



Etude par spectroscopie infrarouge des complexes C₂H₂-HCl et C₂H₄-HCl

Pierre Carcabal

► To cite this version:

Pierre Carcabal. Etude par spectroscopie infrarouge des complexes C₂H₂-HCl et C₂H₄-HCl. Physique [physics]. Université Paris Sud - Paris XI, 2000. Français. NNT : . tel-00009002

HAL Id: tel-00009002

<https://theses.hal.science/tel-00009002>

Submitted on 12 Apr 2005

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

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

ORSAY
Numéro d'ordre 6384

UNIVERSITE PARIS SUD
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE

présentée
pour obtenir

le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

par

Pierre Çarçabal

**Etude par spectroscopie infrarouge des
complexes moléculaires C_2H_2-HCl et C_2H_4-HCl**

Soutenue le 15 décembre 2000 devant la Commission d'examen

Mesdames	M. LECOMTE	Présidente
	N. LACOME	Rapporteur
	V. BRENNER	
	A. PICARD-BERSELLINI	
Messieurs	B.J. HOWARD	Rapporteur
	J.M. FLAUD	

Table des matières

I	INTRODUCTION	5
II	GENERALITES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	13
1	GENERALITES	15
1.1	Spectroscopie infrarouge des molécules polyatomiques	15
1.1.1	Rappels	16
1.1.2	Vibrations d'une molécule polyatomique	18
1.1.3	Rotation d'une molécule polyatomique asymétrique . .	21
1.1.4	Règles de sélection - Structure rotationnelle d'une transition infrarouge	25
1.1.5	L'analyse spectrale	28
1.2	Les forces intermoléculaires	32
1.3	La spectroscopie infrarouge des complexes moléculaires	34
1.4	Méthodes de chimie théorique	37
1.4.1	Calculs <i>ab initio</i>	38
1.4.2	Potentiels intermoléculaires modèles et recherche globale de minima	42
2	TECHNIQUE EXPERIMENTALE	47
2.1	Le jet à fente	48
2.1.1	Principe de fonctionnement d'un jet supersonique. . . .	49
2.1.2	Pourquoi un jet pulsé à fente?	52
2.2	La source infrarouge	56

2.2.1	La diode laser	56
2.2.2	L'optique de collimation et le monochromateur	59
2.3	La détection synchrone	60
2.4	Le dispositif expérimental	61
2.4.1	Les méthodes de détection	62
2.4.2	Fonctionnement du jet pulsé à fente	69
2.4.3	Acquisition des données	70

III ETUDE DES COMPLEXES C₂H₂-HCl ET C₂H₄-HCl 75

3 LE COMPLEXE C₂H₂-HCl 77

3.1	Présentation - Travaux antérieurs	77
3.2	Spectroscopie du mode ν_1 dans le complexe C ₂ H ₂ -HCl	83
3.2.1	Production du complexe - Recherche du signal	83
3.2.2	Présentation du spectre	85
3.2.3	Attribution des raies	88
3.2.4	Détermination des constantes moléculaires	88
3.3	Calculs <i>ab initio</i>	92
3.3.1	Choix de la méthode	92
3.3.2	Choix de la base d'orbitales atomiques	92
3.3.3	Propriétés calculées - Résultats	93
3.4	Discussion	94
3.4.1	Structure du complexe	94
3.4.2	Vibrations et déplacements vibrationnels	96
3.4.3	Energie de liaison du complexe	97
3.5	Bilan provisoire	102
3.6	Potentiel intermoléculaire anharmonique <i>ab initio</i>	103
3.6.1	Méthode théorique	104
3.6.2	Résultats	109
3.6.3	Conclusion du calcul de grille	115
3.7	Tentative de détermination expérimentale de l'énergie de liaison	116
3.7.1	Principe de l'expérience	116
3.7.2	Résultats de l'expérience	116
3.8	Discussion sur la valeur de l'énergie de liaison	120

4 LE COMPLEXE C₂H₄-HCl 123

4.1	Etudes antérieures - Motivations	123
-----	--	-----

4.2	Etude expérimentale de l'élongation H-Cl dans C ₂ H ₄ -HCl . . .	126
4.2.1	Production du complexe	126
4.2.2	Présentation du spectre	127
4.2.3	Analyse spectrale	128
4.3	Calculs <i>ab initio</i>	131
4.4	Synthèse des résultats préliminaires sur C ₂ H ₄ -HCl	134
IV	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	137
	Conclusions	139
	Perspectives	141
V	ANNEXES	145
A	Etude du diméthylether	147
A.1	Présentation du diméthylether	147
A.2	Etude du diméthylether dans la région 1400 - 1500 cm ⁻¹ . . .	149
A.3	Attributions d'autres bandes d'absorption	154
B	Listes des raies observées	157
	Bibliographie	164

