	E	-27.93	-6.98
4,1,3 $\leftarrow$ 3,1,2	131187.204(60)	E	-12.00	3.17
4,0,4 $\leftarrow$ 3,0,3	130425.895(60)	A	14.17	0.06
4,1,4 $\leftarrow$ 3,1,3	129516.041(60)	E	-26.97	-6.51
ArH₃⁺				
6,1,5 $\leftarrow$ 5,1,4	368041.152(40)	E	-34.58	-3.64
	368036.116(40)	A	-52.17	-6.01
6,0,6 $\leftarrow$ 5,0,5	366108.959(40)	E	168.99	13.92
6,1,6 $\leftarrow$ 5,1,5	363395.763(40)	A	-41.10	-1.87
	363345.902(40)	E	-41.14	-2.40
3,1,2 $\leftarrow$ 2,1,1	184201.462(100)	E	-13.55	1.58
	184198.883(100)	A	-22.50	0.66
3,0,3 $\leftarrow$ 2,0,2	183234.594(100)	E	84.04	6.50
3,1,3 $\leftarrow$ 2,1,2	181871.745(100)	A	-24.28	-3.88
	181846.579(150)	E	-23.70	-4.85

(a) semi-rigid model

(b) flexible model

Table XII

Parameter	n	ArD ₂ H ⁺		ArH ₂ D ⁺	
		model (a)	adjusted	model (a)	adjusted
ρ		0.04655		0.04462	
F (GHz)		420.5		530.6	
$R_{xx}^{(n)}$ (MHz)	0	17996	17849(11)	26269	26054(12)
	1	1639	1737(4)	-2431	
	2	-141		51	
	3	-10		-16	
$R_{yy}^{(n)}$ (MHz)	0	653966		1306927	
	1	511		533	
	2	214545		-215194	
	3	-636		-497	
$R_{zz}^{(n)}$ (MHz)	0	17514	17431(11)	25751	25582(12)
	1	1533	1605(4)	-2352	
	2	-31		-61	
	3	4		-10	
$R_{xy}^{(n)}$ (MHz)	1	-3813		4135	
	2	5163		-4403	
	3	-268		171	
V_n (cm ⁻¹)	1		0 (assumed)		0 (assumed)
	2		-130 ± 10		100 ± 40
	3		1600		1600
			(assumed)		(assumed)
Δ_J (MHz)			0.19(5)		0.26(8)
σ (MHz)			83		76

(a) ref. [2]

The error limits only apply to the present set of adjusted parameters and are inadequate when more parameters are adjusted.

Table XIII

Transition $J'', K''_a, K''_c \leftarrow J', K'_a, K'_c$		ν_{obs} (in MHz)	$(\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}})^{(a)}$ in MHz
sy - ArD ₂ H ⁺			
11,1,10 $\leftarrow$ 10,1,9		390819.354(40)	55.85
11,0,11 $\leftarrow$ 10,0,10		388315.542(40)	92.06
11,2,9 $\leftarrow$ 10,2,8		387532.455(50)	-59.49
11,2,10 $\leftarrow$ 10,2,9		387483.356(50)	-52.55
11,1,11 $\leftarrow$ 10,1,10		385456.911(50)	52.53
10,1,9 $\leftarrow$ 9,1,8		355423.084(40)	17.84
10,0,10 $\leftarrow$ 9,0,9		353150.225(40)	47.07
10,2,8 $\leftarrow$ 9,2,7		352423.370(80)	-80.50
10,2,9 $\leftarrow$ 9,2,8		352386.680(80)	-83.17
10,1,10 $\leftarrow$ 9,1,9		350542.261(30)	9.27

(a) Semi-rigid model

Transition $J'', K''_a, K''_c \leftarrow J', K'_a, K'_c$	ν_{obs} (in MHz)	type	$(\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}})^{(a)}$ in MHz
asy - ArH_2D^+			
9,1,8 $\leftarrow$ 8,1,7	401563.213(60)	+ $\leftarrow$ -	-47.10
	401559.034(50)	- $\leftarrow$ +	-53.05
9,0,9 $\leftarrow$ 8,0,8	399386.738(60)	- $\leftarrow$ +	98.33
	399381.219(50)	+ $\leftarrow$ -	99.73
9,1,9 $\leftarrow$ 8,1,8	396713.845(50)	+ $\leftarrow$ -	-49.01
	396701.431(60)	- $\leftarrow$ +	-49.03
8,1,7 $\leftarrow$ 7,1,6	357094.682(60)	- $\leftarrow$ +	-39.11
	357091.045(50)	+ $\leftarrow$ -	-44.31
8,0,8 $\leftarrow$ 7,0,7	355160.392(60)	+ $\leftarrow$ -	87.15
	355155.413(50)	- $\leftarrow$ +	88.32
8,1,8 $\leftarrow$ 7,1,7	352778.036(50)	- $\leftarrow$ +	-45.96
	352767.007(60)	+ $\leftarrow$ -	-45.91
asy - ArD_2H^+			
10,1,9 $\leftarrow$ 9,1,8	400696.867(50)	- $\leftarrow$ +	-119.66
10,0,10 $\leftarrow$ 9,0,9	398744.971(50)	+ $\leftarrow$ -	75.92
	398743.485(60)	- $\leftarrow$ +	75.93
10,1,10 $\leftarrow$ 9,1,9	396289.794(60)	- $\leftarrow$ +	-69.98
	396287.425(50)	+ $\leftarrow$ -	-69.94
9,1,8 $\leftarrow$ 8,1,7	360813.303(50)	+ $\leftarrow$ -	-60.26
9,0,9 $\leftarrow$ 8,0,8	359055.906(50)	- $\leftarrow$ +	112.05
	359054.580(80)	+ $\leftarrow$ -	111.12
9,1,9 $\leftarrow$ 8,1,8	356839.794(70)	+ $\leftarrow$ -	-21.97
	356837.696(50)	- $\leftarrow$ +	-21.81

(a) semi-rigid model

Table XIV

Transition $J'', K''_a, K''_c \leftarrow J', K'_a, K'_c$			splitting $\nu(- \leftarrow +) - \nu(+ \leftarrow -)$ in MHz	
			obs.	calc. (a)
ArH_2D^+				
9,1,8	$\leftarrow$	8,1,7	-4.179	1.77
9,0,9	$\leftarrow$	8,0,8	5.519	6.92
9,1,9	$\leftarrow$	8,1,8	-12.414	-12.39
8,1,7	$\leftarrow$	7,1,6	3.637	-1.57
8,0,8	$\leftarrow$	7,0,7	-4.979	-6.15
8,1,8	$\leftarrow$	7,1,7	11.029	11.09
ArD_2H^+				
10,1,9	$\leftarrow$	9,1,8	not observed	-0.81
10,0,10	$\leftarrow$	9,0,9	-1.486	-1.49
10,1,10	$\leftarrow$	9,1,9	2.369	2.42
9,1,8	$\leftarrow$	8,1,7	not observed	0.75
9,0,9	$\leftarrow$	8,0,8	1.326	1.40
9,1,9	$\leftarrow$	8,1,8	-2.098	-2.25

BU
LLE

(a) semi-rigid model

Table XV

Parameter	Semi-rigid model	Flexible model
P_0 (Å)	0.506	0.509
P_1 (Å)	0	0.043
P_2 (Å)	0	0.043
P_3 (Å)	0	0.008
Q_0 (Å)	2.384	2.549
Q_3 (Å)	0	-0.137



CONCLUSION

L'ensemble des résultats présentés dans l'article précédent montre que les modèles de rotation interne utilisés permettent de rendre compte de façon satisfaisante des principales caractéristiques des spectres. Les hauteurs de la barrière de potentiel déduites des deux modèles utilisés (1000 cm^{-1} pour le modèle flexible et 1650 cm^{-1} pour le modèle semi-rigide) encadrent la valeur *ab initio* de 1400 cm^{-1} (SIMANDIRAS et al. 1987).

Le modèle flexible, bien que plus sophistiqué que le modèle semi-rigide, ne prend pas en compte le mouvement possible de l'argon hors du plan des hydrogènes alors que les calculs *ab initio* montrent que la hauteur de la barrière au mouvement hors du plan est du même ordre de grandeur (2000 cm^{-1}) que celle correspondant au mouvement dans le plan (1400 cm^{-1}). Cependant l'élaboration d'un modèle plus complet nécessiterait des développements importants que les résultats escomptés ne justifient pas. En effet, les données expérimentales restent pour l'instant trop fragmentaires pour que la distorsion centrifuge puisse être analysée complètement, même dans le cadre des modèles relativement simples qui ont été utilisés.

CHAPITRE IV

ETUDE DES VIBRATIONS DU COMPLEXE ArD_3^+

INTRODUCTION

La détermination des constantes de distorsion centrifuge à partir du spectre de rotation expérimental d'une molécule permet d'obtenir des informations sur la fonction potentiel de vibration de cette molécule et de déterminer au moins approximativement les fréquences des modes normaux de vibration, même si la quantité d'informations nécessaire pour caractériser complètement le potentiel est considérable. Cette méthode a été utilisée pour des molécules triatomiques XY_2 comme SO_2 (KIVELSON 1954) ou OF_2 (GORDY et al. 1984) et des molécules comportant 4 atomes comme $FCIO_2$ (PARENT et GERRY 1974). Pour des molécules comportant un nombre d'atomes plus grand, le nombre de constantes de force augmente très rapidement (mais il peut être réduit par des considérations de symétrie). R. COOK (1975) a montré cependant qu'il est encore possible de déterminer approximativement les fréquences de vibration de molécules telles que CH_2F_2 , $CH_2(CN)_2$, $(CH_3)_2S$, en considérant que les modes de vibration de plus basse fréquence (c'est-à-dire les vibrations longitudinales et de torsion des atomes lourds) sont les principaux responsables des effets de distorsion centrifuge observée dans le spectre de rotation d'une molécule : c'est l'hypothèse que nous avons faite dans le chapitre II (§ B-3) pour effectuer une première détermination de la fréquence de vibration la plus basse de ArD_3^+ . Nous utiliserons la méthode décrite par WILSON, DECIUS et CROSS (1980) pour déterminer les fréquences de vibration du complexe ArD_3^+ .

En nous plaçant dans l'approximation harmonique, nous supposons les déplacements des N atomes de la molécule autour de leur position d'équilibre suffisamment petits pour écrire l'énergie potentielle sous la forme quadratique :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} F_{ij} \cdot R_i R_j$$

où les F_{ij} sont les constantes de forces harmoniques, R_i et R_j les $3N-6$ coordonnées internes de la molécule qui correspondent à des variations autour de leur valeur d'équilibre, soit des distances interatomiques, soit des angles entre les différentes liaisons.

L'énergie cinétique de vibration est alors :

$$T_{vib} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} (G^{-1})_{ij} \cdot \dot{R}_i \dot{R}_j$$

où G^{-1} est la matrice inverse de la matrice "énergie cinétique G " dont les éléments dépendent des masses des différents atomes et de la géométrie de la molécule. Les valeurs des $3N-6$ fréquences ν de vibration sont alors obtenues par résolution de l'équation séculaire :

$$|F - G^{-1} \cdot \lambda| = 0 \quad (IV-1)$$

avec $\lambda = 4\pi^2 \nu^2$ (WILSON et al. 1980).

A - COORDONNEES DE DEPLACEMENT CARTESIEN ET COORDONNEES NORMALES

Afin de connaître les représentations irréductibles associées aux $3N-6$ coordonnées normales du complexe de type ArX_3^+ dans le groupe ponctuel C_{2v} , il faut d'abord déterminer la représentation notée Γ_{car} engendrée par les $3N$ coordonnées de déplacement cartésien dans un repère lié à la molécule (BUNKER 1979). On utilisera la représentation Γ^r : le plan xz est le plan de la molécule et l'axe z est l'axe C_2 . En désignant par Δx_α , Δy_α et Δz_α les composantes d'un vecteur-déplacement de l'atome α par rapport à sa position d'équilibre, les propriétés de transformation de ces coordonnées de déplacement sous l'action des opérations de symétrie du groupe C_{2v} sont données dans le tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Propriétés de transformation des coordonnées de déplacement de ArX_3^+



E	C_{2z}	σ_{xz}	σ_{yz}
Δx_1	$-\Delta x_2$	Δx_1	$-\Delta x_2$
Δx_2	$-\Delta x_1$	Δx_2	$-\Delta x_1$
Δx_3	$-\Delta x_3$	Δx_3	$-\Delta x_3$
Δx_4	$-\Delta x_4$	Δx_4	$-\Delta x_4$
Δy_1	$-\Delta y_2$	$-\Delta y_1$	Δy_2
Δy_2	$-\Delta y_1$	$-\Delta y_2$	Δy_1
Δy_3	$-\Delta y_3$	$-\Delta y_3$	Δy_3
Δy_4	$-\Delta y_4$	$-\Delta y_4$	Δy_4
Δz_1	Δz_2	Δz_1	Δz_2
Δz_2	Δz_1	Δz_2	Δz_1
Δz_3	Δz_3	Δz_3	Δz_3
Δz_4	Δz_4	Δz_4	Δz_4

La représentation Γ_{car} a, dans le cas de ArX_3^+ , le caractère suivant :

	E	C_{2z}	σ_{xz}	σ_{yz}
Γ_{car}	12	-2	4	2



et peut être réduite sous la forme :

$$\Gamma_{\text{car}} = 4A_1 \oplus A_2 \oplus 3B_1 \oplus 4B_2$$

Les $3N$ coordonnées de déplacement cartésien contiennent évidemment les 3 coordonnées de translation d'ensemble, notées T_α et les 3 coordonnées de rotation d'ensemble, notées R_β ($\alpha, \beta = x, y, z$) qui engendrent la représentation :

$\Gamma(T_\alpha, R_\beta) = A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus 2B_2$. En effet, chaque coordonnée R_α ou T_β engendre une représentation ne dépendant que du groupe ponctuel de symétrie de la molécule (Tableau A2 de l'annexe A). La représentation engendrée par les coordonnées normales Q_i est donc :

$$\Gamma(Q_i) = 3A_1 \oplus B_1 \oplus 2B_2.$$

B - COORDONNEES INTERNES

La configuration d'une molécule peut aussi être décrite par l'ensemble des coordonnées de déplacement interne R_i , également au nombre de $3N-6$. Ces coordonnées internes fournissent évidemment la même représentation que les coordonnées normales Q_i . Nous choisissons les coordonnées internes suivant les notations de la figure 14 (MICHALIKA et al. 1986).

Les coordonnées dans le plan de la molécule sont :

- les variations de longueur $\Delta r_1, \Delta r_2, \Delta r_3$ des trois liaisons X-X, de même longueur r à l'équilibre, coordonnées notées respectivement R_1, R_2 et R_3 ;
- la variation Δr_4 de la distance d entre l'atome d'argon et l'atome X_3 le plus proche, coordonnée notée R_4 ;
- les variations $r \cdot \Delta \phi_{14}$ et $r \cdot \Delta \phi_{24}$ correspondant aux angles entre les liaisons Ar- X_3 et X_3 - X_1 et Ar- X_3 et X_3 - X_2 respectivement, coordonnées notées R_5 et R_6 .

La coordonnée hors du plan est la variable $r \cdot \Delta \theta$ qui définit la déformation du complexe par rapport au plan formé par le triangle X_3^+ , coordonnée notée R_7 .

Les variables angulaires $\Delta \phi_{14}, \Delta \phi_{24}$ et $\Delta \theta$ ont été multipliées par la longueur r afin d'attribuer à toutes les coordonnées internes la dimension d'une longueur.

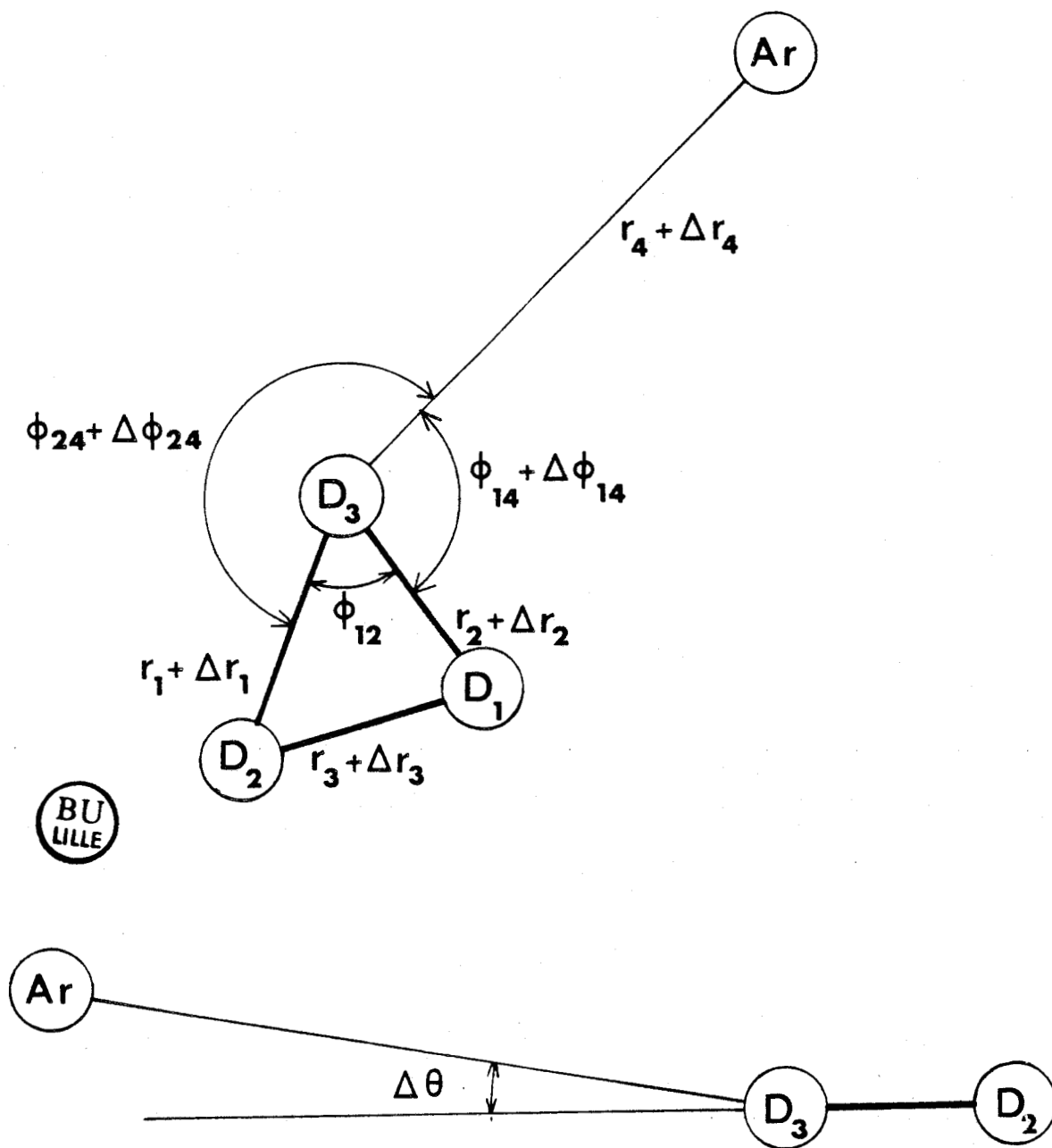


Figure 14 : Coordonnées internes de l'ion ArD_3^+

Nous avons ainsi défini 7 coordonnées internes et il existe donc une coordonnée en surnombre que nous éliminerons ultérieurement grâce à la condition dite de redondance :

$$\phi_{14} + \phi_{12} + \phi_{24} = 2\pi, \text{ soit } \Delta\phi_{14} + \Delta\phi_{24} = 0$$

l'ensemble des coordonnées internes peut être séparé en 4 sous-ensembles dont les éléments se transforment sous l'action des opérations du groupe, en éléments appartenant à un même sous-ensemble.