Première partie
INTRODUCTION

L'idée que la matière est composée d'atomes et de molécules date de l'époque grecque bien que la preuve scientifique n'ait été apportée que vers les *XVIII^e* et *XIX^e* siècles où un certain nombre d'avancées a permis la description de la matière sans ambiguïté (loi des gaz parfaits, théorie de la cinétique des gaz, lois de Faraday sur l'électrolyse, stœchiométrie des réactions chimiques...). Une fois cette notion acceptée, il fut facile de mettre en évidence l'existence des forces intermoléculaires. La simple existence de la matière à l'état condensé est une preuve de l'existence de forces attractives entre les constituants de la matière. Le fait que les gaz ne peuvent pas être compressés infiniment montre que des forces répulsives entre les molécules existent à courte distance. Van der Waals fut le premier à rendre compte de ces forces dans sa description des gaz non-parfaits. Il suggéra que le volume V occupé par un gaz comprenait un volume b occupé par les molécules incompressibles de telle sorte que le volume restant pour les mouvements des molécules est $V - b$. D'autre part, il mentionna que les forces attractives entre les molécules devaient réduire la pression exercée par un gaz sur les parois du récipient d'un facteur inversement proportionnel au carré du volume mesuré V . Ainsi, la pression "réelle" au sens de la loi des gaz n'est pas la pression mesurée P mais $P + a/V^2$. La loi des gaz parfaits $PV = RT$ devenait alors $(P + a/V^2)(V - b) = RT$ où P et V sont la pression et le volume mesurés. Cette équation tient remarquablement bien compte de la condensation des gaz en liquides et les valeurs de a et de b transcrivent assez bien les propriétés des molécules telles que nous les comprenons maintenant. Ainsi, même si cette approche a été raffinée, les forces qui existent entre les molécules sont souvent appelées "forces de van der Waals". Un peu plus précisément, on a l'habitude d'appeler "force de van der Waals" les forces de dispersion, donc, pour éviter les malentendus, on utilisera le terme générique de "force intermoléculaire" (on parlera aussi de liaison intermoléculaire et d'interaction intermoléculaire) pour désigner toutes les interactions entre deux ou plusieurs molécules.

Les interactions moléculaires sont à prendre en compte dès lors que deux molécules se trouvent plus ou moins près. Ainsi, on comprend bien que leur étude est devenue un des centres d'intérêt de nombreux domaines scientifiques :

- **Dans le domaine de la physique**, outre l'étude et la recherche de la compréhension de ces interactions, les systèmes à liaisons intermo-

léculeaires sont des candidats de choix pour étudier un certain nombre de processus comme la prédissociation, les mouvements de grande amplitude, le passage de la phase gazeuse à la phase condensée. Un grand nombre de travaux sont consacrés à ces systèmes et une vue d'ensemble peut être obtenue en consultant les références [1], [2] et [3].

- **Dans le domaine de la chimie**, ces systèmes sont considérés comme des intermédiaires de réactions chimiques et l'étude de la réactivité dans des agrégats a été le sujet de nombreuses études avec différentes approches [4, 5, 6]. Les systèmes intermoléculaires ont aussi été le sujet d'études sur la reconnaissance chirale et l'énantiosélectivité [7].
- **Dans le domaine de la biologie**, les liaisons hydrogènes (qui sont une certaine classe des liaisons intermoléculaires) jouent un rôle aussi important que celui des liaisons covalentes en chimie. En effet, c'est cette interaction qui domine les principales caractéristiques de l'eau qui est le principal constituant de tout organisme vivant. Les interactions de l'ADN ou de ses constituants avec l'environnement se font aussi très souvent par le biais de la liaison hydrogène. On peut trouver des exemples de l'importance des liaisons intermoléculaires dans les systèmes d'intérêt biologique dans le livre de Gerschel [8].

Cette liste est loin d'être exhaustive mais elle permet d'apprécier que la compréhension des liaisons intermoléculaires est un but commun à beaucoup de scientifiques d'horizons bien divers.

Cette diversité fait que des approches différentes, tant expérimentales que théoriques, sont utilisées pour étudier les systèmes à liaison intermoléculaire. On peut tenter de les diviser en deux catégories. Cette séparation se fait avec la taille des systèmes étudiés mais la frontière reste arbitraire.

La première catégorie est celle dans laquelle nos travaux s'inscrivent. Il s'agit d'étudier des systèmes où peu de molécules interagissent. Ces systèmes, que nous appelons complexes moléculaires, comportent typiquement moins d'une dizaine de molécules. Vu la taille réduite de ces systèmes, il est possible d'avoir des résultats expérimentaux très précis et, grâce aux niveaux de sophistication que les calculateurs actuels permettent d'atteindre, on peut pousser les travaux théoriques assez loin pour confronter les résultats théoriques aux données expérimentales. Cela permet une analyse fine des interactions dans le but d'aller vers la compréhension totale des processus auxquels elles sont liées. On verra, tout au long de ce mémoire, que même si on atteint un ni-

veau de compréhension assez important sur les interactions dans les petits systèmes il n'est pas encore possible de généraliser tous les phénomènes et que des études plus poussées sont attendues. Le champs d'investigation pour ce genre d'étude est encore large.

La deuxième catégorie s'intéresse à l'étude des systèmes de grande taille pouvant aller jusqu'à quelques milliers de molécules. Dans ces grands agrégats, le but n'est pas d'analyser finement les caractéristiques des nombreuses liaisons intermoléculaires mais plutôt d'obtenir des informations sur des propriétés plus macroscopiques. Dans les agrégats, ces propriétés ne sont pas toujours comparables à celles de la matière au niveau macroscopique et une des ambitions de ce genre d'étude est de déterminer les éléments importants à partir desquels on quitte le milieu microscopique pour arriver dans le milieu macroscopique. Suivant les propriétés étudiées, ce passage peut arriver à des tailles d'agrégats différentes. D'un autre point de vue, ces gros agrégats, de par leur taille finie, sont parfois considérés comme des prototypes de choix pour représenter la matière macroscopique.

Pour l'étude des complexes moléculaires de petite taille, des techniques expérimentales aussi nombreuses que variées ont été développées et on peut dire que toutes les techniques consacrées à l'étude des monomères (molécules non-complexées) sont appliquées à l'étude des complexes moyennant des améliorations des dispositifs expérimentaux : études de collisions, spectroscopie ZEKE, Hole Burning, fluorescence induite par laser, spectroscopie résolue en temps, spectroscopie à haute résolution ... Les résultats issus de ces études sur les complexes sont tous très complémentaires et permettent d'obtenir des informations riches et variées sur les interactions étant données qu'elles reviennent à inspecter plus ou moins directement différentes régions de la surface de potentiel intermoléculaire. Par rapport à cette multitude de techniques, la spectroscopie d'absorption infrarouge à haute résolution présente l'avantage de pouvoir s'appliquer à tous les systèmes moléculaires pour peu qu'ils possèdent des vibrations actives (ce qui n'exclut pas beaucoup de systèmes) tandis que les autres méthodes exigent des caractéristiques bien précises. Par exemple, la spectroscopie micro-onde ne peut s'appliquer qu'à des systèmes polaires, les techniques de fluorescence induite par laser demandent que le système étudié ait un rendement de fluorescence important. Dans le domaine de l'infrarouge, la première mise en évidence spectroscopique de la formation de complexes de van der Waals a été l'observation de

l'apparition d'absorptions supplémentaires dans les spectres infrarouges de mélanges gazeux du chlorure d'hydrogène à des pressions relativement hautes [9, 10, 11]. Par exemple Rank *et al.* [10] observèrent des structures additionnelles dans le spectre infrarouge de HCl dans de l'argon à haute pression enregistré à basse température. Ces structures variaient comme le carré de la pression et furent attribuées au complexe Ar-HCl. Malgré ces premiers résultats très encourageants, les années qui suivirent ne montrèrent pas de progrès substantiel dans l'étude des complexes par spectroscopie infrarouge sauf peut-être grâce aux travaux de Welsh et Mc Kellar sur les complexes de l'hydrogène moléculaire [12, 13]. Il a fallu attendre l'avènement des lasers infrarouges accordables pour voir une résurgence de la spectroscopie infrarouge de complexes moléculaires. La possibilité d'utiliser ces lasers en combinaisons avec les techniques des jets supersoniques [14, 15, 16] ou des cuves refroidies [17] a alors permis d'observer les spectres infrarouges des complexes à haute résolution avec des sensibilités très performantes. Par exemple, il a fallu attendre 33 ans pour que les premières observations de Rank *et al.* [10] soient confirmées par l'étude à haute résolution de Howard et Pine de Ar-HCl [17]. En revanche, dans le domaine des micro-ondes et de la spectroscopie électronique, des avancées se firent un peu moins attendre [18, 19, 20] grâce à l'utilisation précoce des jets moléculaires et aussi grâce au fait que les systèmes de détections dans ces domaines spectraux étaient (et sont toujours) plus performant que dans l'infrarouge. Le premier travail de Howard et Pine à haute résolution [17] a ouvert la voie et de grands progrès ont été faits. Un grand nombre de techniques sont maintenant dédiées à l'étude expérimentale des vibrations des complexes (photo-acoustiques [21], spectroscopie optothermale [22], absorption infrarouge directe [16], résonance laser intracavité [23], spectroscopie par Transformation de Fourier [24]). Dans le domaine de la spectroscopie d'absorption, les travaux de Nesbitt et Lovejoy sur les jets à fente ont permis de grandes améliorations [25].

Les études de spectroscopie infrarouge de complexes moléculaires peuvent fournir les informations suivantes :

- Par l'analyse rotationnelle des spectres, on obtient les structures d'équilibre dans les deux états vibrationnels impliqués dans la transition étudiée. Les résultats (distances intermoléculaires, angles) présentent l'avantage de témoigner d'une région de la surface de potentielle plus haute en énergie que celle explorée dans les études micro-ondes. Ils peuvent donc nous délivrer plus d'informations sur l'interaction. De plus, la variation de la structure d'équilibre nous permet d'extraire des

renseignements supplémentaires sur l'interaction.