Les caractères des représentations engendrées par les coordonnées appartenant à un même sous-ensemble sont alors facilement obtenus : seules les coordonnées transformées en elles-mêmes ou changeant simplement de signe, contribuent au caractère de la représentation.

Le tableau IV-2 donne les caractères des différentes représentations ainsi que les réductions de ces dernières suivant les représentations irréductibles du groupe C_{2v} .

Tableau IV-2 : Représentations engendrées par les coordonnées internes du complexe ArX_3^+

	E	C_{2z}	σ_{xz}	σ_{yz}	$\Gamma_{(R_i)}$
R_1, R_2, R_3	3	1	3	1	$2A_1 \oplus B_2$
R_4	1	1	1	1	A_1
R_5, R_6	2	0	2	0	$A_1 \oplus B_2$
R_7	1	-1	-1	1	B_1



La représentation engendrée par les coordonnées internes R_i est :

$$\Gamma_{(R_i)}^{\text{total}} = 4A_1 \oplus B_1 \oplus 2B_2$$

On constate alors qu'il existe une représentation irréductible de type A_1 excédentaire, par comparaison avec la représentation $\Gamma(Q_i)$ engendrée par les coordonnées normales Q_i .

C - COORDONNEES INTERNES SYMETRIQUES

Afin d'éliminer cette représentation irréductible excédentaire et aussi de simplifier au maximum la résolution de l'équation séculaire (eq. IV-1), il est

indispensable de définir les coordonnées internes symétriques S_i sous la forme d'une combinaison linéaire des coordonnées internes R_i , soit :

$$S^{(\Gamma)} = \sum_i U_i^{(\Gamma)} \cdot R_i$$

de manière qu'à chaque coordonnée $S^{(\Gamma)}$ soit associée une et une seule représentation irréductible Γ du groupe ponctuel de la molécule.

Cette combinaison linéaire peut être écrite de façon simplifiée :

$$S^{(\Gamma)} = \eta \sum_{\sigma} \chi_{\sigma}^{(\Gamma)} \cdot \sigma R_1 \quad (\text{WILSON et al. 1980})$$

où σR_1 représente la coordonnée obtenue en appliquant l'opération de symétrie σ à la coordonnée R_1 , $\chi_{\sigma}^{(\Gamma)}$ le caractère associé à σ dans la représentation irréductible Γ et η un facteur de normalisation.

Les différentes coordonnées internes symétriques, leurs représentations irréductibles associées et leurs significations physiques sont données dans le tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Coordonnées internes symétriques de l'ion ArX_3^+

coordonnée interne symétrique	représentation irréductible associée	signification physique
$S_1 = R_4$	A_1	vibration longitudinale du complexe suivant la liaison de Van der Waals
$S_2 = R_3$	A_1	} vibrations de l'ion X_3^+
$S_3 = 1/\sqrt{2} (R_1 + R_2)$	A_1	
$S_4 = 1/\sqrt{2} (R_1 - R_2)$	B_2	
$S_5 = 1/\sqrt{2} (R_5 - R_6)$	B_2	vibration de flexion du complexe dans le plan
$S_6 = R_7$	B_1	vibration de flexion du complexe hors du plan

La coordonnée $S_7 = 1/\sqrt{2} (R_5 + R_6)$ de symétrie A_1 correspond à la condition de redondance et doit donc être éliminée.

D - MATRICE ENERGIE CINETIQUE G

En notant $\delta\alpha_l = \alpha_l - \alpha_l^{(e)}$, on écrit la projection du déplacement du $l^{\text{ème}}$ atome suivant l'axe α par rapport à sa position d'équilibre (e), la coordonnée interne R_i (WILSON et al. 1980) :

$$R_i = \sum_{l, \alpha} B_{il}^{(\alpha)} \cdot \delta\alpha_l \quad (l : 1 \rightarrow N ; i : 1 \rightarrow 3N-6)$$

en fonction des coefficients $B_{il}^{(\alpha)}$ déterminés par la géométrie de la molécule. Les éléments $B_{il}^{(x)}$, $B_{il}^{(y)}$, $B_{il}^{(z)}$ peuvent être considérés comme les composantes associées à l'atome l et à la coordonnée interne R_i des vecteurs $\vec{S}_{il}$ de Wilson ce qui permet d'écrire les R_i sous la forme équivalente :

$$R_i = \sum_{l=1}^N \vec{S}_{il} \cdot \vec{\rho}_l$$

où $\vec{\rho}_l$ a pour composantes les projections $\delta x_l, \delta y_l, \delta z_l$ des déplacements de l'atome l suivant les 3 axes liés à la molécule (WILSON et al. 1980). L'annexe E donne les composantes des vecteurs de Wilson pour la molécule ArX_3^+ (Tableau E1).

En utilisant les coordonnées internes symétriques, on transforme les vecteurs de Wilson $\vec{S}_{il}$ en vecteurs $\vec{S}_{il}^{(s)}$ (Tableau E-2 de l'annexe E) et les éléments $B_{il}^{(\alpha)}$ en éléments $B_{il}^{(s)(\alpha)}$ (Tableau E-3 de l'annexe E).

Les éléments de la matrice $G^{(s)}$ deviennent alors :

$$G_{ij}^{(s)} = \sum_{l=1}^N \frac{1}{m_l} \vec{S}_{il}^{(s)} \cdot \vec{S}_{jl}^{(s)} \quad \text{où } m_l \text{ est la masse du } l^{\text{ème}} \text{ atome.}$$

En utilisant les coordonnées internes symétriques, on obtient la matrice $G^{(s)}$ sous la forme la plus simple, dans laquelle l'élément $G_{ij}^{(s)}$ correspondant aux coordonnées S_i et S_j n'est non nul que si S_i et S_j appartiennent à la base d'une même représentation irréductible du groupe C_{2v} .

Le tableau IV-5 donne les éléments de la matrice $G^{(s)}$.

Tableau IV-5 : Matrice $G^{(s)}$ du complexe ArX_3^+

$G^{(s)}$	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6
S_1	$\mu_x + \mu_A$	0	$-\mu_x \sqrt{3/2}$			
S_2	0	$2\mu_x$	$\mu_x / \sqrt{2}$			
S_3	$-\mu_x \sqrt{3/2}$	$\mu_x / \sqrt{2}$	$5/2 \mu_x$			
S_4				$3/2 \mu_x$	$\mu_x (\sqrt{3/2} + r/d)$	
S_5				$\mu_x (\sqrt{3/2} + r/d)$	G_{55}	
 S_6						G_{66}

avec : $\mu_x = 1/m_x$ et $\mu_A = 1/m_A$ (m_x = masse de l'atome x, m_A = masse de l'atome d'argon).

$$G_{55} = \mu_x \left[\frac{5}{2} + 2\sqrt{3} \frac{r}{d} + 2 \left(\frac{r}{d} \right)^2 \right] + 2\mu_A \left(\frac{r}{d} \right)^2$$

$$G_{66} = \mu_x \left[2 + \frac{4\sqrt{3}}{3} \frac{r}{d} + \left(\frac{r}{d} \right)^2 \right] + \mu_A \left(\frac{r}{d} \right)^2$$

E - CONSTANTES DE FORCE HARMONIQUE

Le potentiel peut être écrit en termes de coordonnées internes symétriques

$$V = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i,j} F_{ij}^{(s)} \cdot S_i S_j$$

expression dans laquelle les termes d'interaction ($i \neq j$) disparaissent par symétrie lorsque S_i et S_j n'appartiennent pas à la base d'une même représentation irréductible.

En négligeant les interactions entre les déformations du complexe et celles de l'ion D_3^+ , on peut se limiter, dans l'expression de V , aux termes d'interaction ne

contenant que des produits des coordonnées S_2 , S_3 et S_4 , coordonnées internes de D_3^+ , soit :

$$2V = F_{11}^{(s)} S_1^2 + F_{22}^{(s)} S_2^2 + F_{33}^{(s)} S_3^2 + 2 F_{23}^{(s)} S_2 S_3 \\ + F_{44}^{(s)} S_4^2 + F_{55}^{(s)} S_5^2 \\ + F_{66}^{(s)} S_6^2$$

Les constantes de force $F_{22}^{(s)}$, $F_{33}^{(s)}$, $F_{44}^{(s)}$ et $F_{23}^{(s)}$ peuvent être approximativement déterminées à partir de celles de l'ion D_3^+ (annexe F, tableau F-7) et la matrice des constantes de force se présente alors sous la forme donnée dans le tableau IV-6.

Tableau IV-6 : Matrice des constantes de force de ArX_3^+

$F^{(s)}$	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	
S_1	$F_{11}^{(s)}$	0	0	0			
S_2	0	$(D_3^+)^{(a)}$	(D_3^+)				0
S_3	0	(D_3^+)	(D_3^+)				
S_4	0			(D_3^+)	0	$F_{66}^{(s)}$	
S_5				0	$F_{55}^{(s)}$		
S_6							

(a) Les éléments notés (D_3^+) sont déterminés dans l'annexe F (Tableau F-7).

F - CONSTANTES DE DISTORSION CENTRIFUGE

1 - Rappels

L'hamiltonien de rotation classique H pour une molécule semi-rigide en absence de vibration a la forme (GORDY et al. 1984) :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \mu_{\alpha\beta}^{(e)} \cdot P_{\alpha} P_{\beta} + \frac{1}{4} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} P_{\alpha} P_{\beta} P_{\gamma} P_{\delta}$$

Il est donc exprimé en fonction :

- des composantes P_α du moment cinétique total suivant les axes principaux d'inertie x y z de la molécule non déformée (α, β, γ et δ peuvent prendre les valeurs x, y ou z) ;

- de $\mu_{\alpha\beta}^{(e)}$, valeur à l'équilibre d'un élément de la matrice inverse de la matrice d'inertie ($I_{\alpha\beta}^{(e)}$) ;

- des coefficients de distorsion :

$$\tau_{\alpha\beta\gamma\delta} = -\frac{1}{2} (I_{\alpha\alpha}^{(e)} I_{\beta\beta}^{(e)} I_{\gamma\gamma}^{(e)} I_{\delta\delta}^{(e)})^{-1} \cdot \sum_{i,j=1}^p [J_{\alpha\beta}^{(i)}]^e (F_{ij}^{(s)})^{-1} [J_{\gamma\delta}^{(j)}]^e \quad (IV-2)$$

($p = 3N-6$) dépendant des constantes de force $F_{ij}^{(s)}$ et des coefficients :

$$[J_{\alpha\beta}^{(i)}]^e = \left[\frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial S_i} \right]^e$$

Les dérivées partielles des différents moments ou produits d'inertie par rapport aux coordonnées internes S_i sont écrites en tenant compte des conditions d'Eckart :

$$\frac{\partial I_{\alpha\alpha}}{\partial S_1} = 2 \sum_k \sum_l [\beta_l \cdot B_{kl}^{(s)(\beta)} + \gamma_l \cdot B_{kl}^{(s)(\gamma)}] (G^{(s)})_{kl}^{-1} = \sum_k (G^{(s)})_{ik}^{-1} T_{\alpha\alpha}^{(k)}$$

$$\frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial S_1} = - \sum_k \sum_l [\alpha_l \cdot B_{kl}^{(s)(\beta)} + \beta_l \cdot B_{kl}^{(s)(\alpha)}] (G^{(s)})_{kl}^{-1} = \sum_k (G^{(s)})_{ik}^{-1} T_{\alpha\beta}^{(k)}$$

Les éléments $T_{\alpha\beta}^{(k)}$ non nuls sont donnés dans l'annexe E, tableau E-4 et les éléments $[J_{\alpha\beta}^{(i)}]^e$ dans le tableau E-5. Il faut remarquer que les coefficients $[J_{\alpha\beta}^{(6)}]^e$ sont tous nuls, si bien qu'il sera impossible par ce calcul de déterminer la fréquence ν_6 de la vibration du complexe hors du plan auquel est associée la représentation irréductible B_1 .

D'autre part, lorsque l'indice i prend les valeurs 4 ou 5, seuls sont différents de zéro les coefficients $[J_{xz}^{(4)}]^e$ et $[J_{xz}^{(5)}]^e$. L'expression de tous les coefficients $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ en est grandement simplifiée mais la constante de force F_{45} ne peut être déterminée par cette méthode.

L'expression de $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ montre clairement l'intérêt d'utiliser des coordonnées internes symétriques. En effet, le calcul de la matrice inverse de la matrice des constantes de force est facilité puisque celle-ci se présente alors comme une somme directe de sous-matrices de rang inférieur ou égal à 3.

L'hamiltonien quantique est alors (GORDY et al. 1984) :

$$H = A' P_z^2 + B' P_x^2 + C' P_y^2 + \frac{h^4}{4} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} P_\alpha P_\beta P_\gamma P_\delta$$

en utilisant les axes principaux d'inertie et avec :

$$A' = \frac{h^2}{2I_{zz}}, \text{ etc...}$$

Un hamiltonien H simplifié peut être obtenu dans le cas d'une molécule de symétrie orthorhombique sous la forme :

$$H = \sum_{\alpha} B_{\alpha} P_{\alpha}^2 + \frac{1}{4} \sum_{\alpha, \beta} \tau'_{\alpha\alpha\beta\beta} \cdot P_{\alpha}^2 P_{\beta}^2$$

($\alpha, \beta = x, y$ ou z)

en ne tenant compte que des termes en P^4 (GORDY et al. 1984). Dans cette expression, les constantes de rotation B_{α} ne sont pas en toute rigueur égales à $\hbar^2/2 I_{\alpha\alpha}$ mais dépendent des constantes de distorsion $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$. En négligeant cette dépendance toujours très faible, nous écrirons le hamiltonien sous la forme habituelle (réduction A de WATSON) :

$$H = A P_z^2 + B P_x^2 + C P_y^2 - \Delta_J P^4 - \Delta_{JK} P^2 P_z^2 - \Delta_K P_z^4 \\ - 2\delta_J P^2 (P_x^2 - P_y^2) - \delta_K [P_z^2 (P_x^2 - P_y^2) + (P_x^2 - P_y^2) P_z^2]$$

expression dans laquelle les constantes A, B, C ne sont pas respectivement égales aux constantes B_z, B_x, B_y définies précédemment, mais sont des constantes effectives dépendant des $\tau'_{\alpha\alpha\beta\beta}$, et de $\Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K, \delta_J$ et δ_K .

Les tableaux IV-7 et IV-8 donnent respectivement les relations existant entre les constantes de distorsion $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ et $\tau'_{\alpha\alpha\beta\beta}$ et entre ces dernières et les constantes de

distorsion centrifuge $\Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K, \delta_J$ et δ_K dans le cas d'une molécule plane (située dans le plan xz).

Tableau IV-7 : Définition des coefficients de distorsion centrifuge (GORDY et al. 1984)

τ'_{xxxx}	=	τ^4_{xxxx}
τ'_{yyyy}	=	τ^4_{yyyy}
τ'_{zzzz}	=	τ^4_{zzzz}
τ'_{xxzz}	=	$\tau^4_{xxzz} + 2\tau_{xxzz}$
τ'_{xxyy}	=	τ^4_{xxyy}
τ'_{yyzz}	=	τ^4_{yyzz}

Tableau IV-8 : Constantes de distorsion quartiques (GORDY et al. 1984)

$$\begin{aligned} \Delta_J &= -1/8 (\tau'_{xxxx} + \tau'_{yyyy}) \\ \Delta_{JK} &= 3/8 (\tau'_{xxxx} + \tau'_{yyyy}) - 1/4 (\tau'_{yyzz} + \tau'_{xxzz} + \tau'_{xxyy}) \\ \Delta_K &= -1/4 (\tau'_{xxxx} + \tau'_{yyyy} + \tau'_{zzzz}) + 1/4 (\tau'_{yyzz} + \tau'_{xxzz} + \tau'_{xxyy}) \\ \delta_J &= -1/16 (\tau'_{xxxx} - \tau'_{yyyy}) \\ \delta_K &= 1/8 \tau'_{xxxx} \frac{B_x - B_z}{B_x - B_y} + 1/8 \tau'_{yyyy} \frac{B_y - B_z}{B_x - B_y} + 1/8 \{ \tau'_{yyzz} - \tau'_{xxzz} + \tau'_{xxyy} \frac{2B_z - B_x - B_y}{B_x - B_y} \} \end{aligned}$$

Les constantes de distorsion $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ différentes sont au nombre de 9 pour une molécule quelconque. Dans le cas d'une molécule plane, seules 4 constantes de distorsion sont indépendantes à cause des conditions de planeité :

$$\begin{aligned} \tau_{xyxy} &= \tau_{yzyz} = 0 \\ J_{yy}^{(i)} &= J_{xx}^{(i)} + J_{zz}^{(i)}, \quad \forall i \end{aligned}$$

(dans le cas où l'axe y est perpendiculaire au plan de la molécule).

2 - Influence de la rotation interne

Nous avons vu au paragraphe B-3 du chapitre III, que la rotation interne introduit dans le hamiltonien un terme correctif de forme analogue à celle de la distorsion centrifuge, soit : $F W_{v\sigma}^{(4)} \rho_y^4 P_y^4$.

Les pseudo-coefficients de distorsion introduits ont été estimés précédemment et sont tous inférieurs à 0,04 kHz pour une barrière de potentiel $V_3 = 1650 \text{ cm}^{-1}$ (0,07 kHz pour $V_3 = 1000 \text{ cm}^{-1}$).

De même, la rotation interne modifie les constantes de rotation et, par conséquent, les constantes de distorsion $\tau'_{\alpha\alpha\beta\beta}$ qui en dépendent.

Dans le cas de ArD_3^+ , les bornes supérieures des corrections à apporter aux constantes de rotation sont données dans le tableau IV-9.

Tableau IV-9 : Influence de la rotation interne sur les constantes de rotation de l'ion ArD_3^+

	$V_3 = 1650 \text{ cm}^{-1}$	$V_3 = 1010 \text{ cm}^{-1}$
$\Delta C = F W_{00}^{(2)} \rho_y^2$	50 kHz	70 kHz
$\Delta B = \Delta A = F W_{00}^{(d)} \rho_y^2 (A-B)$	45 MHz	47 MHz



Les variations relatives des constantes de rotation sont alors :

$$\frac{\Delta A}{A} \approx 7.10^{-5}, \frac{\Delta B}{B} \approx 3.10^{-3}, \frac{\Delta C}{C} \approx 4.10^{-6}.$$

Nous ne tiendrons donc pas compte de l'influence de la rotation interne sur les constantes de rotation dans les expressions des constantes de distorsion $\tau'_{\alpha\alpha\beta\beta}$.

G - DETERMINATION DES FREQUENCES DE VIBRATION

Nous avons utilisé, pour cette détermination, les constantes de rotation de ArD_3^+ calculées en utilisant un hamiltonien de Watson à l'ordre 4 (Tableau IV-10).

Tableau IV-10 : Constantes de rotation de ArD_3^+

A (GHz)	658
B (MHz)	16511.2
C (MHz)	16076.0
Δ_J (kHz)	157.43
Δ_{JK} (kHz)	9601.2
Δ_K	0. (valeur fixée)
δ_J (kHz)	3.39
δ_K (kHz)	11710

Les constantes de distorsion centrifuge Δ_J et δ_J permettent de déterminer :

$$\tau'_{xxxx} = -4(\Delta_J + 2\delta_J) = -656,84 \text{ kHz}$$

$$\tau'_{yyyy} = -4(\Delta_J - 2\delta_J) = -602,60 \text{ kHz}$$

Par application de l'équation (IV-2) et à l'aide des valeurs numériques du tableau E-5 de l'annexe E, τ'_{xxxx} et τ'_{yyyy} permettent de déterminer $F_{11}^{(s)}$, soit : $F_{11}^{(s)} = 39,3 \text{ Nm}^{-1}$ et $F_{11}^{(s)} = 38,3 \text{ Nm}^{-1}$ respectivement.

Pour la suite nous prendrons :

$$F_{11}^{(s)} \cong 39 \text{ Nm}^{-1}.$$

La constante $F_{55}^{(s)}$ est déterminée par l'équation (IV-2) à partir de la constante de distorsion $\tau^4 \tau_{xzxx}$:

$$\begin{aligned} \tau^4 \tau_{xzxx} &= \frac{1}{2} (\tau'_{xxzz} - \tau^4 \tau_{xxzz}) \\ &= -2\Delta_{JK} - 6\Delta_J - \frac{\tau^4}{2} (\tau_{yyzz} + \tau_{xxyy} + \tau_{xxzz}) \end{aligned}$$

On obtient :

$$\tau^4 \tau_{zzzz} = -1,25 \text{ GHz}$$

$$\tau^4 \tau_{yyzz} = 800 \text{ kHz}$$

$$\tau^4 \tau_{xxyy} = -625,8 \text{ kHz}$$

$$\tau^4 \tau_{xxzz} = 1600 \text{ kHz}$$

$$\text{D'où } \tau^4 \tau_{xzxx} = -21000 \text{ kHz}$$

$$\text{et finalement : } F_{55}^{(s)} \cong 3 \text{ Nm}^{-1}.$$

La résolution de l'équation séculaire donne les fréquences de vibration du complexe ArD_3^+ . Ces valeurs sont comparées dans le tableau IV-11 avec les valeurs obtenues par calcul ab initio (SIMANDIRAS et al. 1987).

Tableau IV-11 : Comparaison des fréquences de vibration de l'ion ArD_3^+ obtenues à partir des constantes de distorsion centrifuge et par le calcul ab initio

	symétrie	ce travail ^(a)	calculs ab initio ^(a)	
			fréquences harmoniques (MP2)	corrections anharmoniques (SCF) $v_n - \omega_n$
v_1	A_1	345	337	35
v_2	A_1	2330	2566	137
v_3	A_1	1865	1526	168
v_4	B_2	1845	1671	139
v_5	B_2	290	428	25
v_6	B_1	non déterminé	571	44

BU
LILLE

(a) fréquences et corrections anharmoniques sont exprimées en cm^{-1} .

CONCLUSION

Le calcul ab initio fournit également les intensités des vibrations du complexe ArH_3^+ (Tableau IV-12).

Tableau IV-12 : Intensités des vibrations de ArH_3^+
calculées par SIMANDIRAS et al. (1987)

	intensité en (km.mole^{-1})
ν_1	961
ν_2	37
ν_3	1714
ν_4	112
ν_5	9
ν_6	2



Les plus intenses correspondent à la vibration (ν_3) symétrique de l'ion H_3^+ et à la vibration (ν_1) longitudinale de la liaison de Van der Waals entre l'atome d'argon et l'ion H_3^+ .

A titre de comparaison, la vibration la plus intense de NH_3 a pour intensité $I = 138 \text{ km.mole}^{-1}$ (KOOPS et al. 1983).

Dans ces conditions, bien que la concentration en ArD_3^+ soit toujours très faible, les intensités calculées sont tellement élevées que la recherche de spectre infra-rouge peut être entreprise.

CHAPITRE V

ETUDE PROSPECTIVE DES COMPLEXES H_5^+ et D_5^+

CHARTER Y

STANDARD INDUSTRIAL COMPANY

INTRODUCTION

Les complexes de type H^{+}_{2n+3} ont été mis en évidence en spectroscopie de masse (DAWSON et TICKNER 1962, CLAMPITT et GOWLAND 1969) et suscitent depuis lors un intérêt considérable dû à leur présence démontrée dans de nombreux systèmes (flammas, décharges électriques, ionosphère, atmosphère) (CASTLEMAN et KEESEE 1986) ou présumée dans d'autres (milieu interstellaire) (BURKE 1975).

De nombreux calculs théoriques ont été effectués (AHLRICHS 1975, HUBER 1980, YAMAGUCHI et al. 1983, HIRAO et YAMABE 1983, YAMAGUCHI et al. 1987) afin de déterminer leur énergie de liaison et leur géométrie : ces calculs semblent montrer que l'ion fortement lié H_3^{+} constitue le centre à partir duquel se forment de tels complexes (de type $H_3^{+}-(H_2)_n$) (YAMABE et al. 1978).

Le plus simple d'entre eux, H_5^{+} , a été observé au laboratoire pour la première fois en 1962 dans la lueur négative d'une décharge électrique dans l'hydrogène (DAWSON et TICKNER 1962), mais jusqu'en 1985, la seule propriété physique qui avait été mesurée était son énergie de dissociation. La première étude spectroscopique est due à OKUMURA et al. (1985) qui ont récemment observé un spectre infra-rouge à basse résolution de H^{+}_{2n+3} ($n = 1,2,3$) par prédissociation vibrationnelle.

Les calculs théoriques les plus récents de YAMAGUCHI et al. (1987) attribuent à H_5^{+} un moment dipolaire $\mu = 1,50$ debyes : cette valeur relativement élevée permet d'envisager l'observation de son spectre rotationnel. Ces calculs montrent également que la structure (C_{2v}), dans laquelle une molécule H_2 perpendiculaire au plan formé par l'ion H_3^{+} , a son centre de masse situé sur l'un des axes de symétrie C_2 du triangle H_3^{+} (figure 15), constitue le minimum absolu de la surface de potentiel.

Au vu de cette structure, l'utilisation des techniques développées dans le chapitre I doit permettre de prévoir l'allure du spectre rotationnel, préliminaire indispensable à sa recherche expérimentale. D'autre part, des considérations simples de cinétique chimique conduiront à une estimation de la concentration en H_5^{+} que l'on peut attendre, tant au laboratoire que dans le milieu interstellaire, qui permettra de juger des chances de succès d'une recherche du spectre millimétrique de ce complexe, au laboratoire et/ou par radioastronomie.

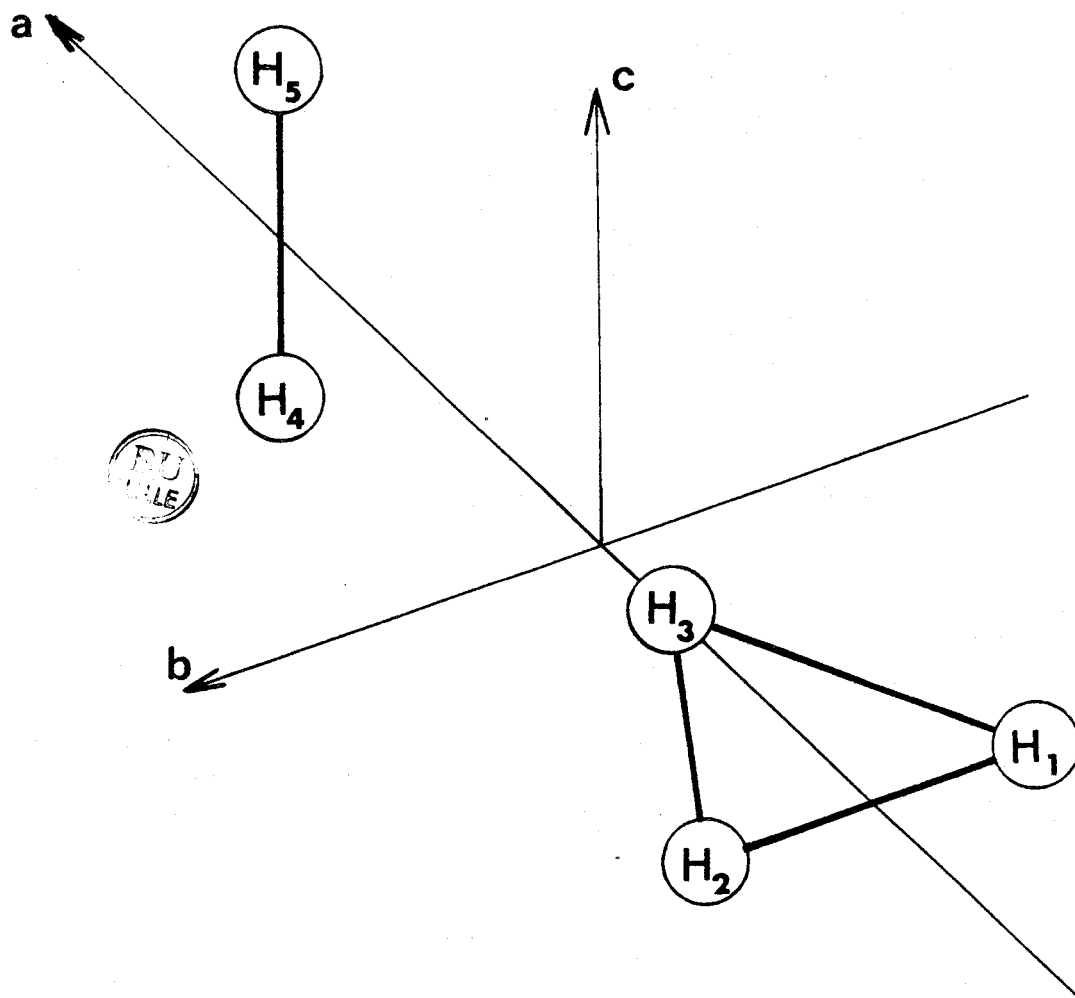


Figure 15 : Structure de l'ion H_5^+ dans son état de plus basse énergie

A - ALLURE DU SPECTRE ROTATIONNEL

1 - Groupe de symétrie moléculaire

Le groupe complet de permutation - inversion du complexe H_5^+ (ou D_5^+) comporte $2.(5!)$ soit 240 éléments. Parmi tous ces éléments, on peut, dans une première étape, ne pas prendre en compte ceux qui permuteraient un (ou 2) atome(s) d'hydrogène de la molécule H_2 avec un (ou 2) atome(s) d'hydrogène appartenant à l'ion H_3^+ : ceci revient à ne pas considérer les autres configurations possibles du complexe (figure 16) prises en compte par les calculs *ab initio* (YAMAGUCHI et al. 1987). Cette hypothèse, à priori très restrictive dans la mesure où la configuration de symétrie D_{2d} a une énergie très voisine de celle de la configuration de symétrie C_{2v} considérée ici, semble néanmoins raisonnable au vu des résultats récents obtenus en infra-rouge par OKUMURA et al. (1988). Nous considérons donc l'ion H_5^+ comme constitué de deux ensembles distincts de noyaux identiques pouvant être animés l'un par rapport à l'autre de mouvements internes de grande amplitude. Le nombre total de permutations-inversions possibles devient alors $2.2!.3!$ soit 24.

Le groupe de symétrie moléculaire est :

$$G_{24} = S_2 \otimes S_3 \otimes E^*$$

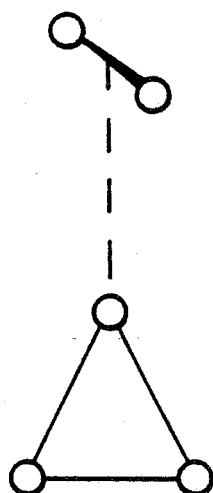
produit direct des groupes de permutation S_2 de H_2 , S_3 de H_3^+ et du groupe d'inversion E^* . Ces 24 éléments constituent 12 classes : chaque élément d'une classe est le produit de trois éléments appartenant respectivement à l'une des classes des sous-groupes S_2 , S_3 et E^* et est noté comme tel, c'est-à-dire en utilisant un élément de chacune des classes des 3 sous-groupes ; soit :

E, (45) pour S_2

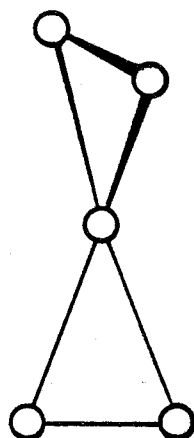
E, (123), (12) pour S_3

E, E^* pour E^*

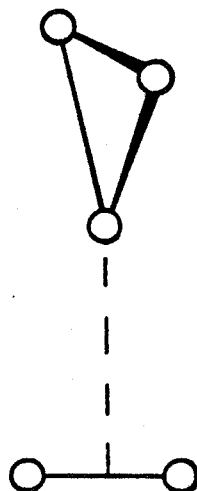
Ce groupe G_{24} est isomorphe au groupe ponctuel de symétrie D_{6h} et sa table de caractères est donnée par le tableau A-4 de l'annexe A. Ce groupe a été récemment utilisé dans l'étude de l'ion $C_2H_3^+$ (HOUGEN 1987, ESCRIBANO et BUNKER 1987). Nous utiliserons la notation de HOUGEN (1987) pour les différentes représentations irréductibles ; toute représentation irréductible de G_{24} est le produit direct de représentations irréductibles de chacun des sous-groupes S_2 , S_3 et E^* : la notation A_1 , A_2 ou E est celle adoptée pour les représentations



C_{2v}



D_{2d}



C_{2v}

Figure 16 : Isomérisation $H_2-H_3^+ \Leftrightarrow H_3^+-H_2$ avec passage par la configuration $H_2-H^+-H_2$ de groupe ponctuel de symétrie D_{2d} (d'après YAMAGUCHI et al 1987)

irréductibles du sous-groupe S_3 (isomorphe à C_{3v}) ; l'indice inférieur g ou u correspond au caractère (respectivement +1 et -1) relatif à l'opération de permutation (45) de l'une des 2 représentations irréductibles du sous-groupe S_2 ; l'indice supérieur + ou - donne la parité c'est-à-dire le caractère (+1 ou -1) relatif à l'opération d'inversion E^* de l'une des 2 représentations irréductibles du sous-groupe E^* .

En absence de tout mouvement interne de grande amplitude, c'est-à-dire en considérant H_5^+ comme un complexe rigide, le groupe de symétrie moléculaire est $C_{2v}(M)$, isomorphe au groupe ponctuel C_{2v} .

En d'autres termes, $C_{2v}(M)$ est le groupe de symétrie moléculaire de H_5^+ lorsqu'on suppose infranchissables les barrières de potentiel séparant les 6 configurations d'équilibre possibles du complexe.

La correspondance entre les éléments de C_{2v} et de $C_{2v}(M)$ est donnée dans le tableau V-1 (voir figure 4).

Tableau V-1 : Correspondance entre les éléments du groupe ponctuel C_{2v} et ceux du groupe de symétrie moléculaire de l'ion H_5^+ en absence d'effet tunnel

$C_{2v}(M)$	C_{2v}
E	E
(12)(45)	C_{2a}
E^*	σ_{ab}
(12)(45)*	σ_{ac}



2 - Prise en compte des mouvements internes

La démarche suivie a été développée dans le chapitre I (paragraphe C-3). La table de corrélation du groupe G_{24} et de son sous-groupe $C_{2v}(M)$ est donnée dans le tableau V-2.

Tableau V-2 : Table de corrélation du groupe G_{24} et du groupe $C_{2v}(M)$

G_{24}	$C_{2v}(M)$	G_{24}	$C_{2v}(M)$
A_{1g}^+	A_1	A_{1u}^+	B_2
A_{2g}^+	B_2	A_{2u}^+	A_1
E_g^+	$A_1 \oplus B_2$	E_u^+	$A_1 \oplus B_2$
A_{1g}^-	A_2	A_{1u}^-	B_1
A_{2g}^-	B_1	A_{2u}^-	A_2
E_g^-	$A_2 \oplus B_1$	E_u^-	$A_2 \oplus B_1$

Le tableau V-3 donne la table de corrélation inverse du groupe $C_{2v}(M)$ vers le groupe G_{24} .

Tableau V-3 : Table de corrélation inverse du groupe $C_{2v}(M)$ vers le groupe G_{24}

$C_{2v}(M)$	G_{24}
A_1	$A_{1g}^+ \oplus E_g^+ \oplus A_{2u}^+ \oplus E_u^+$
A_2	$A_{1g}^- \oplus E_g^- \oplus A_{2u}^- \oplus E_u^-$
B_1	$A_{2g}^- \oplus E_g^- \oplus A_{1u}^- \oplus E_u^-$
B_2	$A_{2g}^+ \oplus E_g^+ \oplus A_{1u}^+ \oplus E_u^+$

Chaque niveau d'énergie du complexe H_5^+ est donc décomposé en 4 sous-niveaux : deux non dégénérés et deux dégénérés 2 fois. Cette levée partielle de dégénérescence peut être symboliquement écrite sous la forme :

$$(A \oplus E)_g \oplus (A \oplus E)_u$$

La décomposition $A \oplus E$ correspond à la levée partielle de dégénérescence due au mouvement interne de grande amplitude de l'ion H_3^+ et la décomposition (g,u) correspond à la levée de dégénérescence due au mouvement interne de grande amplitude de la molécule H_2 .

3 - Règles de sélection

La fonction d'onde totale du complexe X_5^+ se transforme sous l'action des opérations du groupe G_{24} comme les représentations :

$$\Gamma_{\text{int}} = A_{2u}^+ \text{ ou } A_{2u}^- \text{ pour } H_5^+$$

$$\Gamma_{\text{int}} = A_{1g}^+ \text{ ou } A_{1g}^- \text{ pour } D_5^+$$

Le moment dipolaire se transforme comme la représentation antisymétrique $\Gamma^* = A_{1g}^-$ du groupe G_{24} et les seules transitions permises entre états rotovibroniques sont :

$$A_{2u}^+ \leftrightarrow A_{2u}^- \text{ pour } H_5^+$$

$$A_{1g}^+ \leftrightarrow A_{1g}^- \text{ pour } D_5^+$$

puisque $A_{2u}^+ \otimes A_{2u}^- = A_{1g}^- = A_{1g}^+ \otimes A_{1g}^-$ (voir eq. I-3).

(La table de multiplication des représentations irréductibles du groupe G_{24} est donnée par le tableau B-3 de l'annexe B).

4 - Poids statistiques des niveaux d'énergie

La représentation $\Gamma_{\text{spin n.}}^{\text{total}}$ du groupe G_{24} engendrée par les fonctions de spin nucléaire du complexe X_5^+ est obtenue par produit direct des représentations engendrées par les fonctions de spin des deux ensembles distincts de noyaux identiques X_2 et X_3^+ :

$$\Gamma_{\text{spin n.}}^{\text{total}} = \Gamma_{\text{spin n.}}^{(X_2)} \otimes \Gamma_{\text{spin n.}}^{(X_3^+)}$$

En utilisant les notations définies au paragraphe C-4 du chapitre I pour les fonctions de spin des atomes H et D, les différentes représentations engendrées par les fonctions de spin nucléaire sont données dans les tableaux V-4 et V-5 pour H_2 et H_3^+ et dans les tableaux V-6 et V-7 pour D_2 et D_3^+ .