- Les fréquences de vibration des mouvements intramoléculaires sont les témoins de l'influence de l'interaction sur les composants du complexe.
- Les informations sur les vibrations intermoléculaires peuvent être obtenues dans l'infrarouge proche [26] ou dans l'infrarouge lointain par le truchement des bandes de combinaison [16].

Si les premières études de spectroscopie infrarouge à haute résolution de complexes moléculaires se limitaient surtout à fournir des informations structurales et spectroscopiques, le fait que les dispositifs expérimentaux soient maintenant capables d'atteindre des sensibilités et des résolutions meilleures d'une étude à l'autre permet d'extraire de l'analyse spectrale des informations précises et importantes sur la liaison intermoléculaire : durée de vie prédissoiciative, énergie de liaison, couplages entre vibrations intramoléculaires et intermoléculaires. La réussite de ce genre d'analyse dépend d'une part des performances de l'appareil utilisé mais aussi du choix des systèmes et des vibrations étudiées. Ces avancées dans la compréhension des processus intermoléculaires par le biais de la spectroscopie intramoléculaire sont en partie permises grâce à la confrontation et la mise en commun des résultats expérimentaux et des résultats théoriques. C'est dans cette optique que nous nous sommes placés pour le travail qui va être présenté ici en étudiant expérimentalement la vibration d'élongation H-Cl dans des complexes puis en complétant l'analyse de nos résultats expérimentaux grâce aux résultats d'études théoriques [27, 28].

Ce sont deux motivations principales qui nous ont poussés à engager ces travaux :

- Il existe une littérature très riche sur l'étude des complexes formés à partir de HF. L'observation de ces complexes est rendue plus facile que ceux de HCl grâce notamment à des formations de complexes plus faciles (énergie de liaison plus grande) et aussi grâce à des intensités d'absorptions plus importantes pour l'élongation HF que pour l'élongation HCl (moment de transition de HF plus important). Cependant, l'obtention de données sur les complexes de HCl peut être intéressante pour une tentative de généralisation des conclusions obtenues avec HF. Si de nombreux résultats ont été obtenus sur les complexes formés de HCl avec un atome de gaz rare ou avec des molécules diatomiques, des études sur des complexes plus fortement liés sont attendues. Du point de vue spectroscopique, l'analyse des résultats expérimentaux est plus

compliquée dans ces complexes puisqu'ils ne sont plus linéaires et de nombreux groupes s'y consacrent maintenant [24, 29].

- Nous avons choisi d'étudier la vibration d'élongation H-Cl car elle implique le mouvement de l'atome d'hydrogène autour de sa position d'équilibre. Comme c'est cet atome qui est le plus impliqué dans la liaison intermoléculaire, nous avons le sentiment que cette vibration était la plus enclin à nous renseigner sur la liaison intermoléculaire.

Dans la continuité de l'étude du complexe $\text{N}_2\text{-HCl}$ [30] où la liaison intermoléculaire faisait pointer l'hydrogène de HCl vers les doublets non-liants de l'azote, nous avons entrepris l'étude du complexe $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$ [27, 28] où, d'après le travail de Legon *et al.* [31], l'hydrogène de HCl pointe vers la triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$. Nous avons ensuite entamé l'étude du complexe $\text{C}_2\text{H}_4\text{-HCl}$ où la nature de l'interaction semblait très similaire à celle de $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$.

Ce mémoire s'articule en trois parties. La première est consacrée à rappeler un certain nombre de généralités qui permettront de comprendre les méthodes employées dans ce travail ainsi que les analyses qui sont faites des résultats obtenus. Notre dispositif expérimental est aussi présenté dans cette première partie. Dans la deuxième partie, l'étude du complexe $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$ est présentée ainsi que les résultats préliminaires que nous avons obtenus sur $\text{C}_2\text{H}_4\text{-HCl}$. Enfin, la dernière partie rappelle les résultats et conclusions de ce travail.

Deuxième partie

**GENERALITES ET
TECHNIQUES
EXPERIMENTALES**

Chapitre 1

GENERALITES

Différents outils théoriques ont été utilisés dans le travail présenté ici. Leur présentation exhaustive sortirait largement du cadre de ce travail et nous nous sommes donc limités à rappeler dans ce chapitre les éléments nécessaires à la compréhension des analyses présentées plus loin.

Après les rappels de spectroscopie rovibrationnelle des toupies asymétriques, qui se limiteront surtout à présenter les outils de l'analyse des données expérimentales obtenues, les forces intermoléculaires et leur étude par spectroscopie infrarouge seront présentées. Enfin, les méthodes de chimie théorique employées dans ce travail seront succinctement exposées.

1.1 Spectroscopie infrarouge des molécules polyatomiques

La spectroscopie infrarouge est un moyen d'étudier la vibration et la rotation des molécules ou des complexes moléculaires. Depuis l'avènement des lasers infrarouges accordables ainsi que des jets moléculaires ces dernières décennies, cette technique a permis d'accéder à une mine d'informations tant structurales que dynamiques sur les complexes moléculaires [32, 33, 34].