Tableau V-4 : représentations $\Gamma_{\text{spin n.}}$ du groupe G_{24}
engendrées par les fonctions d'onde de spin nucléaire de H_2



	E	(123)	(12)	(45)	(123)(45)	(12)(45)	E*	(123)*	(12)*	(45)*	(123)(45)*	(12)(45)*	$\Gamma_{\text{spin n.}}$
$\alpha_4\alpha_5$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	A^+_{1g}
$\alpha_4\beta_5, \alpha_4\beta_5$	2	2	2	0	0	0	2	2	2	0	0	0	$A^+_{1g} \oplus A^+_{1u}$
$\beta_4\beta_5$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	A^+_{1g}

$$\Gamma_{\text{spin n.}}^{(H_2)} = 3 A^+_{1g} \oplus A^+_{1u}$$

Tableau V-5 : Représentations $\Gamma_{\text{spin n.}}$ du groupe G_{24}
engendrées par les fonctions d'onde de spin nucléaire de H_3^+

	E	(123)	(12)	(45)	(123)(45)	(12)(45)	E*	(123)*	(12)*	(45)*	(123)(45)*	(12)(45)*	$\Gamma_{\text{spin n.}}$
$\alpha_1\alpha_2\alpha_3$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	A^+_{1g}
$\alpha_1\alpha_2\beta_3, \alpha_1\beta_2\alpha_3, \beta_1\alpha_2\alpha_3$	3	0	1	3	0	1	3	0	1	3	0	1	$A^+_{1g} \oplus E^+_g$
$\alpha_1\beta_2\beta_3, \beta_1\alpha_2\beta_3, \beta_1\beta_2\alpha_3$	3	0	1	3	0	1	3	0	1	3	0	1	$A^+_{1g} \oplus E^+_g$
$\beta_1\beta_2\beta_3$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	A^+_{1g}



$$\Gamma_{\text{spin n.}}^{(H_3^+)} = 4 A^+_{1g} \oplus 2 E^+_g$$

Tableau V-6 : Représentations $\Gamma_{\text{spin n.}}$ du groupe G_{24}
engendrées par les fonctions d'onde de spin nucléaire de D_2



	E	(123)	(12)	(45)	(123)(45)	(12)(45)	E*	(123)*	(12)*	(45)*	(123)(45)*	(12)(45)*	$\Gamma_{\text{spin n.}}$
$\lambda_4 \lambda_5$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	A^+_{1g}
$\lambda_4 \mu_5, \mu_4 \lambda_5$	2	2	2	0	0	0	2	2	2	0	0	0	$A^+_{1g} \oplus A^+_{1u}$
$\mu_4 \mu_5, \lambda_4 \nu_5, \nu_4 \lambda_5$	3	3	3	1	1	1	3	3	3	1	1	1	$2A^+_{1g} \oplus A^+_{1u}$
$\mu_4 \nu_5, \nu_4 \mu_5$	2	2	2	0	0	0	2	2	2	0	0	0	$A^+_{1g} \oplus A^+_{1u}$
$\nu_4 \nu_5$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	A^+_{1g}

$$\Gamma_{\text{spin n.}}^{(D_2)} = 6 A^+_{1g} \oplus 3 A^+_{1u}$$

Tableau V-7 : Représentations $\Gamma_{\text{spin n.}}$ du groupe G_{24}
engendrées par les fonctions d'onde de spin nucléaire de D_3^+

	E	(123)	(12)	(45)	(123)(45)	(12)(45)	E*	(123)*	(12)*	(45)*	(123)(45)*	(12)(45)*	$\Gamma_{\text{spin n.}}$
$\lambda_1\lambda_2\lambda_3$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	A^+_{1g}
$\lambda_1\lambda_2\mu_3, \lambda_1\mu_2\lambda_3, \mu_1\lambda_2\lambda_3$	3	0	1	3	0	1	3	0	1	3	0	1	$A^+_{1g} \oplus E^+_g$
$\lambda_1\lambda_2\nu_3, \lambda_1\nu_2\lambda_3, \nu_1\lambda_2\lambda_3$	3	0	1	3	0	1	3	0	1	3	0	1	$A^+_{1g} \oplus E^+_g$
$\lambda_1\mu_2\mu_3, \mu_1\lambda_2\mu_3, \mu_1\mu_2\lambda_3$	3	0	1	3	0	1	3	0	1	3	0	1	$A^+_{1g} \oplus E^+_g$
$\lambda_1\mu_2\nu_3, \lambda_1\nu_2\mu_3, \mu_1\lambda_2\nu_3$	6	0	0	6	0	0	6	0	0	6	0	0	$A^+_{1g} \oplus A^+_{2g} \oplus 2E^+_g$
$\mu_1\nu_2\lambda_3, \nu_1\lambda_2\mu_3, \nu_1\mu_2\nu_3$													
$\mu_1\mu_2\mu_3$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	A^+_{1g}
$\nu_1\nu_2\lambda_3, \nu_1\lambda_2\nu_3, \lambda_1\nu_2\nu_3$	3	0	1	3	0	1	3	0	1	3	0	1	$A^+_{1g} \oplus E^+_g$
$\nu_1\mu_2\mu_3, \mu_1\nu_2\mu_3, \mu_1\mu_2\nu_3$	3	0	1	3	0	1	3	0	1	3	0	1	$A^+_{1g} \oplus E^+_g$
$\nu_1\nu_2\mu_3, \nu_1\mu_2\nu_3, \mu_1\nu_2\nu_3$	3	0	1	3	0	1	3	0	1	3	0	1	$A^+_{1g} \oplus E^+_g$
$\nu_1\nu_2\nu_3$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	A^+_{1g}



$$\Gamma_{\text{spin n.}}^{(D_3^+)} = 10 A^+_{1g} \oplus A^+_{2g} \oplus 8 E^+_g$$

Nous obtenons à l'aide de la table de multiplication des représentations irréductibles du groupe G_{24} (Annexe B - Tableau B-3) :

$$\Gamma_{\text{spin n.}}^{\text{total}}(H_5^+) = 12 A_{1g}^+ \oplus 6 E_g^+ \oplus 4 A_{1u}^+ \oplus 2 E_u^+$$

$$\Gamma_{\text{spin n.}}^{\text{total}}(D_5^+) = 60 A_{1g}^+ \oplus 6 A_{2g}^+ \oplus 48 E_g^+ \oplus 30 A_{1u}^+ \oplus 3 A_{2u}^+ \oplus 24 E_u^+$$

Les poids statistiques des niveaux d'énergie rotovibroniques de H_5^+ et D_5^+ sont donnés dans les tableaux (V-8) et (V-9).

Tableau V-8 : Poids statistiques des niveaux d'énergie rotovibronique de H_5^+



Γ_{rtve}	$\Gamma_{\text{spin n.}}$	Γ_{int}	poids statistiques
A_{1g}^+	-	-	0
A_{2g}^+	$4A_{1u}^+$	A_{2u}^+	4
E_g^+	$2E_u^+$	A_{2u}^+	2
A_{1g}^-	-	-	0
A_{2g}^-	$4A_{1u}^+$	A_{2u}^-	4
E_g^-	$2E_u^+$	A_{2u}^-	2
A_{1u}^+	-	-	0
A_{2u}^+	$12A_{1g}^+$	A_{2u}^+	12
E_u^+	$6E_g^+$	A_{2u}^+	6
A_{1u}^-	-	-	0
A_{2u}^-	$12A_{1g}^+$	A_{2u}^-	12
E_u^-	$6E_g^+$	A_{2u}^-	6

**Tableau V-9 : Poids statistiques des niveaux
d'énergie rotovibronique de D_5^+**

Γ_{rtve}	$\Gamma_{spin\ n.}$	Γ_{int}	poids statistiques
A^+_{1g}	$60A^+_{1g}$	A^+_{1g}	60
A^+_{2g}	$6A^+_{2g}$	A^+_{1g}	6
E^+_g	$48E^+_g$	A^+_{1g}	48
A^-_{1g}	$60A^+_{1g}$	A^-_{1g}	60
A^-_{2g}	$6A^+_{2g}$	A^-_{1g}	6
E^-_g	$48E^+_g$	A^-_{1g}	48
A^+_{1u}	$30A^+_{1u}$	A^+_{1g}	30
A^+_{2u}	$3A^+_{2u}$	A^+_{1g}	3
E^+_u	$24E^+_u$	A^+_{1g}	24
A^-_{1u}	$30A^+_{1u}$	A^-_{1g}	30
A^-_{2u}	$3A^+_{2u}$	A^-_{1g}	3
E^-_u	$24E^+_u$	A^-_{1g}	24

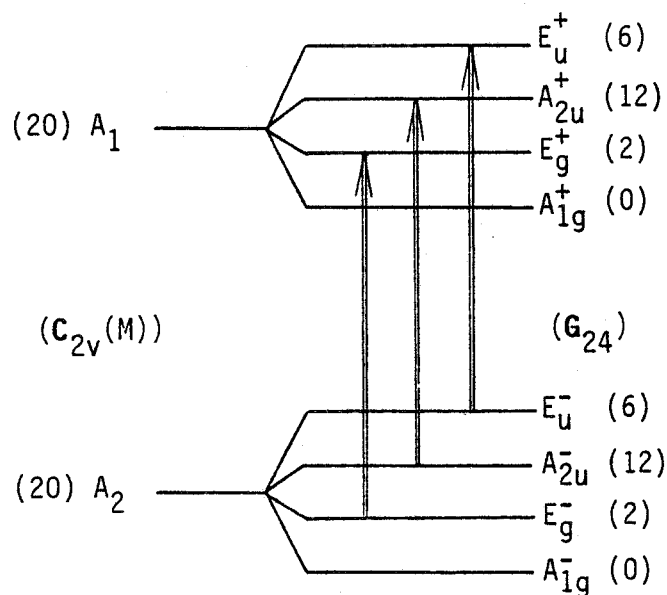


5 - Spectres rotationnels

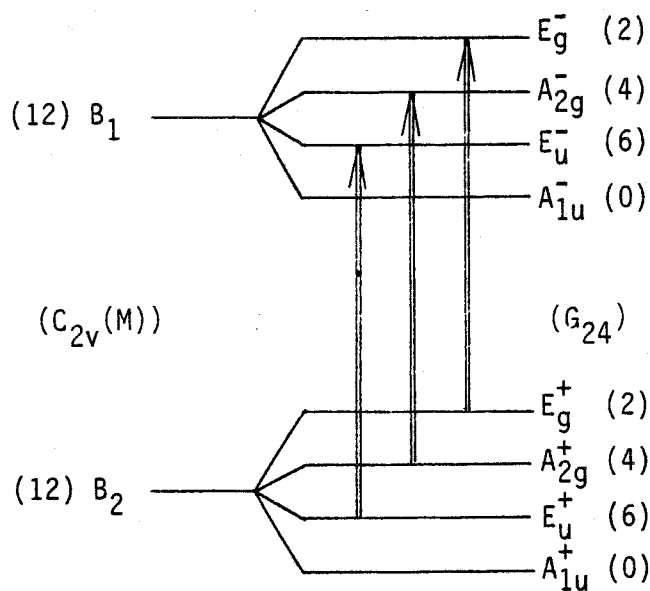
En utilisant les résultats précédents et la classification des niveaux d'énergie de rotation suivant les valeurs de J , K_a , K_c (Tableau I-11) dans le groupe $C_{2v}(M)$, les transitions $J'', K''_a, K''_c \leftarrow J', K'_a, K'_c$ de type μ_a possibles sont schématiquement les suivantes (les poids statistiques de chaque niveau d'énergie sont rappelés entre parenthèses) :

a) H_5^+

i) K'_a pair ; K'_c pair ou impair



ii) K'_a impair ; K'_c pair ou impair

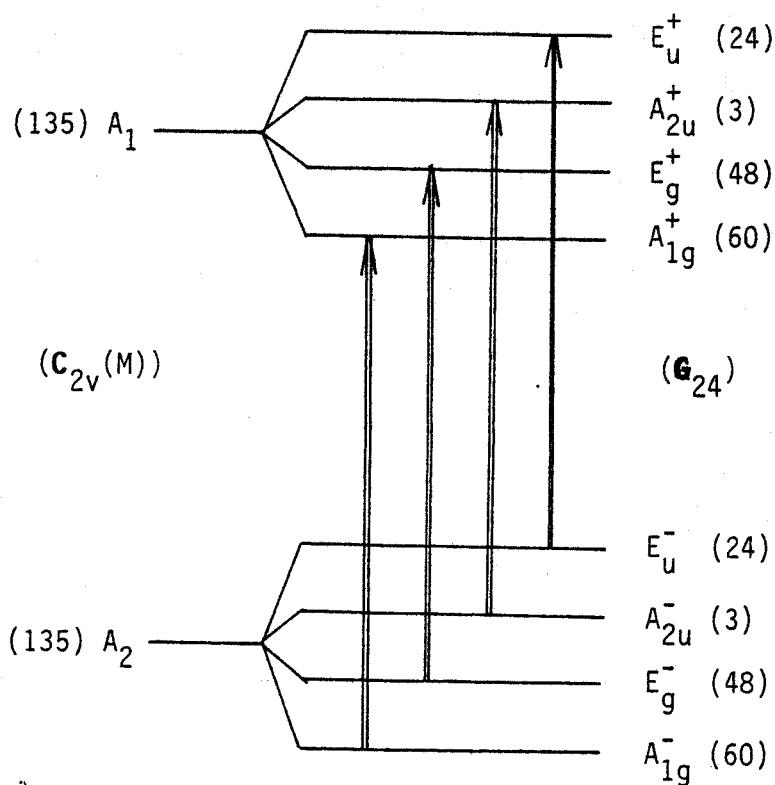


Dans les 2 cas, K'_a pair ou impair, les transitions rotationnelles sont décomposées en triplets dont les intensités sont dans les rapports :

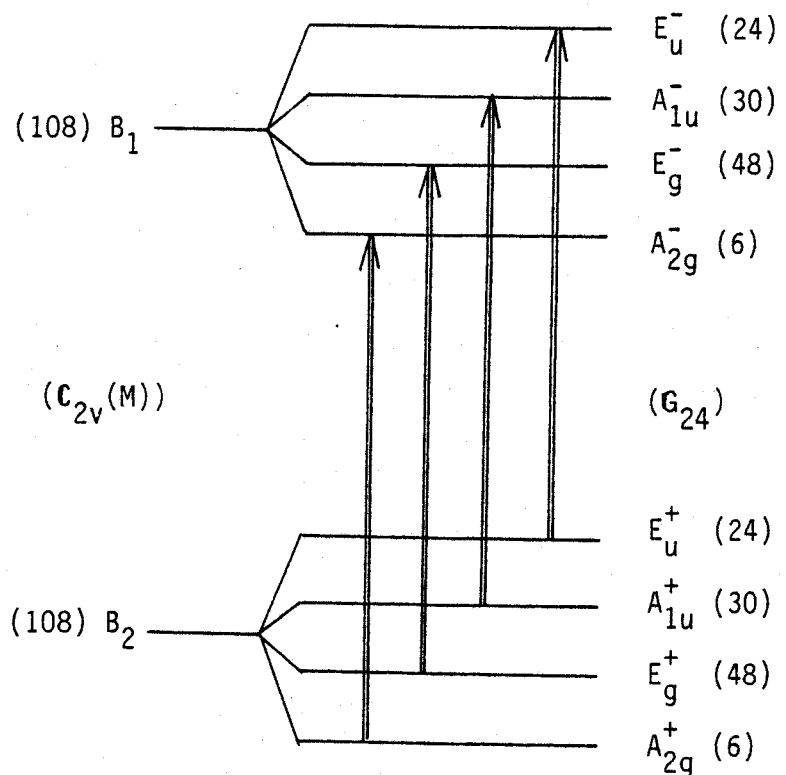
K'_a	rapports d'intensité des 3 composantes
pair	12/6/2
impair	6/4/2

b) D_5^+

i) K'_a pair ; K'_c pair ou impair



ii) K'_a impair ; K'_c pair ou impair



Les transitions rotationnelles constituent dans ce cas des quadruplets dont les intensités sont dans les rapports :

K'a	Rapport d'intensité des 4 composantes
pair	60/48/24/3
impair	48/30/24/6

Conclusion : la levée partielle de dégénérescence des niveaux d'énergie de l'ion H_5^+ (ou D_5^+) par effet tunnel conduit à l'éclatement des transitions rotationnelles en 3 (ou 4) composantes : les rapports d'intensité entre ces différentes composantes, calculés à l'aide du groupe de symétrie moléculaire, constituent une signature caractéristique de ce complexe et devrait permettre l'identification de son spectre rotationnel au laboratoire et éventuellement dans le milieu interstellaire.

B - ESTIMATION DE LA CONCENTRATION

Avant d'entreprendre une recherche expérimentale du spectre rotationnel de H_5^+ (ou D_5^+), il convient de s'assurer que, dans les conditions requises pour l'expérience, ce complexe est présent en concentration suffisante pour être détectable.

En ce qui concerne une recherche au laboratoire, les conditions expérimentales sont analogues à celles qui ont permis la détection de ArH_3^+ . Il s'agit donc, à partir de considérations de cinétique chimique élémentaires d'une part, d'autre part des caractéristiques spectroscopiques des deux complexes (fréquences des transitions, moment dipolaire), de comparer les signaux attendus dans les deux cas. En ce qui concerne une éventuelle recherche par radioastronomie, on se contentera de prendre en compte les processus les plus rapides de formation et de destruction pour essayer d'évaluer l'ordre de grandeur de l'abondance de ce complexe dans le milieu interstellaire.

Les conditions physico-chimiques du laboratoire et du milieu interstellaire ne sont nullement comparables et les processus de formation et de destruction dominants y sont très différents. Dans les deux cas, la formation du complexe fait intervenir un complexe excité. Au laboratoire, l'énergie excédentaire est emportée sous forme d'énergie cinétique lors d'une collision avec un troisième corps. Dans le milieu interstellaire très dilué, une collision à trois corps est très improbable et l'énergie excédentaire est évacuée par émission d'un photon infrarouge.

1 - Conditions du laboratoire

Puisqu'un abaissement de la température de la cellule est favorable (et même nécessaire) à la formation des ions H_5^+ en quantité suffisante pour une observation spectroscopique, notre estimation sera faite à 50 K.

Le processus de formation de H_5^+ par la réaction à trois corps



a pour constante de vitesse :

$$k_{3B} = 4,5 \cdot 10^{-24} \cdot T^{-2,3} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1} \quad (V-1)$$

entre 86 et 300 K (HIRAKAO et KEBARLE 1975), ce qui donne par extrapolation :

$$k_{3B} = 5,5 \cdot 10^{-28} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1} \text{ à } 50 \text{ K.}$$

La réaction inverse a pour constante de vitesse (HIRAKAO et KEBARLE 1975) :

$$k_{-1} = 8,7 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(-\frac{4220}{T}\right) \quad (\text{cm}^3 \text{ s}^{-1})$$

qui prend une valeur totalement négligeable à 50 K. Parmi les processus de destruction prépondérants à cette température, la réaction de recombinaison dissociative avec les électrons ($H_5^+ + e^-$) est caractérisée par une constante α_e mesurée par LEU et al. (1973) à la température de 205 K, soit $\alpha_e = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. En supposant une variation de α_e avec la température proportionnelle à $T^{-1/2}$ comme pour H_3^+ (LEU et al. 1973), nous obtenons :

$$\alpha_e = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ à } 50 \text{ K.}$$

La durée de vie τ des ions H_5^+ déterminée par la recombinaison avec les électrons vérifie alors :

$$\frac{1}{\tau} = \alpha_e \cdot [e^-]$$

La neutralité électrique dans la zone de leur négative de la cellule donne :

$[H_3^+] \equiv [e^-]$, concentration que nous avons estimé à $2,3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ (paragraphe B-1-d du chapitre II) à la température de 100 K et qui ne peut qu'augmenter quand la température diminue. Ces valeurs permettent d'estimer l'ordre de grandeur de la durée de vie des ions H_5^+ à 1 μs . Dans ces conditions, la diffusion ambipolaire est pratiquement négligeable (MENTZANI 1964). Pour un état stationnaire dans la cellule, $[H_5^+]$ vérifie, compte-tenu des résultats précédents :

$$\frac{d[H_5^+]}{dt} = k_{3B} [H_3^+] [H_2]^2 - \alpha_e [H_5^+] [e^-] = 0$$

$$\text{Soit } [H_5^+] \equiv \frac{k_{3B} \cdot [H_2]^2}{\alpha_e} = 1,1 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$$

pour une pression totale de 20 m Torr d'hydrogène.