Avant de présenter les spécificités de la spectroscopie infrarouge des complexes moléculaires, nous allons rappeler les bases nécessaires à la compréhension des analyses spectrales qui suivront et qui s'appliquent aussi bien aux complexes qu'aux molécules isolées. Ainsi, le terme de molécule désignera indifféremment dans cette section une molécule ou un complexe moléculaire.

1.1.1 Rappels

L'approximation de Born-Oppenheimer

Les noyaux des atomes constituant une molécule sont beaucoup plus lourds que les électrons qui forment le nuage électronique de la molécule. Lorsque les noyaux se déplacent peu autour de leur position d'équilibre, leur mouvement est très lent par rapport à celui des électrons. Ces derniers peuvent donc s'adapter instantanément aux mouvements des noyaux. Ainsi, on peut séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer. Formellement, cela revient à écrire le Hamiltonien H d'une molécule de la façon suivante :

$$H = H_{el} + H_N \quad (1.1)$$

où H_{el} est le Hamiltonien électronique et H_N est le Hamiltonien nucléaire. Et la fonction d'onde moléculaire Ψ s'écrit :

$$\Psi = \phi_e \times \phi_N \quad (1.2)$$

où ϕ_e est la fonction d'onde électronique qui ne dépend que de la position des noyaux et ϕ_N est la fonction d'onde nucléaire.

Le même type d'approximation est faisable à l'intérieur même de H_N . En effet les mouvements de rotation sont beaucoup plus lents que les mouvements de vibration et on peut écrire :

$$H_N = H_{vib} + H_{rot} \quad (1.3)$$

où H_{vib} est le Hamiltonien de vibration de la molécule et H_{rot} est le Hamiltonien de rotation de la molécule. De la même manière que dans l'équation 1.2, la fonction d'onde nucléaire peut s'écrire :

$$\phi_N = \phi_v \times \phi_r \quad (1.4)$$

où ϕ_v et ϕ_r sont les fonctions d'ondes respectivement de vibration et de rotation. On verra plus loin que les caractéristiques rotationnelles dépendent néanmoins de l'état vibrationnel dans lequel la molécule se trouve. L'approximation faite ici reste cependant valable en supposant que la rotation de la molécule est moyennée sur la vibration.

Surfaces et hypersurfaces de potentiels

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, pour un état électronique considéré, l'énergie potentielle V d'une molécule dépend uniquement de la position des noyaux dans un référentiel lié à la molécule. Par

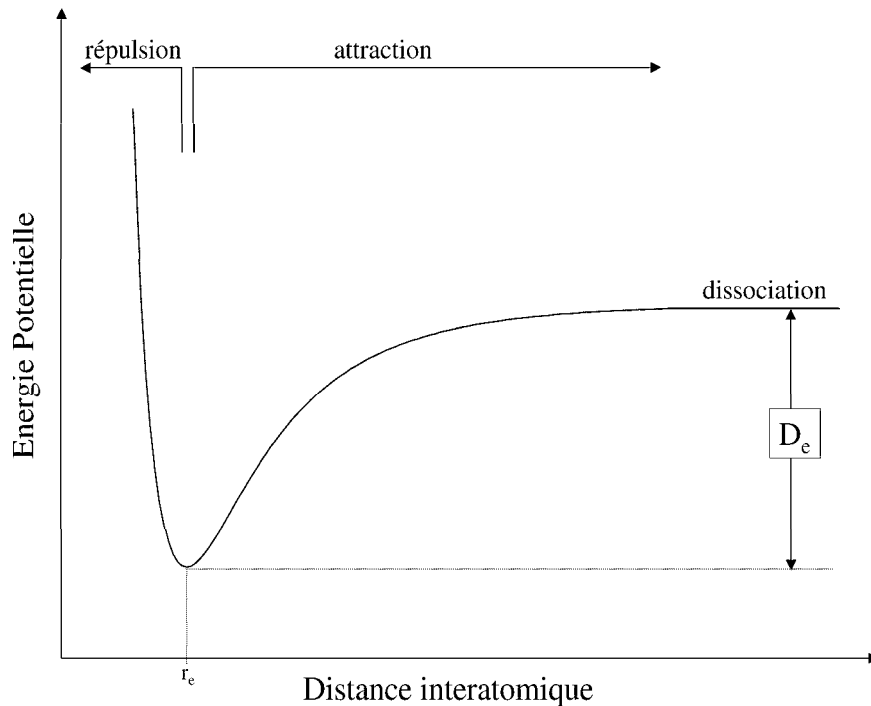


FIG. 1.1 – *Courbe de potentiel d'une molécule diatomique. r_e est la distance interatomique d'équilibre, D_e est l'énergie de dissociation.*

exemple, pour une molécule diatomique, l'énergie potentielle d'un état électronique va dépendre uniquement de la distance r séparant les deux noyaux. On aura donc une courbe de potentiel $V(r)$. La figure 1.1 nous montre l'allure caractéristique d'une courbe de potentiel d'une molécule diatomique dans son état électronique fondamental.