Le spectre millimétrique de l'ion H_5^+ peut être très approximativement prédit en utilisant la structure géométrique de cet ion calculée par YAMAGUCHI et al. (1987). Les constantes de rotation de cet ion seraient alors :

$$\begin{aligned} A &\equiv 802\,200 \text{ MHz} \\ B &\equiv 96\,250 \text{ MHz} \\ C &\equiv 95\,500 \text{ MHz} \end{aligned}$$

ce qui conduit à une fréquence de l'ordre de 380 GHz pour la transition $2,0,2 \leftarrow 1,0,1$. Avec un moment dipolaire $\mu = 1,5$ debyes et en supposant, comme pour ArD_3^+ , un élargissement collisionnel de 30 MHz/Torr, le coefficient d'absorption maximum de cette transition est :

$$\alpha(H_5^+) = 4,3 \cdot x(H_5^+) \quad (\text{en cm}^{-1})$$

où $x(H_5^+)$ est la fraction molaire du complexe H_5^+ à la pression totale $P = 20$ m Torr, et à la température $T = 50$ K. A $T = 100$ K, et pour une pression totale de 22 m Torr, le coefficient d'absorption maximum pour la transition $11,0,11 \leftarrow 10,0,10$ de ArD_3^+ est reliée à la fraction molaire $x(\text{ArD}_3^+)$ par :

$$\alpha(\text{ArD}_3^+) = 8,6 \cdot x(\text{ArD}_3^+) \quad (\text{en cm}^{-1}).$$

La concentration en ArD_3^+ a été estimée à 3.10^8 cm^{-3} (voir paragraphe B-1-c du chapitre II) ; on en déduit que le signal attendu pour la transition $2,0,2 \leftarrow 1,0,1$ de H_5^+ à 50 K est du même ordre de grandeur que celui observé pour la transition $11,0,11 \leftarrow 10,0,10$ de ArD_3^+ à 100 K.

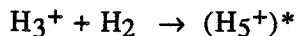
Ce résultat montre que l'observation au laboratoire du spectre millimétrique de l'ion H_5^+ est tout à fait possible, à condition d'abaisser la température de la cellule à 50 K.

2 - Conditions du milieu interstellaire

La constante de vitesse caractérisant l'association radiative, seul processus intervenant dans le milieu interstellaire, peut être estimé à partir de la constante de vitesse caractérisant les réactions à trois corps (réaction (1)) (HERBST et al. 1983). On peut en effet écrire :

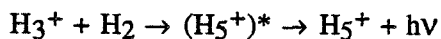
$$k_{3B} = K(T) \cdot k_s$$

où $K(T)$ est la constante de l'équilibre caractérisant la formation du complexe excité :



et k_s est la constante de stabilisation collisionnelle qui peut être estimée à $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (taux de Langevin typique).

La réaction d'association radiative :



peut être caractérisée de façon similaire par la constante

$$k_{AR} = K(T) \cdot k_r \quad (\text{HERBST 1980})$$

où k_r est la constante de stabilisation radiative dont la valeur est habituellement comprise entre 10 et 1000 s^{-1} .

Dans le cas de H_5^+ , k_r peut être estimée à 100 s^{-1} sur la base des calculs ab initio (YAMAGUCHI et al. 1987).

Dans ces conditions, on a :

$$\frac{k_{AR}}{k_{3B}} = 10^{11}$$

ce qui conduit à :

$$k_{AR} = 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ à } T = 10 \text{ K}$$

(en utilisant la relation V-1 du paragraphe précédent).

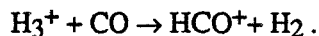
Les réactions de destruction de l'ion H_5^+ sont les suivantes :

- les collisions avec le constituant le plus abondant du milieu interstellaire, H_2 . Il s'agit donc de la réaction inverse de la réaction (1), dont la constante de vitesse (voir paragraphe précédent) prend une valeur totalement négligeable à 10 K ;

- les collisions avec CO, deuxième constituant du milieu interstellaire par ordre d'abondance, soit :



réaction qui doit être analogue à celle de la destruction de H_3^+ , soit :



Nous supposons les constantes de vitesse $k_{5,CO}$ et $k_{3,CO}$ de ces deux réactions égales par analogie avec les réactions de destruction par collision du complexe $H_3O^+-(H_2O)_n$ avec D_2O dont les constantes de vitesse sont identiques pour $n = 1$ et 2 (SMITH et al. 1980). Soit, $k_{5,CO} = 1.10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (DULEY et WILLIAMS, 1984) ;

- la recombinaison dissociative avec les électrons dont la constante de vitesse est estimée dans le milieu interstellaire à $\alpha_e \cong 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à $T = 10 \text{ K}$ (DULEY et WILLIAMS 1984).

L'équation de conservation de $[H_5^+]$ est alors écrite compte-tenu des résultats précédents :

$$\frac{d[H_5^+]}{dt} = k_{AR} [H_3^+] [H_2] - k_{5,CO} [H_5^+] [CO] - \alpha_e [H_5^+] [e^-].$$

Dans un nuage dense, pour lequel $[H_2] = 10^4 \text{ cm}^{-3}$ par exemple, $[e^-] \cong 10^{-4} \text{ cm}^{-3}$ (DULEY et WILLIAMS 1984).

D'autre part dans le milieu interstellaire,

$$\frac{[H_2]}{[CO]} \cong 10^4$$

si bien que :

$$\begin{aligned} k_{5,CO} [CO] &\equiv 10^{-9} \text{ s}^{-1} \\ \text{et } \alpha_e [e^-] &\equiv 10^{-10} \text{ s}^{-1} . \end{aligned}$$

Approximativement, nous avons donc :

$$\frac{[H_5^+]}{[H_3^+]} \equiv \frac{k_{AR}}{k_{5,CO}} \frac{[H_2]}{[CO]} \equiv 10^{-2}$$

et l'abondance de H_5^+ pourrait donc être du même ordre de grandeur que celle de H_2D^+ (PHILLIPS et al. 1985). La détection probable de H_2D^+ dans NGC 2264 (PHILLIPS et al. 1985) indique qu'une éventuelle recherche de H_5^+ ne serait pas déraisonnable et une telle hypothèse a d'ailleurs déjà été envisagée (BURKE 1975).

Toutefois, cette estimation reste très approximative dans la mesure où, d'une part les modèles sont très simplifiés et d'autre part, les évaluations des constantes de vitesse sont souvent encore incertaines. Ainsi des résultats récents concernant la recombinaison dissociative de H_3^+ (ADAMS et SMITH 1985) ont conduit à une diminution de la constante α_e de plusieurs ordres de grandeur, ce qui modifie profondément les modèles utilisés pour décrire la chimie du milieu interstellaire.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons présenté la première étude à haute résolution d'un complexe ionique, ArH_3^+ , et de ses substitutions deutérées. Cette étude a conduit à une détermination de la structure géométrique de ce complexe, et a immédiatement suscité des calculs de chimie quantique qui se sont révélés en bon accord avec cette détermination expérimentale.

Le dédoublement observé sur certaines transitions rotationnelles a suggéré l'existence d'un mouvement interne de grande amplitude et les spectres ont été interprétés à l'aide d'un hamiltonien de rotation interne à un seul degré de liberté interne (l'angle de torsion).

Les principales caractéristiques des spectres de ArH_3^+ et ArD_3^+ ont alors été reproduites de façon satisfaisante en utilisant un modèle flexible, dans lequel tous les paramètres géométriques des complexes sont fonctions du seul angle de torsion, mais une telle procédure n'a pas pu être employée dans le cas de ArH_2D^+ et ArD_2H^+ , compte-tenu de la quantité restreinte de données expérimentales actuellement disponibles. D'une façon générale, l'insuffisance des données expérimentales n'a pas permis de déterminer un jeu complet de paramètres moléculaires, et un certain nombre de coefficients de distorsion centrifuge a été fixé à zéro. Dans ces conditions, il est difficile de discuter la validité du modèle choisi et la nécessité d'un modèle plus élaboré prenant en compte l'éventuel mouvement de l'argon hors du plan des hydrogènes. Les problèmes théoriques ainsi soulevés ne pourront être abordés que lorsque des mesures plus complètes seront disponibles, tant dans les domaines millimétrique, qu'infrarouge.

Dans ce dernier domaine, il n'existe actuellement aucun résultat expérimental. Cependant, l'analyse vibrationnelle présentée dans le chapitre IV a fourni une prévision des fréquences harmoniques de vibration de ArD_3^+ en assez bon accord avec les calculs *ab initio*, qui prévoient par ailleurs que certaines d'entre elles seront particulièrement intenses.

Le vif intérêt soulevé par les résultats obtenus encourage évidemment la recherche d'autres complexes ioniques par la même technique. Si la haute sensibilité et la large bande d'accord du spectromètre utilisé en font un instrument bien adapté à ce type d'étude, il faut cependant remarquer que ArH_3^+ constitue un cas spécialement favorable, compte-tenu de la valeur très élevée de son moment dipolaire électrique (8 debyes), et la très faible concentration obtenue ($2 \cdot 10^{-7}$) illustre bien les difficultés de ce genre d'expériences.

Il est donc indispensable de travailler à la mise au point de méthodes de production plus efficaces et il semble intéressant d'explorer les possibilités offertes par les décharges électriques à très basse température ($T \leq 50$ K), malgré les nombreux problèmes techniques auxquels on se trouvera confronté. Des

expériences récentes en jets supersoniques (HOVDE et SAYKALLY, 1987) suggèrent également que des expériences d'absorption directe sont envisageables dans un tel jet, c'est-à-dire dans des conditions favorables à la formation de complexes.

Le complexe H_5^+ est évidemment l'un des premiers candidats en raison de son intérêt théorique, car il s'agit d'un système relativement simple, susceptible d'être étudié en détail par les méthodes de la chimie quantique, et de son intérêt expérimental, dans la mesure où il est présent dans des systèmes physico-chimiques extrêmement variés (OKUMURA et al., 1988). C'est en particulier l'un des rares complexes ioniques susceptibles d'être présent dans le milieu interstellaire. Les estimations effectuées dans le chapitre V ont par ailleurs montré que sa détection au laboratoire est possible.

D'autres complexes ioniques sont également susceptibles d'être observés, en raison de leur relative stabilité. Certains, tel que He_2-H^+ (énergie de liaison de 10 kcal/mole) (DYKSTRA 1983) ou Ar_2-H^+ (ADAMS et al. 1970) ne sont pas polaires et ne pourront être détectés que par spectroscopie infra-rouge. D'autres, polaires, pourront être observés en spectroscopie millimétrique. Ainsi, NO^+-N_2 (FERGUSON et al., 1979), abondant dans l'ionosphère, possède un moment dipolaire électrique de quelques debyes et une énergie de liaison de l'ordre de 5 kcal/mole, ce qui constitue un ensemble de paramètres favorables pour une éventuelle détection.

Enfin, d'autres espèces probablement moins polaires, telles que $Ar-N_2^+$ peuvent également être recherchées. En effet, même si les intensités des transitions attendues sont plus faibles que dans le cas de ArH_3^+ , ce handicap est au moins partiellement compensé par une énergie de liaison beaucoup plus élevée (26 kcal/mole au lieu de 8 kcal/mole) (TENG et CONWAY 1973) qui laisse espérer une concentration plus forte.

ANNEXES

ANNEXE A

TABLES DE CARACTERES

Tableau A1 : Table de caractères du groupe $G_{12} \equiv D_{3h}$

G_{12} :	E	(123) (132)	(12) (23) (13)	E*	(123)* (132)*	(12)* (13)* (23)*
	1	2	3	1	2	3
A' ₁	1	1	1	1	1	1
A' ₂	1	1	-1	1	1	-1
E'	2	-1	0	2	-1	0
A'' ₁	1	1	1	-1	-1	-1
A'' ₂	1	1	-1	-1	-1	1
E''	2	-1	0	-2	1	0

Tableau A2 : Table de caractères du groupe $C_{2v}(M)$

$C_{2v}(M)$:	E	(12)	E*	(12)*	
	1	1	1	1	
C_{2v} :	E	C_{2a}	σ_{ab}	σ_{ac}	
rot. équi.	R^0	R^{π_a}	R^{π_c}	R^{π_b}	
A ₁	1	1	1	1	T _a
A ₂	1	1	-1	-1	R _a (J _a)
B ₁	1	-1	-1	1	T _c , R _b (J _b)
B ₂	1	-1	1	-1	T _b , R _c (J _c)

Tableau A3 : Table de caractères du groupe $C_s(M)$

$C_s(M)$:	E	E*
	1	1
C_s :	E	σ_{ab}
rot. équi. :	R^0	R^{π_c}
A'	1	1
A''	1	-1

Tableau A4 : Table de caractères du groupe $G_{24} \equiv D_{6h}$

	E (123) (12) (45) (123)(45) (12)(45)						E* (123)* (12)* (45)* (123)(45)* (12)(45)*					
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
A_{1g}^+	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}^+	1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1
E_g^+	2	-1	0	2	-1	0	2	-1	0	2	-1	0
A_{1g}^-	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2g}^-	1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1
E_g^-	2	-1	0	2	-1	0	-2	1	0	-2	1	0
A_{1u}^+	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
A_{2u}^+	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1
E_u^+	2	-1	0	-2	1	0	2	-1	0	-2	1	0
A_{1u}^-	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1
A_{2u}^-	1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1
E_u^-	2	-1	0	-2	1	0	-2	1	0	2	-1	0



ANNEXE B

TABLE DES PRODUITS DIRECTS DES REPRÉSENTATIONS IRRÉDUCTIBLES D'UN GROUPE

Le produit direct de deux représentations irréductibles d'un groupe G est développé en série de Clebsch-Gordan sous la forme :

$$\Gamma^{(a)} \otimes \Gamma^{(b)} = \bigoplus_{c=1}^r P_{(c)}^{(ab)} \cdot \Gamma^{(c)}$$

où $\Gamma^{(a)}$, $\Gamma^{(b)}$ et $\Gamma^{(c)}$ sont des représentations irréductibles de G et r leur nombre.

Les coefficients de la composition sont donnés par :

$$P_{(c)}^{(ab)} = \frac{1}{g} \sum_{j=1}^r r_j \chi_j^{(a)} \chi_j^{(b)} \chi_j^{(c)*}$$

où g est l'ordre du groupe, r_j le nombre d'éléments appartenant à la classe C_j et $\chi_j^{(a)}$, $\chi_j^{(b)}$, $\chi_j^{(c)}$ les caractères respectifs des représentations irréductibles $\Gamma^{(a)}$, $\Gamma^{(b)}$ et $\Gamma^{(c)}$ pour les éléments de la classe C_j .

Tableau B1 : Table de multiplication des représentations irréductibles
du groupe $C_{2v}(M)$

	A_1	A_2	B_1	B_2
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2
A_2		A_1	B_2	B_1
B_1			A_1	A_2
B_2				A_1

Tableau B2 : Table de multiplication des représentations irréductibles
du groupe G_{12}

	A'_1	A'_2	E'	A''_1	A''_2	E''
A'_1	A'_1	A'_2	E'	A''_1	A''_2	E''
A'_2		A'_1	E'	A''_2	A''_1	E''
E'			$A'_1 \oplus A'_2 \oplus E'$	E''	E''	$A''_1 \oplus A''_2 \oplus E''$
A''_1				A'_1	A'_2	E'
A''_2					A'_1	E'
E''						$A'_1 \oplus A'_2 \oplus E'$



Tableau B3 : Table de multiplication des représentations irréductibles
du groupe G_{24}

	A^+1g	A^+2g	E^+g	A^-1g	A^-2g	E^-g	A^+1u	A^+2u	E^+u	A^-1u	A^-2u	E^-u
A^+1g	A^+1g	A^+2g	E^+g	A^-1g	A^-2g	E^-g	A^+1u	A^+2u	E^+u	A^-1u	A^-2u	E^-u
A^+2g	A^+1g	A^+2g	E^+g	A^-2g	A^-1g	E^-g	A^+2u	A^+1u	E^+u	A^-2u	A^-1u	E^-u
E^+g	$A^+1g \oplus A^+2g \oplus E^+g$	E^-g	$A^-1g \oplus A^-2g \oplus E^-g$	E^+g	E^+u	$A^+1u \oplus A^+2u \oplus E^+u$	E^-u	$A^-1u \oplus A^-2u \oplus E^-u$	E^-u	$A^+1u \oplus A^+2u \oplus E^+u$	E^-u	E^-u
A^-1g	A^+1g	A^+2g	E^+g	A^-1g	A^-2g	E^-g	A^+1u	A^+2u	E^+u	A^-1u	A^-2u	E^-u
A^-2g	A^+1g	A^+2g	E^+g	A^-2g	A^-1g	E^-g	A^+2u	A^+1u	E^+u	A^-2u	A^-1u	E^-u
E^-g	$A^+1g \oplus A^+2g \oplus E^+g$	E^-g	$A^-1g \oplus A^-2g \oplus E^-g$	E^+g	E^+u	$A^+1u \oplus A^+2u \oplus E^+u$	E^-u	$A^-1u \oplus A^-2u \oplus E^-u$	E^-u	$A^+1u \oplus A^+2u \oplus E^+u$	E^-u	E^-u
A^+1u	A^+1g	A^+2g	E^+g	A^-1g	A^-2g	E^-g	A^+1u	A^+2u	E^+u	A^-1u	A^-2u	E^-u
A^+2u	A^+1g	A^+2g	E^+g	A^-2g	A^-1g	E^-g	A^+2u	A^+1u	E^+u	A^-2u	A^-1u	E^-u
E^+u	$A^+1g \oplus A^+2g \oplus E^+g$	E^-g	$A^-1g \oplus A^-2g \oplus E^-g$	E^+g	E^+u	$A^+1u \oplus A^+2u \oplus E^+u$	E^-u	$A^-1u \oplus A^-2u \oplus E^-u$	E^-u	$A^+1u \oplus A^+2u \oplus E^+u$	E^-u	E^-u
A^-1u	A^+1g	A^+2g	E^+g	A^-1g	A^-2g	E^-g	A^+1u	A^+2u	E^+u	A^-1u	A^-2u	E^-u
A^-2u	A^+1g	A^+2g	E^+g	A^-2g	A^-1g	E^-g	A^+2u	A^+1u	E^+u	A^-2u	A^-1u	E^-u
E^-u	$A^+1g \oplus A^+2g \oplus E^+g$	E^-g	$A^-1g \oplus A^-2g \oplus E^-g$	E^+g	E^+u	$A^+1u \oplus A^+2u \oplus E^+u$	E^-u	$A^-1u \oplus A^-2u \oplus E^-u$	E^-u	$A^+1g \oplus A^+2g \oplus E^+g$	E^-g	E^-g



ANNEXE C

REDUCTIBILITE D'UNE REPRESENTATION QUELCONQUE D'UN GROUPE G

Une représentation quelconque Γ d'un groupe G peut être en général réduite sous la forme d'une somme directe de représentations irréductibles $\Gamma^{(a)}$ du groupe, soit :

$$\Gamma = \bigoplus_{a=1}^r c_{(a)}^{(\Gamma)} \cdot \Gamma^{(a)}$$

$$\text{avec } c_{(a)}^{(\Gamma)} = \frac{1}{g} \sum_{j=1}^r r_j \chi_j^{(a)*} \cdot \chi_j^{(\Gamma)}$$

où $\chi_j^{(\Gamma)}$ est le caractère de la représentation Γ pour les éléments de la classe C_j du groupe. Les autres notations ont été définies dans l'annexe B.

ANNEXE D

Tableau D1 : Poids statistiques des niveaux d'énergie de rotation de D_3^+ dans le groupe D_{3h}

$K^{(a)}$	$\Gamma_{\text{rot}}^{(b)}$	$\Gamma_{\text{spin n.}}^{(c)}$	poids statistiques
0 $\begin{cases} J \text{ pair} \\ J \text{ impair} \end{cases}$	A'_1	$10A'_1$	10
	A'_2	A'_2	1
$6n \pm 1$	E''	$8E'$	8
$6n \pm 2$	E'	$8E'$	8
$6n \pm 3$	$A''_1 \oplus A''_2$	$10A'_1 \oplus A'_2$	11
$6n \pm 6$	$A'_1 \oplus A'_2$	$10A'_1 \oplus A'_2$	11



(a) n est un entier

(b) voir "BUNKER 1979" p 237

(c) $\Gamma_{\text{int}} = A'_1$ ou A''_1 et $\Gamma_{\text{spin n.}} = 10A'_1 \oplus A'_2 \oplus 8E'$ d'après chapitre I, § C-4-d.

Tableau D2 : Poids statistiques des niveaux d'énergie de rotation de ArD_3^+ dans le groupe C_{2v}

K_a	K_c	Γ_{rot}	$\Gamma_{\text{spin n.}}^{(a)}$	poids statistiques
pair	pair	A_1	$18A_1$	18
pair	impair	A_2	$18A_1$	18
impair	pair	B_2	$9B_2$	9
impair	impair	B_1	$9B_2$	9

(a) $\Gamma_{\text{int}} = A_1$ ou A_2 et $\Gamma_{\text{spin n.}} = 18A_1 \oplus 9B_2$ d'après le chapitre I, § C-4d et tableau I-1.

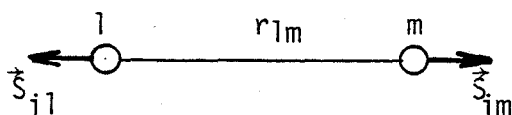
ANNEXE E

VECTEURS DE WILSON ET COEFFICIENTS $B_{il}^{(s)\alpha}$, $T_{\alpha\beta}^{(k)}$ et $[J_{\alpha\beta}^{(i)}]^e$

I - Détermination des vecteurs de Wilson $\vec{S}_{il}$ associés à la coordonnée interne R_i et à l'atome l d'une molécule quelconque

Ces vecteurs sont exprimés à partir des vecteurs unitaires $\vec{e}_{lm}$ portés par les directions des liaisons entre les atomes l et m. Suivant les différents types de coordonnée interne, nous avons :

a) Allongement Δr d'une liaison entre les atomes l et m

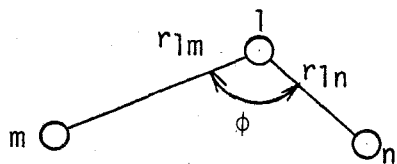


Nous écrirons dans ce cas :

$$\vec{S}_{il} = -\vec{e}_{lm} = -\vec{S}_{im}$$

Puisque les déplacements des autres atomes de la molécule n'affectent pas la coordonnée interne R_i , les vecteurs $\vec{S}_{ip}$ ($p \neq l, m$) sont nuls.

b) Variation $\Delta\phi$ de l'angle ϕ entre deux liaisons



En posant $\cos \phi = \vec{e}_{lm} \cdot \vec{e}_{ln}$ et en utilisant la définition d'un vecteur

$$\text{unitaire } \vec{e}_{lm} = \frac{\vec{r}_{lm}}{r_{lm}},$$

on détermine aisément la coordonnée interne $\Delta\Phi$.

Les vecteurs de Wilson sont :

$$\vec{S}_{im} = \frac{\cos \phi \cdot \vec{e}_{lm} - \vec{e}_{ln}}{r_{lm} \sin \phi}$$

II - Les vecteurs de Wilson de l'ion ArX_3^+

a) Composantes des vecteurs unitaires $\vec{e}_{1m}$ dans le système d'axes $Gxyz$ lié au centre de masse G du complexe en supposant le triangle X_3^+ équilatéral à l'équilibre (Figure E1) :

$$\vec{e}_{31} = \left(-\frac{1}{2}, 0, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right)$$

$$\vec{e}_{32} = \left(\frac{1}{2}, 0, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right)$$

$$\vec{e}_{34} = (0, 0, 1)$$

$$\vec{e}_{12} = (1, 0, 0)$$

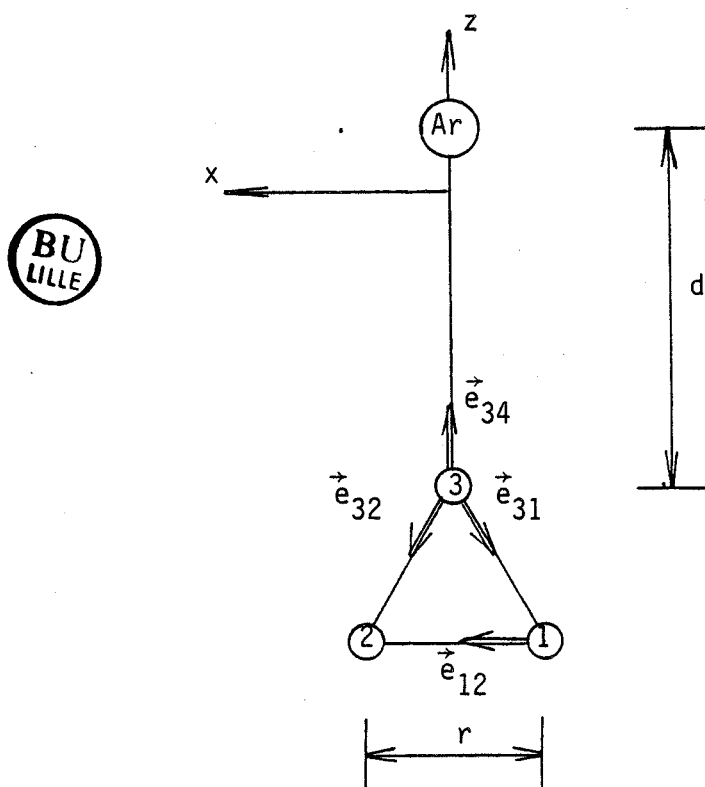


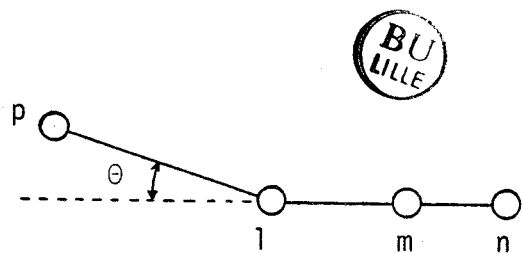
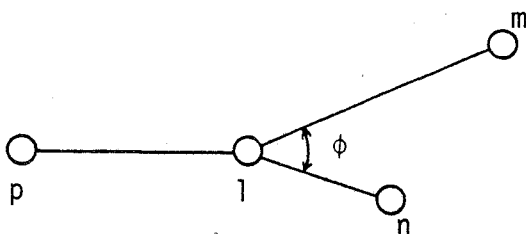
Figure E-1 : Vecteurs unitaires $\vec{e}_{1m}$ du complexe ArX_3^+ .

$$\vec{S}_{in} = \frac{\cos \phi \cdot \vec{e}_{ln} - \vec{e}_{lm}}{r_{ln} \sin \phi}$$

$$\vec{S}_{il} = -\vec{S}_{im} - \vec{S}_{in}$$

$$\vec{S}_{ip} = 0 \text{ pour } p \neq l, m \text{ et } n$$

c) Variation $\Delta \theta$ de l'angle θ entre une liaison et un plan déterminé par deux autres liaisons



En posant : $\sin \theta = \frac{\vec{e}_{ln} \wedge \vec{e}_{lm}}{\sin \phi} \cdot \vec{e}_{lp}$, on obtient dans le cas d'une molécule plane à l'équilibre ($\theta = 0$) :

$$\vec{S}_{im} = \frac{\vec{e}_{lp} \wedge \vec{e}_{ln}}{r_{lm} \sin \phi}$$

$$\vec{S}_{in} = \frac{\vec{e}_{lm} \wedge \vec{e}_{lp}}{r_{ln} \sin \phi}$$

$$\vec{S}_{ip} = \frac{\vec{e}_{ln} \wedge \vec{e}_{lm}}{r_{lp} \sin \phi}$$

$$\vec{S}_{il} = -\vec{S}_{im} - \vec{S}_{in} - \vec{S}_{ip}$$

b)

Tableau E1 : Composantes des vecteurs de Wilson de l'ion ArD_3^+

$\vec{s}_{11} = (0, 0, 0)$	$\vec{s}_{12} = \left(\frac{1}{2}, 0, -\frac{\sqrt{3}}{2}\right)$	$\vec{s}_{13} = \left(-\frac{1}{2}, 0, \frac{\sqrt{3}}{2}\right)$	$\vec{s}_{14} = (0, 0, 0)$
$\vec{s}_{21} = \left(-\frac{1}{2}, 0, -\frac{\sqrt{3}}{2}\right)$	$\vec{s}_{22} = (0, 0, 0)$	$\vec{s}_{23} = \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{\sqrt{3}}{2}\right)$	$\vec{s}_{24} = (0, 0, 0)$
$\vec{s}_{31} = (-1, 0, 0)$	$\vec{s}_{32} = (1, 0, 0)$	$\vec{s}_{33} = (0, 0, 0)$	$\vec{s}_{34} = (0, 0, 0)$
$\vec{s}_{41} = (0, 0, 0)$	$\vec{s}_{42} = (0, 0, 0)$	$\vec{s}_{43} = (0, 0, -1)$	$\vec{s}_{44} = (0, 0, 1)$
$\vec{s}_{51} = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, 0, -\frac{1}{2}\right)$	$\vec{s}_{52} = (0, 0, 0)$	$\vec{s}_{53} = \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{r}{d}, 0, \frac{1}{2}\right)$	$\vec{s}_{54} = \left(\frac{r}{d}, 0, 0\right)$
$\vec{s}_{61} = (0, 0, 0)$	$\vec{s}_{62} = \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}, 0, -\frac{1}{2}\right)$	$\vec{s}_{63} = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} + \frac{r}{d}, 0, \frac{1}{2}\right)$	$\vec{s}_{64} = \left(-\frac{r}{d}, 0, 0\right)$
$\vec{s}_{71} = \left(0, \frac{\sqrt{3}}{3}, 0\right)$	$\vec{s}_{72} = \left(0, \frac{\sqrt{3}}{3}, 0\right)$	$\vec{s}_{73} = \left(0, -\frac{2\sqrt{3}}{3} - \frac{r}{d}, 0\right)$	$\vec{s}_{74} = \left(0, \frac{r}{d}, 0\right)$

III -

Tableau E2 : Vecteurs de Wilson de l'ion ArD_3^+
en coordonnées internes symétriques

$\vec{s}_{11}^{(s)} = (0, 0, 0)$	$\vec{s}_{12}^{(s)} = (0, 0, 0)$	$\vec{s}_{13}^{(s)} = (0, 0, -1)$	$\vec{s}_{14}^{(s)} = (0, 0, 1)$
$\vec{s}_{21}^{(s)} = (-1, 0, 0)$	$\vec{s}_{22}^{(s)} = (1, 0, 0)$	$\vec{s}_{23}^{(s)} = (0, 0, 0)$	$\vec{s}_{24}^{(s)} = (0, 0, 0)$
$\vec{s}_{31}^{(s)} = \left(-\frac{1}{2\sqrt{2}}, 0, -\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}\right)$	$\vec{s}_{32}^{(s)} = \left(\frac{1}{2\sqrt{2}}, 0, -\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}\right)$	$\vec{s}_{33}^{(s)} = \left(0, 0, \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\right)$	$\vec{s}_{34}^{(s)} = (0, 0, 0)$
$\vec{s}_{41}^{(s)} = \left(\frac{1}{2\sqrt{2}}, 0, \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}\right)$	$\vec{s}_{42}^{(s)} = \left(\frac{1}{2\sqrt{2}}, 0, -\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}\right)$	$\vec{s}_{43}^{(s)} = \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, 0\right)$	$\vec{s}_{44}^{(s)} = (0, 0, 0)$
$\vec{s}_{51}^{(s)} = \left(\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}, 0, -\frac{1}{2\sqrt{2}}\right)$	$\vec{s}_{52}^{(s)} = \left(\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}, 0, \frac{1}{2\sqrt{2}}\right)$	$\vec{s}_{53}^{(s)} = \left(-\frac{2}{\sqrt{2}} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} + \frac{r}{d}\right), 0, 0\right)$	$\vec{s}_{54}^{(s)} = \left(\sqrt{2} \frac{r}{d}, 0, 0\right)$
$\vec{s}_{61}^{(s)} = \left(0, \frac{\sqrt{3}}{3}, 0\right)$	$\vec{s}_{62}^{(s)} = \left(0, \frac{\sqrt{3}}{3}, 0\right)$	$\vec{s}_{63}^{(s)} = \left(0, -2 \left(\frac{\sqrt{3}}{3} + \frac{r}{d}\right), 0\right)$	$\vec{s}_{64}^{(s)} = \left(0, \frac{r}{d}, 0\right)$

Tableau E3 : Coefficients $B_{il}^{(s)\alpha}$



$B_{11}^{(s)x}=0$	$B_{11}^{(s)y}=0$	$B_{11}^{(s)z}=0$	$B_{12}^{(s)x}=0$	$B_{12}^{(s)y}=0$	$B_{12}^{(s)z}=0$
$B_{13}^{(s)x}=0$	$B_{13}^{(s)y}=0$	$B_{13}^{(s)z}=-1$	$B_{14}^{(s)x}=0$	$B_{14}^{(s)y}=0$	$B_{14}^{(s)z}=1$
$B_{21}^{(s)x}=-1$	$B_{21}^{(s)y}=0$	$B_{21}^{(s)z}=0$	$B_{22}^{(s)x}=1$	$B_{22}^{(s)y}=0$	$B_{22}^{(s)z}=0$
$B_{23}^{(s)x}=0$	$B_{23}^{(s)y}=0$	$B_{23}^{(s)z}=0$	$B_{24}^{(s)x}=0$	$B_{24}^{(s)y}=0$	$B_{24}^{(s)z}=0$
$B_{31}^{(s)x}=-\frac{1}{2\sqrt{2}}$	$B_{31}^{(s)y}=0$	$B_{31}^{(s)z}=-\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}$	$B_{32}^{(s)x}=\frac{1}{2\sqrt{2}}$	$B_{32}^{(s)y}=0$	$B_{32}^{(s)z}=-\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}$
$B_{33}^{(s)x}=0$	$B_{33}^{(s)y}=0$	$B_{33}^{(s)z}=\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}$	$B_{34}^{(s)x}=0$	$B_{34}^{(s)y}=0$	$B_{34}^{(s)z}=0$
$B_{41}^{(s)x}=\frac{1}{2\sqrt{2}}$	$B_{41}^{(s)y}=0$	$B_{41}^{(s)z}=\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}$	$B_{42}^{(s)x}=\frac{1}{2\sqrt{2}}$	$B_{42}^{(s)y}=0$	$B_{42}^{(s)z}=-\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}$
$B_{43}^{(s)x}=-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$B_{43}^{(s)y}=0$	$B_{43}^{(s)z}=0$	$B_{44}^{(s)x}=0$	$B_{44}^{(s)y}=0$	$B_{44}^{(s)z}=0$
$B_{51}^{(s)x}=\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}$	$B_{51}^{(s)y}=0$	$B_{51}^{(s)z}=-\frac{1}{2\sqrt{2}}$	$B_{52}^{(s)x}=\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}$	$B_{52}^{(s)y}=0$	$B_{52}^{(s)z}=\frac{1}{2\sqrt{2}}$
$B_{53}^{(s)x}=-\frac{2}{\sqrt{2}}\left(\frac{\sqrt{3}}{2}+\frac{r}{d}\right)$	$B_{53}^{(s)y}=0$	$B_{53}^{(s)z}=0$	$B_{54}^{(s)x}=\sqrt{2}\frac{r}{d}$	$B_{54}^{(s)y}=0$	$B_{54}^{(s)z}=0$
$B_{61}^{(s)x}=0$	$B_{61}^{(s)y}=\frac{\sqrt{3}}{3}$	$B_{61}^{(s)z}=0$	$B_{62}^{(s)x}=0$	$B_{62}^{(s)y}=\frac{\sqrt{3}}{3}$	$B_{62}^{(s)z}=0$
$B_{63}^{(s)x}=0$	$B_{63}^{(s)y}=-\left(\frac{2\sqrt{3}}{3}+\frac{r}{d}\right)$	$B_{63}^{(s)z}=0$	$B_{64}^{(s)x}=0$	$B_{64}^{(s)y}=\frac{r}{d}$	$B_{64}^{(s)z}=0$

V -

Tableau E4 : Coefficients $T_{\alpha\beta}^{(k)}$ non nuls

$$T_{xx}^{(1)} = 2d \qquad T_{xx}^{(2)} = \frac{3r\sqrt{2}}{2}$$

$$T_{yy}^{(1)} = 2d \qquad T_{yy}^{(2)} = 2r \qquad T_{yy}^{(3)} = 2r\sqrt{2}$$

$$T_{zz}^{(2)} = 2r \qquad T_{zz}^{(3)} = r \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$T_{xz}^{(4)} = r \sqrt{\frac{3}{2}} \qquad T_{xz}^{(5)} = -r \frac{\sqrt{2}}{2}$$

avec

$$r = 0,876 \text{ \AA}$$

$$d = 1,878 \text{ \AA}$$

VI -

Tableau E5 : Coefficients $[J_{\alpha\beta}^{(i)}]^e$ non nuls pour l'ion ArD_3^+
(ces coefficients sont exprimés en kg.m)

$$[J_{xx}^{(1)}]^e = 4,155.10^{-36}$$

$$[J_{xx}^{(2)}]^e = -0,897.10^{-36}$$

$$[J_{xx}^{(3)}]^e = 2,538.10^{-36}$$

$$[J_{xx}^{(4)}]^e = [J_{xx}^{(5)}]^e = [J_{xx}^{(6)}]^e = 0$$

$$[J_{yy}^{(1)}]^e = 4,155.10^{-36}$$

$$[J_{yy}^{(2)}]^e = -0,604.10^{-36}$$

$$[J_{yy}^{(3)}]^e = 2,538.10^{-36}$$

$$[J_{zz}^{(1)}]^e = -1,6.10^{-40}$$

$$[J_{zz}^{(2)}]^e = 0,293.10^{-36}$$

$$[J_{zz}^{(3)}]^e = -1,3.10^{-40}$$

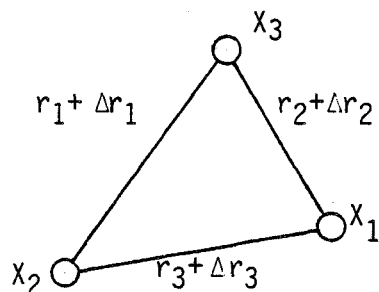
$$[J_{xz}^{(4)}]^e = 0,377.10^{-36}$$

$$[J_{xz}^{(5)}]^e = -0,155.10^{-36}$$

ANNEXE F

CONSTANTE DE FORCES DE L'ION D_3^+

Le groupe ponctuel de symétrie de l'ion D_3^+ est le groupe D_{3h} dont la table de caractères se trouve dans l'annexe A (Tableau A-1).



Les coordonnées internes choisies sont les variations de longueur $\Delta r_1, \Delta r_2$ et Δr_3 des trois liaisons existantes, coordonnées notées respectivement : R'_1, R'_2 et R'_3 .

Elles engendrent une représentation $\Gamma(R'_i)$ du groupe D_{3h} dont les caractères sont :

D_{3h}	E	(123)	(12)	E^*	$(123)^*$	$(12)^*$
	1	2	3	1	2	3
$\Gamma(R'_i)$	3	0	1	3	0	1

Cette représentation peut être réduite sous la forme :

$$\Gamma(R'_i) = A'_1 \oplus E'$$

d'une somme directe d'une représentation irréductible non dégénérée (A'_1) et d'une représentation irréductible doublement dégénérée (E').