Le cas des molécules polyatomiques est plus compliqué puisque une seule coordonnée ne suffit plus à définir la position des noyaux : il faut $3N - 6$ coordonnées. On aura donc à traiter avec une hypersurface de potentiel $V(q_1, q_2, \dots, q_{3N-6})$ de dimension $3N - 6$. On comprend bien que dès lors que $N \geq 4$, il est très difficile de se figurer une hypersurface de potentiel. Pour revenir à des images plus familières de surfaces ou courbes de potentiels, il est courant de considérer l'évolution de l'énergie potentielle du système en fonction d'un nombre limité de coordonnées qui sont choisies en fonction du rôle qu'elles sont susceptibles de jouer dans le processus que l'on souhaite étudier.

Les minima des surfaces de potentiels sont les points d'équilibre stable de la molécule. Chacun des minima correspond à un isomère de la molécule. En se déplaçant sur la surface de potentiel, on peut passer d'un minimum à un autre en traversant des "cols". La connaissance des minima et des cols (position et

énergie) d'une surface de potentiel est fondamentale pour la compréhension des propriétés d'une molécule.

La spectroscopie infrarouge qui s'intéresse aux vibrations des noyaux. Dans la région du spectre électromagnétique que nous allons explorer (entre 3 et 4 μm) ces vibrations correspondent au déplacement des noyaux autour de leur position d'équilibre ce qui revient donc à explorer les surfaces de potentiels autour des minima.

1.1.2 Vibrations d'une molécule polyatomique

Une molécule non-linéaire composée de N atomes possède $3N - 6$ vibrations fondamentales ($3N - 5$ pour les molécules linéaires). Ces vibrations correspondent à des déplacements des noyaux autour de leur position d'équilibre. Pour certaines molécules appelées "molécules molles" ces déplacements peuvent avoir des amplitudes importantes et les noyaux s'éloignent beaucoup de leur position d'équilibre. Le traitement de ces vibrations de grande amplitude demande un formalisme particulier [35] que nous n'allons pas aborder ici. On va donc se contenter d'évoquer les vibrations de petite amplitude des molécules "semi-rigides" (en opposition aux molécules molles).

La théorie des vibrations moléculaires est un sujet complexe qui demanderait une monographie entière pour être exposée. De nombreux ouvrages y sont d'ailleurs consacrés. Pour de rigoureuses et complètes présentations on pourra se reporter à deux ouvrages de référence comme ceux de Herzberg [36] ou de Wilson, Delcius et Cross [37]. Nous allons ici présenter les caractéristiques des vibrations moléculaires dans l'optique qui a été abordée dans cette thèse : celle d'un expérimentateur pour lequel la spectroscopie théorique est un puissant outil d'analyse pour étudier certains processus moléculaires.

La théorie des groupes est un outil très utile pour la plupart des domaines de la physique moléculaire [38]. Le groupe de symétrie auquel appartient la molécule est très important pour son étude vibrationnelle. Ce groupe de symétrie est identifié à partir des opérations par l'application desquelles la molécule reste invariante (symétrie par rapport à un plan, symétrie de révolution autour d'un axe ...). Une fois le groupe de symétrie de la molécule identifié, il est possible d'attribuer une des représentations irréductibles du groupe à chacune des vibrations moléculaires. Cette attribution se fait en considérant les déplacements atomiques sous l'effet des vibrations. Ces déplacements vont transformer la molécule comme une des représentations irréductibles du groupe de la molécule. C'est ainsi qu'on exprime la symétrie

d'une vibration. Cette symétrie est très importante puisque c'est elle qui va permettre de savoir si la vibration est active ou non, si elle peut être couplée à d'autres vibrations, si elle peut être en interaction avec d'autres vibrations. Un bon moyen pour comprendre les mécanismes élémentaires des vibrations d'une molécule polyatomique est de s'imaginer que les noyaux sont des masses ponctuelles et que les liaisons sont des ressorts dont la constante de raideur est variable. L'excitation vibrationnelle de la molécule revient donc à faire vibrer tel ou tel ressort. Il ne faut pas oublier avec cette analogie un peu audacieuse que les vibrations moléculaires sont régies par les lois de la mécanique quantique. Les fréquences de vibration des ressorts ne couvrent donc pas un spectre continu mais un spectre discret et les vibrations moléculaires ne peuvent être excitées que par quanta. Pour une vibration donnée ν_i (on parle indifféremment de la vibration ν_i ou du mode de vibration ν_i , ν_i désigne aussi la fréquence de vibration) et en supposant qu'elle n'est pas couplée à d'autres vibrations de la molécule et que la vibration n'est pas dégénérée, l'énergie de vibration est donnée par :

$$\frac{E_{vib}}{hc} = \omega_e^i(v_i + \frac{1}{2}) + \omega_e^i x_e(v_i + \frac{1}{2})^2 + \omega_e^i y_e(v_i + \frac{1}{2})^3 + \omega_e^i z_e(v_i + \frac{1}{2})^4 + \dots \quad (1.5)$$

où v_i est le nombre quantique de vibration du mode ν_i , ω_e^i est la fréquence harmonique de vibration, $\omega_e^i x_e$, $\omega_e^i y_e$, $\omega_e^i z_e$ sont les termes d'anharmonicité. On peut exciter une seule vibration d'un seul quantum ($v_i=1$) à partir du niveau vibrationnel fondamental, c'est ce qu'on appelle la transition fondamentale. Si on excite plusieurs quanta d'une même vibration, on obtient les transitions harmoniques de la vibration. Si on excite simultanément deux vibrations, on a les transitions de combinaisons. Par exemple, si on excite v_i quanta dans le mode ν_i et v_j quanta dans le mode ν_j , on aura la transition de combinaison $v_i.\nu_i+v_j.\nu_j$. Si au lieu de partir de l'état vibrationnel fondamental on part d'un état déjà vibrationnellement excité, on a des transitions chaudes que l'on note $v_i.\nu_i-v_j.\nu_j$ ($v_j.\nu_j$ étant le niveau de départ). La figure 1.2 nous montre des diagrammes d'énergie des transitions que l'on vient de définir.

Les transitions à un quantum sont favorisées et sur un spectre de vibration, les transitions les plus intenses seront les transitions fondamentales. Mais cette règle peut être violée dans le cas de résonances. Pour expliquer le phénomène de résonance, nous allons revenir à nos ressorts.

Si deux ressorts ont une constante de raideur proche et si la géométrie de leur organisation le permet, le simple fait d'exciter un seul ressort peut faire vibrer le deuxième. De la même façon, dans une molécule, si deux vibrations

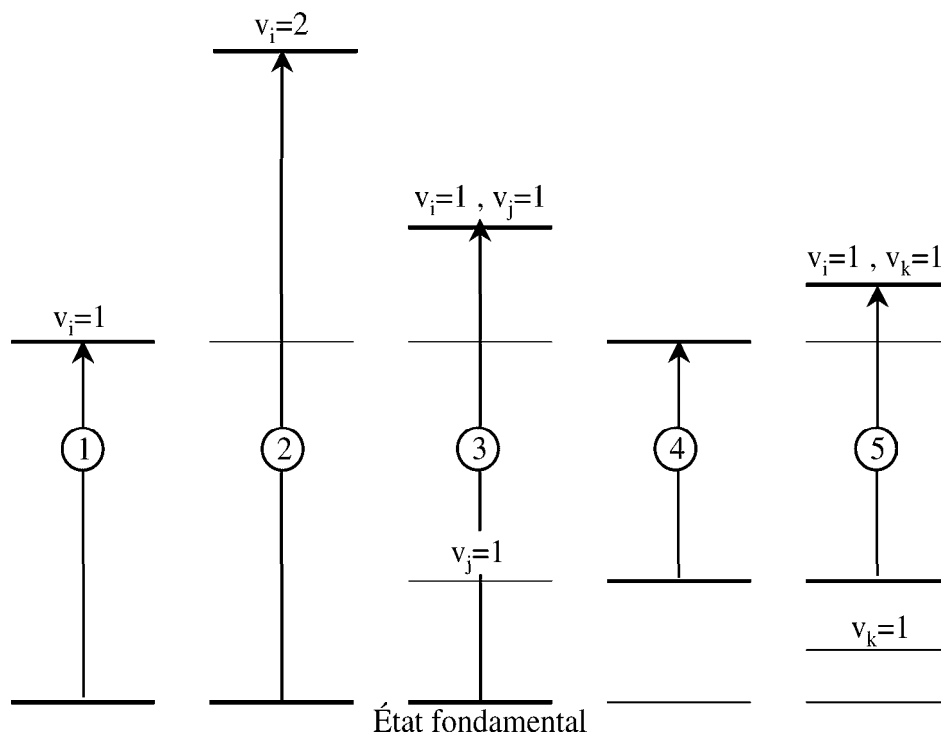


FIG. 1.2 – Niveaux d'énergie impliqués dans les différentes transitions vibrationnelles d'une molécule polyatomique. (1) transition fondamentale ν_i , (2) première harmonique du mode ν_i notée $2\nu_i$, (3) bande de combinaison entre le mode ν_i et ν_j notée $\nu_i + \nu_j$, (4) bande chaude correspondant à une transition du premier niveau du mode ν_j vers le premier niveau du mode ν_i notée $\nu_i - \nu_j$, (5) bande chaude correspondant à une transition depuis le premier niveau du mode ν_j vers le premier niveau du mode ν_i et le premier niveau du mode ν_k notée $\nu_i + \nu_k - \nu_j$.

ont la même symétrie et si elles ont des fréquences de vibration proche, elles peuvent entrer en résonance et la transition de plus faible intensité va gagner de l'intensité au détriment de l'autre transition. De plus, les fréquences des transitions vont se "repousser", c'est-à-dire que la fréquence de la transition de plus haute énergie va augmenter et celle de la transition de plus basse énergie va diminuer. L'efficacité des résonances dépend surtout de l'écart en énergie des deux transitions, plus elles sont proches plus la résonance sera efficace. Les résonances vibrationnelles les plus courantes sont celles de Fermi et de Darling-Dennison et sont en général prises en compte par un traitement perturbatif. Ces résonances peuvent entraîner des perturbations aussi bien sur les structures vibrationnelles que rotationnelles des spectres.