Les vecteurs de Wilson $\vec{S}_{ij}$ s'expriment simplement (annexe E) en fonction des vecteurs unitaires $\vec{e}_{lm}$ portés par les directions des trois liaisons :

$$\vec{e}_{31} = (-1/2, 0, -\sqrt{3}/2)$$

$$\vec{e}_{32} = (1/2, 0, \sqrt{3}/2)$$

$$\vec{e}_{12} = (1, 0, 0)$$

$$\vec{S}_{11} = \vec{0}$$

$$\vec{S}_{21} = \vec{e}_{31}$$

$$\vec{S}_{31} = -\vec{e}_{12}$$

$$\vec{S}_{12} = \vec{e}_{32}$$

$$\vec{S}_{22} = \vec{0}$$

$$\vec{S}_{32} = \vec{e}_{12}$$

$$\vec{S}_{13} = -\vec{e}_{32}$$

$$\vec{S}_{23} = -\vec{e}_{31}$$

$$\vec{S}_{33} = \vec{0}$$

Les coordonnées internes symétriques sont données dans le tableau F1.

Tableau F1 : Coordonnées internes symétriques de l'ion D_3^+

coordonnées internes symétriques	représentations irréductibles de D_{3h}
$S'_1 = 1/\sqrt{3} (R'_1 + R'_2 + R'_3)$	A'_1
$S'_2 = 1/\sqrt{6} (R'_1 + R'_2 - 2R'_3)$	E'
$S'_3 = 1/\sqrt{2} (S'_1 - S'_2)$	E'

Les composantes des vecteurs de Wilson $\vec{S}_{il}^{(s)}$ en coordonnées symétriques sont alors :

$$\begin{aligned}
 \vec{S}_{11}^{(s)} &= \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}, 0, -\frac{1}{2} \right) & \vec{S}_{12}^{(s)} &= \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, 0, -\frac{1}{2} \right) & \vec{S}_{13}^{(s)} &= (0, 0, 1) \\
 \vec{S}_{21}^{(s)} &= \left(\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}, 0, -\frac{1}{2\sqrt{2}} \right) & \vec{S}_{22}^{(s)} &= \left(-\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}, 0, -\frac{1}{2\sqrt{2}} \right) & \vec{S}_{23}^{(s)} &= \left(0, 0, \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \\
 \vec{S}_{31}^{(s)} &= \left(\frac{1}{2\sqrt{2}}, 0, \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \right) & \vec{S}_{32}^{(s)} &= \left(\frac{1}{2\sqrt{2}}, 0, -\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \right) & \vec{S}_{33}^{(s)} &= \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, 0 \right)
 \end{aligned}$$

La matrice $G^{(s)}$ (Tableau F2) est diagonale en coordonnées internes symétriques : celles-ci représentent donc également les coordonnées normales.

Tableau F2 : Matrice "énergie cinétique" de l'ion D_3^+

$G^{(s)}$	S'_1	S'_2	S'_3
S'_1	$3\mu_D$	0	
S'_2	0	$\frac{3}{2}\mu_D$	0
S'_3		0	$\frac{3}{2}\mu_D$

La matrice des constantes de force (tableau F3) est donc, elle aussi, diagonale et peut être écrite sous une forme similaire à celle de $G^{(s)}$.

Tableau F3 : Matrice des constantes de force de l'ion D_3^+
en coordonnées internes symétriques

$F'(s)$	S'_1	S'_2	S'_3
S'_1	$F'_{11}^{(s)}$	0	0
S'_2	0	$F'_{22}^{(s)}$	0
S'_3	0	0	$F'_{22}^{(s)}$

Connaissant les fréquences des vibrations de l'ion D_3^+ (CARNEY et al. 1986) soit :

$$\nu_1 = 2303 \text{ cm}^{-1} (A'_1)$$

$$\nu_2 = 1835 \text{ cm}^{-1} (E')$$

nous obtenons les constantes de force par l'intermédiaire de l'équation séculaire, soit :

$$F'_{11}^{(s)} = \frac{4\pi^2 \nu_1^2}{3\mu_D} = 210,1 \text{ N/m}$$

$$F'_{22}^{(s)} = \frac{4\pi^2 \nu_2^2}{\left(\frac{3}{2} \mu_D\right)} = 266,9 \text{ N/m}$$



Il est alors nécessaire d'effectuer un changement de base permettant d'exprimer les constantes de force dans la base des coordonnées internes non symétriques.

Les coordonnées internes R'_1 , R'_2 et R'_3 jouent le même rôle et la matrice des constantes de force a, dans cette base, la forme donnée dans le tableau F4.

Tableau F4 : Matrice des constantes de force de l'ion D_3^+
en coordonnées internes non symétriques

(F')	R'_1	R'_2	R'_3
R'_1	F	F'	F'
R'_2	F'	F	F'
R'_3	F'	F'	F

Les éléments des matrices ($F^{(s)}$) et (F') des constantes de forces exprimées en coordonnées internes respectivement symétriques et non symétriques sont reliés entre eux par les relations :

$$F'_{kk}^{(s)} = \frac{1}{U_{kt''}} \sum_{t'} U_{kt'} F'_{t''t'} \quad \text{pour les éléments diagonaux (eq. F1)}$$

$$F'_{k'k}^{(s)} = \frac{1}{U_{k't''}} \sum_{t'} U_{kt'} F'_{t''t'} \quad \text{pour les éléments non diagonaux ou d'interaction (eq. F2)}$$

où les coefficients $U_{kt'}$ sont les éléments de la matrice de passage des coordonnées internes non symétriques aux coordonnées internes symétriques,

$$S'_k = \sum_{t'} U_{kt'} R'_{t'}$$

$$\text{D'où } F'_{11}^{(s)} = F + 2F'$$

$$F'_{22}^{(s)} = F - F'$$

$$\text{soit } F = 248,0 \text{ Nm}^{-1}$$

$$F' = -18,9 \text{ Nm}^{-1}$$

Il faut alors effectuer un nouveau changement de base et exprimer les constantes de force de l'ion D_3^+ en utilisant la base des coordonnées internes symétriques S_2 , S_3 et S_4 de l'ion ArD_3^+ (Tableau F5).

Tableau F5 : Correspondance entre les coordonnées internes symétriques de ArD_3^+ et les coordonnées internes non symétriques de D_3^+

coordonnées internes	représentation irréductible de D_{3h}
$S_2 = R'_3$	A_1
$S_3 = 1/\sqrt{2}(R'_1 + R'_2)$	A_1
$S_4 = 1/\sqrt{2}(R'_1 - R'_2)$	B_2

La matrice des constantes de force dans cette base est donnée dans le tableau F6.

Tableau F6 : Matrice des constantes de force de l'ion D_3^+ dans la base des coordonnées internes symétriques du complexe ArD_3^+

$F''(s)$	S_2	S_3	S_4
S_2	$F_{22}^{(s)}$	$F_{23}^{(s)}$	0
S_3	$F_{23}^{(s)}$	$F_{33}^{(s)}$	0
S_4	0	0	$F_{44}^{(s)}$

La détermination de ces constantes de forces s'effectue en utilisant les équations (F1) et (F2) précédentes. Les résultats sont donnés dans le tableau F7.

Tableau F7 : Constantes de force de l'ion D_3^+

$$\begin{aligned}
 F_{22}^{(s)} &= 248 \text{ Nm}^{-1} \\
 F_{33}^{(s)} &= 229,1 \text{ Nm}^{-1} \\
 F_{44}^{(s)} &= 266,9 \text{ Nm}^{-1} \\
 F_{23}^{(s)} &= -26,7 \text{ Nm}^{-1}
 \end{aligned}$$



ANNEXE G

Article paru dans "Physical Review Letters" (58, 988, 1987) :

"Spectroscopie rotationnelle à haute résolution d'un complexe
ionique faiblement lié : ArH_3^+ , ArD_3^+ "

Résumé : La première étude à haute résolution d'un complexe ionique faiblement lié est décrite. Les spectres rotationnels, millimétrique et submillimétrique de ArH_3^+ et ArD_3^+ ont été observés au sein d'une décharge électrique étendue par application d'un champ magnétique, la cellule étant refroidie à l'azote liquide. Une structure moléculaire partielle a été obtenue à partir de cette étude. ArH_3^+ est une molécule plane, l'atome d'argon se trouvant sur l'un des axes de symétrie du triangle équilatéral H_3^+ , à une distance de 2,38 Å du centre de ce triangle. Le dédoublement d'un certain nombre de transitions met en évidence la présence d'un mouvement interne.

High-Resolution Rotational Spectroscopy of Weakly Bound Ionic Clusters: ArH_3^+ , ArD_3^+

M. Bogey, H. Bolvin, C. Demuynck, and J. L. Destombes

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Université de Lille I, 59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, France

(Received 24 December 1986)

The first high-resolution study of weakly bound cluster ions is reported. The millimeter- and submillimeter-wave rotational spectra of ArH_3^+ and ArD_3^+ have been observed in a magnetically confined, liquid-nitrogen-cooled glow discharge and a partial molecular structure has been derived from their analysis. ArH_3^+ appears to be planar, with the Ar atom lying on a symmetry axis of the H_3^+ equilateral triangle, 2.38 Å from the H_3^+ centroid. Splitting of some of the lines is strong evidence for tunneling motion.

PACS numbers: 35.20.Bm, 33.20.Bx, 35.20.Pa, 36.40.+d

Cluster ions form a class of molecules which play a key role in a number of natural and laboratory processes.¹ Though they are weakly bound, a number of these clusters are now well characterized by mass spectrometry, and there is presently a growing interest in the kinetics and photodissociation dynamics of these species.^{1,2} However, very little is known about the spectroscopic properties of these molecules in the gas phase. Nevertheless, such measurements are necessary to obtain accurate geometries and potential functions, and to interpret dynamical behavior should, for example, fine structure resulting from tunneling motions be observed. For the time being, only very low-resolution (several inverse centimeters) ir spectra are known for cluster ions such as $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ³ and $\text{H}_3^+(\text{H}_2)_n$.⁴

In this Letter, we report the first high-resolution spectroscopic study of a weakly bound cluster ion, ArH_3^+ , which we have detected through its rotational spectrum in the submillimeter-wave range, and we present a preliminary determination of its molecular structure.

ArH_3^+ is well known in mass spectrometry⁵ and its binding energy is estimated to be about 0.36 eV.⁶ To our knowledge, no *ab initio* calculation has been performed on this molecule, although results are available for some rare-gas-hydrogen clusters.⁷ In particular, its analog HeH_3^+ has been studied extensively and found to be weakly bound^{6,8} though it has not yet been detected by mass spectrometry.

The millimeter-wave spectrometer used in this study has been described elsewhere.⁹ In the submillimeter-wave range (330–407 GHz), the source was a Carcinotron which could be phase locked if required.¹⁰ The detector was a liquid-helium-cooled InSb bolometer. The whole spectrometer was controlled by a microprocessor system which ensured accurate frequency control, data acquisition, and signal processing. The ions were produced and observed in a negative-glow discharge ($L=80$ cm, i.d. = 5 cm) extended by a longitudinal magnetic field, as initially developed by De Lucia *et al.*¹¹ and used in the study of a number of molecular ions.^{10,12}

The first line was observed at 390 272 MHz on discharging a mixture of high-purity grade Ar and D_2 ,

cooled with liquid nitrogen. From the characteristic change of its intensity with strength of the confining magnetic field B , namely, a sharp increase with B and the existence of an optimum magnetic field (≈ 110 G), this line was definitively attributed to an ionic species.¹² Under optimum conditions [$p(\text{D}_2)=8$ mTorr; $p(\text{Ar})=14$ mTorr; discharge current = 4 mA], the line could be observed with a signal-to-noise ratio of 10 with a 1-s scan time and a lock-in time constant of 10 ms. This is about 2 orders of magnitude weaker than the optimum HN_2^+ signal intensity observed in the same apparatus. Addition of traces ($\approx 5 \times 10^{-4}$ Torr) of air, O_2 , N_2 , CO , CH_4 , C_2H_2 , or Kr immediately led to the disappearance of the line. In contrast, addition of H_2 , Ne, or He, at partial pressures comparable to that of D_2 , led to a decrease of the line by only about a factor 2. Replacing the stainless steel with brass electrodes had no effect on the line intensity. Since ArD^+ can be ruled out in view of the line frequency,¹³ the identity of the absorber, formed with only Ar and D atoms, became of considerable interest.

An exhaustive frequency scan of ± 2.5 GHz led to the detection of only four additional lines, which showed the characteristic K pattern expected for a $J \geq 2$ aR type rotational transition of a slightly asymmetric prolate rotor.¹⁴ With the use of the Carcinotron in free-running mode, an extended frequency range of about 40 GHz was carefully explored and this led to the discovery of two further very weak lines (readily identified as H_2O and DN_2^+), and of another characteristic set of five lines. A fit of these ten lines reported in Table I led to the determination of the rotational and centrifugal distortion constants given in Table II. The inertial defect $\Delta=0.118$ amu Å² is similar to that of SO_2 , O_3 , etc.,¹⁴ and suggested strongly that the molecule was planar. This was confirmed by the magnitude of the quartic defect $\delta=7.5 \times 10^{-3}$ GHz², much smaller than, for example, in the deuterated water molecule (0.743 GHz²).¹⁴ The relative intensities of the $K=1$ and $K=0$ lines, though difficult to measure accurately, also appeared to be consistent with spin statistics involving two equivalent D atoms.

TABLE I. Observed transitions of ArD_3^+ . The transitions are assigned as $J', K'_a, K'_c - J'', K''_a, K''_c$.

Transition	ν_{obs} (MHz)
11,1,11-10,1,10	355 453.705(40)
11,2,10-10,2,9	357 105.961(40)
11,2,9-10,2,8	357 141.252(40)
11,0,11-10,0,10	357 915.910(50)
	357 915.207(50)
11,1,10-10,1,9	360 019.410(40)
12,1,12-11,1,11	387 595.942(40)
12,2,11-11,2,10	389 395.436(40)
12,2,10-11,2,9	389 441.402(40)
	390 272.378(50)
12,0,12-11,0,11	390 271.576(50)
12,1,11-11,1,10	392 569.456(40)

The relatively low B and C values clearly showed that one heavy atom, most likely Ar in view of the chemical composition of the discharge, was present in the molecule. Moreover, the A value is very close to the corresponding molecular constant in D_3^+ [654 266(10) MHz],¹⁵ and quite different from the rotational constant of D_2 (896 600 MHz).¹⁶ This strongly suggested that the molecule contained a D_3^+ triangle.

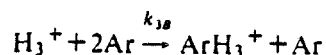
The evidence pointed then to a planar diamagnetic molecule with C_{2v} symmetry, very probably formed with a D_3^+ ion and one Ar atom. By analogy with the structure of the related molecules HeH_3^+ ^{6,8} and H_2H_3^+ ,¹⁷ the molecular structure was first assumed to contain the Ar atom lying on a symmetry axis of D_3^+ . If one assumes that the D_3^+ triangle remains equilateral, and derives the D—D bond length from the A value ($d=0.876$ Å), it is possible to adjust the distance of the Ar atom from the D_3^+ centroid to derive the ArD_3^+ molecular constants B and C to within 3×10^{-3} . This structure was used to predict the rotational spectrum of ArH_3^+ , which was subsequently searched for in the negative glow by replacing D_2 by H_2 , under the optimum experimental conditions required for ArD_3^+ . Two sets of lines were found, remarkably close to the frequencies predicted for the $K=0$ and $K=1$ components of the $J=2 \rightarrow 3$ and $5 \rightarrow 6$ rotational lines (Table III). These results strongly support the identification of the observed ion and of its molecular structure. The apparent absence of the $K=2$ components does not negate this conclusion: They are predicted to be 15 times weaker than the $K=0$ line because of statistical and Boltzmann factors, and lie below the sensitivity threshold of our spectrometer.

Two further factors corroborate this conclusion: (i) With such a structure, the center of mass is well displaced from the center of charge which remains at the center of the H_3^+ triangle as the weakly bound Ar does not seriously disturb the charge distribution in H_3^+ . A large dipole moment, of the order of 9 D, is then anticipated, which explains why the lines were observed under

TABLE II. Molecular constants for the ground vibrational state of ArD_3^+ with the use of Watson's A -reduced Hamiltonian in the I' representation.

ArD_3^+	
A (MHz)	655 137(4615)
B (MHz)	16 541.08(82)
C (MHz)	16 076.43(83)
Δ_J (kHz)	158.08(12)
Δ_{JK} (kHz)	9605.2(38)
Δ_K	0 (fixed value)
δ_J (kHz)	3.29(19)
δ_K (kHz)	11 600(408)
Δ (amu Å ²)	0.118

relatively unfavorable experimental conditions for the formation of clusters. From comparison with HN_2^+ signals an ArH_3^+ concentration of about $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ was estimated. If we assume that the ArH_3^+ ions are produced by the three-body reaction



(Ref. 5), and take a conservative value $\tau \approx 50 \mu\text{s}$ for their lifetime (which is limited mainly by ambipolar diffusion to the wall and by volume reactions with electrons and Ar atoms), a value for the rate constant k_{3B} can be estimated, $k_{3B} \approx 8 \times 10^{-29} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ at about 100 K. This value compares with two values measured for the reaction $\text{H}_3^+ + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_5^+ + \text{H}_2$: $1.5 \times 10^{-28} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ at 130 K¹⁸ and $1.2 \times 10^{-29} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ at 156 K.¹⁹ (ii) Since the Ar atom is weakly bound, an in-plane tunneling motion can occur, which would explain the splitting observed on some transitions. Table IV gives a summary of the splitting $\Delta\nu$ and of the intensity ratio α of the two components, showing an unusual evolution of $\Delta\nu$ as a function of K . Such behavior can be understood in terms

TABLE III. Observed transitions of ArH_3^+ and comparison with predictions. The transitions are assigned as $J', K'_a, K'_c - J'', K''_a, K''_c$.

Transition	ν_{pred}^a	ν_{obs} (MHz)
3,1,3-2,1,2	182 184	181 871.745(100)
		181 846.579(150)
3,0,3-2,0,2	183 237	183 234.594(100)
3,1,2-2,1,1	184 175	184 198.883(100)
		184 201.462(100)
6,1,6-5,1,5	364 268	363 395.763(40)
		363 345.902(40)
6,0,6-5,0,5	366 366	366 108.959(40)
6,1,5-5,1,4	368 246	368 036.116(40)
		368 041.152(40)

^aPredicted with the rotational constants derived from the ArD_3^+ structure (see text) and with the centrifugal distortion constants of ArD_3^+ .



TABLE IV. Tunneling motion splittings $\Delta\nu$ and intensity ratio α of the two resolved components of a line.

	$\Delta\nu$ (MHz)	α_{meas}	α_{pred}^a
ArD₃⁺			
11,0,11-10,0,10	0.700(100)	0.8(1)	8:10
11,1,11-10,1,10	Not observed		1:8
11,1,10-10,1,9	Not observed		1:8
12,0,12-11,0,11	0.800(100)	0.7(1)	8:10
12,1,12-11,1,11	Not observed		1:8
12,1,11-11,1,10	Not observed		1:8
ArH₃⁺			
3,0,3-2,0,2	Not observed		0:1
3,1,2-2,1,1	2.579(200)	Not measured	2:4
3,1,3-2,1,2	25.166(250)	Not measured	2:4
6,0,6-5,0,5	Not observed		0:1
6,1,5-5,1,4	5.036(80)	0.5(1)	2:4
6,1,6-5,1,5	49.861(80)	0.5(1)	2:4

^aStatistical weight ratios of the two components.

of conventional group theory,²⁰ which also predicts spin statistics which agree with our observation, as shown in Table IV.

In the case of ArH₃⁺, the splitting $\Delta\nu$, which has not yet been quantitatively analyzed, is large enough to complicate accurate determination of the molecular parameters. Moreover, as only a limited data set is available, the A rotational constant is poorly determined. Nevertheless, a rough estimate of A can be obtained by scaling of the ArD₃⁺ A value according to the H and D atomic masses, yielding $A=1\,309\,230$ MHz. Fixing A at this value leads to a preliminary determination of B and C : $B=30\,962.29(81)$ MHz, $C=30\,137.67(81)$ MHz.

The most probable Ar-H₃⁺ centroid distance which best reproduces the molecular constants of both ArD₃⁺ and ArH₃⁺ is then $d=2.384$ Å. This distance, which is similar to that calculated for HeH₃⁺ (2.64 Å),⁸ is, as expected from the bond energy of ArH₃⁺ (0.36 eV),⁶ intermediate between the bond lengths in a bound molecule such as ArH⁺ ($d=1.288$ Å)¹³ and in a true van der Waals molecule like Ar-HCl ($d=4.006$ Å).²¹ Figure 1 presents the two possible planar structures, with the Ar at the vertex of the triangle (structure I) or opposite to it (structure II). By analogy with HeH₃⁺^{6,8} and H₂H₃⁺,¹⁷ structure I seems energetically the more likely. However, since Ar possesses p electrons, structure II cannot be ruled out at this stage. For moderate bond lengths, when we take into account interactions between occupied Ar orbitals and vacant symmetry-adapted orbitals of H₃⁺, the σ -bonding structure (I) is more stable and more likely than a π -bond structure (structure II). However, for a relatively long bond length, as in ArH₃⁺, this argument weakens, and the energy difference between the two configurations might be small.

A complete determination of the molecular structure will need data on the "mixed" isotopic forms ArH₂D⁺

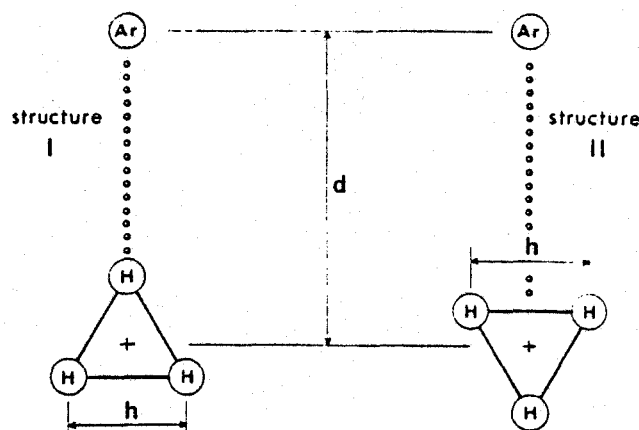


FIG. 1. Molecular structures of ArH₃⁺: $h=0.876$ Å; $d=2.384$ Å.

and ArD₂H⁺. This study is currently in progress but is experimentally difficult since signals are very weak and at the detection threshold of the spectrometer. Moreover, a detailed analysis of the tunneling motion will probably need new theoretical developments,²² which will, in turn, lead to a new approach to the dynamics of these ion clusters.

This work was partially supported by the Centre National de la Recherche Scientifique (Action Thématique Programme No. 9-86-43) and by the Etablissement Public Régional Nord-Pas de Calais. We are very grateful to Dr. Y. Ellinger and Dr. F. Pauzat for helpful discussions, and to Dr. P. B. Davies for critically reading the manuscript. The Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne is a Laboratoire associé au Centre National de la Recherche Scientifique.

¹E. E. Ferguson, F. C. Fehsenfeld, and D. L. Albritton, in *Gas Phase Ion Chemistry*, edited by M. T. Bowers (Academic, New York, 1979), p. 45; M. Mautner, *ibid.*, p. 197.

²M. F. Jarrold, A. J. Illies, W. Wagner-Redeker, and M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.* **89**, 3269 (1985), and references therein.

³H. A. Schwartz, *J. Chem. Phys.* **67**, 5525 (1977).

⁴M. Okumura, L. I. Yeh, and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **83**, 3705 (1985).

⁵F. C. Fehsenfeld, A. L. Schmeltekopf, and E. E. Ferguson, *J. Chem. Phys.* **46**, 2802 (1967); N. G. Adams, D. K. Bohme, and E. E. Ferguson, *J. Chem. Phys.* **52**, 5101 (1970).

⁶R. D. Poshusta and V. P. Agrawal, *J. Chem. Phys.* **59**, 2477 (1973).

⁷R. L. Matcha and M. B. Milleur, *J. Chem. Phys.* **69**, 3016 (1978), and references therein.

⁸S. Raynor and D. R. Herschbach, *J. Phys. Chem.* **87**, 289 (1983); C. E. Dykstra, *J. Mol. Struct.* **103**, 131 (1983).

⁹M. Bogey, C. Demuynck, J. L. Destombes, and J. M. Lapauw, *J. Phys. E* **19**, 520 (1986).

¹⁰M. Bogey, C. Demuynck, and J. L. Destombes, *J. Chem.*

Phys. 84, 10 (1986).

¹¹F. C. De Lucia, E. Herbst, G. M. Plummer, and G. A. Blake, J. Chem. Phys. 78, 2312 (1983).

¹²M. Bogey, C. Demuynck, M. Denis, and J. L. Destombes, Astron. Astrophys. 148, L11 (1985).

¹³W. C. Bowman, G. M. Plummer, E. Herbst, and F. C. De Lucia, J. Chem. Phys. 79, 2093 (1983).

¹⁴*Microwave Molecular Spectra*, edited by W. Gordy, R. L. Cook, and A. Weissberger, Techniques of Chemistry Vol. 18 (Wiley, New York, 1984).

¹⁵J. K. G. Watson, S. C. Foster, and A. R. W. McKellar, to be published.

¹⁶K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure* (Van Nostrand, Princeton, 1979), Vol. 4.

¹⁷R. Ahlrichs, Theor. Chim. Acta 39, 149 (1975); Y. Yamaguchi, J. F. Gaw, and H. F. Schaefer, J. Chem. Phys. 78, 4074 (1983), and references therein.

¹⁸K. Hiraoka and P. Kebarle, J. Chem. Phys. 63, 746 (1975).

¹⁹R. Johnsen, C. M. Huang, and M. A. Biondi, J. Chem. Phys. 65, 1539 (1976).

²⁰P. R. Bunker, *Molecular Symmetry and Spectroscopy* (Academic, New York, 1979).

²¹S. E. Novick, P. Davies, S. J. Harris, and W. Klemperer, J. Chem. Phys. 59, 2273 (1973).

²²J. T. Hougen, in *Proceedings of the Seventeenth International Symposium on Free Radicals*, edited by K. M. Evenson, U.S. National Bureau of Standards NBS special publication No. 716 (U.S. GPO, Washington, D.C., 1986).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ADAMS N.G., BOHME D.K. et FERGUSON E.E. (1970), J. Chem. Phys. 52, 5101.
- ADAMS N.G. et SMITH D. (1985), Molecular astrophysics. State of the art and futures directions. Proceedings of the NATO advanced research workshop (REIDEL, Dordrecht, The Netherlands) p. 657.
- AHLRICHS R. (1975), Theor. Chem. Acta 39, 149.
- BALLE T.J., CAMPBELL E.J., KEENAN M.R. et FLYGARE W.H. (1979), J. Chem. Phys. 71, 2723.
- BAUDER A. et GUNTARD Hs.H. (1976), J. Mol. Spectrosc. 60, 290.
- BOGEY M., DEMUYNCK C., DENIS M., DESTOMBES J.L. et LEMOINE B. (1984-a), Astron. Astrophys. 137, L 15.
- BOGEY M., DEMUYNCK C. et DESTOMBES J.L. (1984-b), Astron. Astrophys. 138, L 11.
- BOGEY M., DEMUYNCK C., DENIS M. et DESTOMBES J.L. (1985-a), Astron. Astrophys. 148, L 11.
- BOGEY M., DEMUYNCK C. et DESTOMBES J.L. (1985-b), J. Chem. Phys. 83, 3703.
- BOGEY M., DEMUYNCK C. et DESTOMBES J.L. (1986-a), J. Chem. Phys. 84, 10.
- BOGEY M., DEMUYNCK C. et DESTOMBES J.L. (1986-b), J. Mol. Spectrosc. 115, 229.
- BOGEY M., DEMUYNCK C., DESTOMBES J.L. et LAPAUW J.M. (1986-c), J. Phys. E. 19, 520.
- BOOM E.W. et VAN DER ELSKEN J. (1982), J. Chem. Phys. 77, 625.
- BOWMAN W.C., PLUMMER G.M., HERBST E. et DE LUCIA F.C. (1983), J. Chem. Phys. 79, 2093.
- BUNKER P.R. et LANDSBERG B.M. (1977), J. Mol. Spectrosc. 67, 374.
- BUNKER P.R. (1979), Molecular structure and spectroscopy (Academic Press, New-York).
- BURKE R.R. (1975), Interactions between ions and molecules (Plenum Press, New-York) p. 648.
- CAMPARGUE R. (1970), Thèse d'état, Université de Paris.
- CARNEY G.D., ADLER-GOLDEN S.M. et LESSESKI D.C. (1986), J. Chem. Phys. 84, 3921.
- CASTLEMAN A.W. Jr. et KEESEE R.G. (1986), Chem. Rev. 86, 589.
- CELI F.G. et JANDA K.C. (1986), Chem. Rev. 86, 507.
- CLAMPITT R. et GOWLAND L. (1969), Nature 223, 815.
- COOK R.L. (1975), J. Mol. Struct. 26, 126.
- DAWSON P.H. et TICKNER A.W. (1962), J. Chem. Phys. 37, 672.
- DE LUCIA F.C., HERBST E., PLUMMER G.M. et BLAKE G.A. (1983), J. Chem. Phys. 78, 2312.

- DEMUYNCK C. (1986), Thèse d'état, Université de Lille.
- DENIS M. (1986), Thèse de 3ème cycle, Université de Lille.
- DULEY W.W. et WILLIAMS D.A. (1984), *Interstellar chemistry* (Academic Press, London).
- DIMAURO L.F., HEAVEN M. et MILLER T.A. (1984), *Chem. Phys. Lett.* 104, 526.
- DYKE T.R., HOWARD B.J. et KLEMPERER W. (1972), *J. Chem. Phys.* 56, 2442.
- DYKE T.R. (1977), *J. Chem. Phys.* 66, 492.
- DYKE T.R., MACK K.M., MUENTER J.S. (1977), *J. Chem. Phys.* 66, 498.
- DYKSTRA C.E. (1983), *J. Mol. Struct.* 103, 131.
- ESCRIBANO R. et BUNKER P.R. (1987), *J. Mol. Spectrosc.* 122, 325.
- FEHSENFELD F.C., SCHMELTEKOPF A.L. et FERGUSON E.E. (1967), *J. Chem. Phys.* 46, 2802.
- FERGUSON E.E., FEHSENFELD F.C. et ALBRITTON D.L. (1979), *Gas phase ion chemistry* (Academic Press, New-York) Vol. 1, p. 45.
- FRASER G.T., NELSON D.D., PETERSON K.I. et KLEMPERER W. (1986), *J. Chem. Phys.* 84, 2472.
- GORDY W., COOK R.L. et WEISSBERGER A. (1984), *Microwave molecular spectra, Techniques of chemistry*, vol. 18 (Wiley, New-York).
- HAESE N.N. et WOODS R.C. (1979), *Chem. Phys. Lett.* 61, 396.
- HAGENA O.F. (1981), *Surf. Sci.* 106, 101.
- HARRIS S.J., NOVICK S.E. et KLEMPERER W. (1974), *J. Chem. Phys.* 60, 3208.
- HARRIS I.A., KIDWELL R.S. et NORTHBY J.A. (1984), *Phys. Rev. Lett.* 53, 2390.
- HENDERSON G. et EWING G.E. (1973), *J. Chem. Phys.* 59, 2280.
- HENDERSON G. et EWING G.E. (1974), *Mol. Phys.* 27, 903.
- HERBST E. (1980), *Ap. J.* 237, 462.
- HERBST E. (1982), *J. Chem. Phys.* 65, 185.
- HERBST E., ADAMS N.G. et SMITH D. (1983), *Ap. J.* 269, 329.
- HERSCHBACH D.R. (1959), *J. Chem. Phys.* 31, 91.
- HIRAO K. et YAMABE S. (1983), *Chem. Phys.* 80, 237.
- HIRAOKA K. et KEBARLE P. (1975), *J. Chem. Phys.* 63, 746.
- HIROTA E. (1970), *J. Mol. Spectrosc.* 34, 516.

- HIRSCHFELDER J.O., CURTISS C.F. et BIRD R.B. (1954), Molecular theory of gases and liquids (Wiley, New-York).
- HOLMGREN S.C., WALDMAN M. et KLEMPERER W. (1978), J. Chem. Phys. 69, 1661.
- HOUGEN J.T. (1962), J. Chem. Phys. 37, 1433.
- HOUGEN J.T. (1963), J. Chem. Phys. 39, 358.
- HOUGEN J.T. (1984), Can. J. Phys. 62, 1392.
- HOUGEN J.T. et OHASHI N. (1985), J. Mol. Spectrosc. 109, 134.
- HOUGEN J.T. (1985), J. Mol. Spectrosc. 114, 395.
- HOUGEN J.T. (1986), J. Phys. Chem. 90, 562.
- HOUGEN J.T. (1987), J. Mol. Spectrosc. 123, 197.
- HOVDE D.C. et SAYKALLY R.J. (1987), J. Chem. Phys. 87, 4332.
- HOWARD B.J., DYKE T.R. et KLEMPERER W. (1984), J. Chem. Phys. 81, 5417.
- HUBER H. (1980), Chem. Phys. Lett. 70, 353.
- HUBER K.P. et HERZBERG G. (1979), Molecular spectra and molecular structure, constants of diatomic molecules (Van NOSTRAND, PRINCETON).
- KIRTMAN B. (1962), J. Chem. Phys. 37, 2516.
- KIVELSON D. (1954), J. Chem. Phys. 22, 904.
- KNOPP J.V. et QUADE C.R. (1968), J. Chem. Phys. 48, 3317.
- KOOPS T., VISSER T. et SMIT W.M.A. (1983), J. Mol. Struct. 96, 203.
- KUDIAN A., WELSH H.L. et WATANABE A. (1967), J. Chem. Phys. 47, 1553.
- LAFFERTY N.J., SUENRAM R.D. et LOVAS F.J. (1987), J. Mol. Spectrosc. 123, 434.
- LEGON A.C. et MILLEN D.J. (1986), Chem. Rev. 86, 635.
- LEU M.T., BIONDI M.A. et JOHNSEN R. (1973), Phys. Rev. A 8, 413.
- LIAS S.G., LIEBMAN J.F. et LEVIN R.D. (1984), J. Phys. Chem. Ref. Data Vol. 13, n° 3, 782.
- LIN C.C. et SWALEN J.D. (1959), Rev. Mod. Phys. 31, 841.
- LOMONT J.S. (1959), Applications of finite groups (Academic Press, New-York).
- LONGUET-HIGGINS H.C. (1963), Mol. Phys. 6, 445.
- MAC KELLAR A.R.W. et WELSH H.L. (1974), Can. J. Phys. 52, 1082.
- MANDL F. (1971), Statistical physics (Wiley, London).

- MEAKIN P., HARRIS D.O. et HIROTA E. (1969), J. Chem. Phys. 51, 3775.
- MENTZANI M.H. (1964), Phys. Rev. 134, 80.
- MICHALSKA D., ANDES HESS B. Jr. et SCHAAD I.J. (1986), Int. J. Quantum. Chem. vol. XXIX, 1127.
- MULLIKEN R.S. (1933), Phys. Rev. 43, 279.
- NELSON D.D. Jr., FRASER G.T. et KLEMPERER W. (1985), J. Chem. Phys. 83, 6201.
- NELSON D.D. Jr. et KLEMPERER W. (1987), J. Chem. Phys. 87, 139.
- NOVICK S.E., DAVIES P., HARRIS S.J. et KLEMPERER W. (1973), J. Chem. Phys. 59, 2273.
- OKUMURA M., YEH L.I. et LEE Y.T. (1985), J. Chem. Phys. 83, 3705.
- OKUMURA M., YEH L.I., MYERS J.D. et LEE Y.T. (1986), J. Chem. Phys. 85, 2328.
- OKUMURA M., YEH L.I. et LEE Y.T. (1988), J. Chem. Phys. 88, 79.
- PARENT C.H. et GERRY M.C.L. (1974), J. Mol. Spectrosc. 49, 343.
- PHILLIPS T.G., BLAKE G.A., KEENE J., WOODS R.C. et CHURCHWELL E. (1985), Ap. J. 294, L 45.
- PICKETT H.M. (1972), J. Chem. Phys. 56, 1715.
- POSHUSTA R.D. et AGRAWAL V.P. (1973), J. Chem. Phys. 59, 2477.
- QUADE C.R. et LIN C.H. (1963), J. Chem. Phys. 38, 540.
- QUADE C.R. (1966), J. Chem. Phys. 44, 2512.
- RAYNOR S. et HERSCHBACH D.R. (1983), J. Phys. Chem. 87, 289.
- ROBINSON R.L., DZ-HUNG GWO et SAYKALLY R.J. (1987), J. Chem. Phys. 87, 5156.
- SCHONLAND D.S. (1971), la symétrie moléculaire (Gauthier-Villars, Paris).
- SCHWARZ H.A. (1977), J. Chem. Phys. 67, 5525.
- SCHWARZ H.A. (1980), J. Chem. Phys. 72, 284.
- SIMANDIRAS E.D., GAW J.F. et HANDY N.C. (1987), Chem. Phys. Lett. 141, 166.
- SMITH D., ADAMS N.G. et HENCHMAN M.J. (1980), J. Chem. Phys. 72, 4951.
- STELMAN D. (1964), J. Chem. Phys. 41, 2111.
- TENG H.H. et CONWAY D.C. (1973), J. Chem. Phys. 59, 2316.
- VAN EIJCK B.P. (1980), J. Mol. Spectrosc. 82, 81.
- VAN EIJCK B.P., VAN OPHEUSDEN J., VAN SCHAIK M.M.M. et VAN ZOEREN E. (1981), J. Mol. Spectrosc. 86, 465.

- VAN EIJCK B.P. et VAN DUIJNEVELDT F.B. (1983), J. Mol. Spectrosc. 102, 273.
- VAN EIJCK B.P. et VAN ZOEREN E. (1985), J. Mol. Spectrosc. 111, 138.
- VON ENGEL A. (1965), Ionized gases (Clarendon Press - Oxford).
- WATANABE A. et WELSH H.L. (1964), Phys. Rev. Lett. 13, 810.
- WATSON J.K.G. (1965), Can. J. Phys. 43, 1996.
- WATSON J.K.G., FORSTER S.C. et MAC KELLAR A.R.W. (1987), Can. J. Phys. 65, 38.
- WATSON W.D. (1976), Rev. Mod. Phys. 48, 513.
- WILSON E.B. Jr., DECIUS J.C. et CROSS P.C. (1980), Molecular vibrations (Dover Publications, New-York).
- YAMABE S., HIRAO K. et KITURA K. (1978), Chem. Phys. Lett. 56, 546.
- YAMAGUCHI Y., GAW J.F. et SCHAEFER H.F. (1983), J. Chem. Phys. 78, 4074.
- YAMAGUCHI Y., GAW J.F., REMINGTON R.B. et SCHAEFER H.F. (1987), J. Chem. Phys. 86, 5072.