Dans une molécule polyatomique, des vibrations peuvent être couplées. L'étude de ces couplages est de très grand intérêt pour la compréhension de la dynamique de la molécule (relaxation vibrationnelle, transferts d'énergie...). Sur

un spectre vibrationnel, les couplages se manifestent par le fait que les fréquences des bandes de combinaison ou des bandes chaudes ne sont pas égales à la somme des fréquences des bandes fondamentales impliquées. Cela signifie que lorsque une des vibrations est excitée, elle modifie les fréquences des vibrations avec lesquelles elle est couplée. Ainsi, la différence entre la fréquence de vibration du mode ν_i et celle du mode $\nu_i + \nu_j - \nu_j$ témoigne directement de l'importance du couplage entre le mode ν_i et le mode ν_j .

1.1.3 Rotation d'une molécule polyatomique asymétrique

Nous nous plaçons dans le cadre du rotateur rigide. C'est à dire que la molécule se trouve dans sa configuration d'équilibre et qu'aucun de ses noyaux ne vibrent.

Les différents rotateurs

Les molécules, selon leur structure d'équilibre peuvent être classées dans différentes classes de rotateurs ou toupies.

Soit Oxyz un trièdre direct lié à la molécule. On définit les quantités suivantes :

- moments d'inertie :

$$\cdot I_{xx} = \sum M_i(y_i^2 + z_i^2)$$

$$\cdot I_{yy} = \sum M_i(x_i^2 + z_i^2)$$

$$\cdot I_{zz} = \sum M_i(x_i^2 + y_i^2)$$

- produits d'inertie :

$$\cdot I_{xy} = \sum M_i x_i y_i$$

$$\cdot I_{yz} = \sum M_i y_i z_i$$

$$\cdot I_{zx} = \sum M_i z_i x_i$$

où M_i , x_i , y_i , z_i représentent la masse et les coordonnées du noyau i . Le système d'axes principaux d'inertie est défini de la façon suivante :

- l'origine est au centre de gravité G de la molécule,
- tous les produits d'inertie sont nuls,
- tous les moments d'inertie sont extrema,
- si la molécule possède des axes et des plans de symétrie, les axes principaux d'inertie sont des axes de symétrie ou sont perpendiculaires aux plans d'inertie.

Par convention, on note a , b et c les trois axes principaux d'inertie ainsi définis et leurs moments d'inertie associés I_a , I_b et I_c vérifient $I_a \leq I_b \leq I_c$. Il existe cinq classes de rotateurs qui dépendent des valeurs des moments d'inertie :

- $I_a = I_b = I_c \rightarrow$ rotateur (ou toupie) sphérique
- $I_a < I_b = I_c \rightarrow$ rotateur (ou toupie) symétrique allongé
- $I_a = I_b < I_c \rightarrow$ rotateur (ou toupie) symétrique aplati
- $I_a = 0, I_b = I_c \rightarrow$ rotateur (ou toupie) linéaire
- $I_a \neq I_b \neq I_c \rightarrow$ rotateur (ou toupie) asymétrique

On définit les constantes rotationnelles de la molécule A , B et C de la façon suivante :

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_a} \quad (1.6)$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I_b} \quad (1.7)$$

$$C = \frac{h}{8\pi^2 c I_c} \quad (1.8)$$

Les équations 1.6 à 1.8 montrent que ces constantes sont inversement proportionnelles aux moments d'inertie et peuvent donc aussi servir à identifier le type de rotateur auquel correspond la molécule. D'autre part ces constantes sont directement reliées aux paramètres structuraux de la molécule. Leur détermination permet donc de connaître avec précision la géométrie du système étudié et de remonter aux distances interatomiques et aux angles formés par les liaisons.

Il est bon ici de rappeler les unités employées pour exprimer les constantes de rotation. Les spectroscopistes ont pris l'habitude de les exprimer en unité de fréquence. Les spectroscopistes micro-onde expriment donc ces grandeurs en MHz et les infrarougeistes en cm^{-1} . Les équations 1.6 à 1.8 sont les expressions des constantes en cm^{-1} . Les infrarougeistes utilisent l'unité du nombre d'onde (cm^{-1}) correspondant à ces fréquences pour définir aussi bien les fréquences des transitions, les énergies des niveaux et les constantes rotationnelles. C'est l'unité que nous allons utiliser dans la suite du texte. Le tableau 1.1 permet de faire la conversion entre ces différentes unités. Il y est aussi rappelé d'autres unités couramment utilisées en physique ou en chimie.

TAB. 1.1 – *Facteurs de conversion de différentes unités énergétiques.*

	énergie		nombre d'onde cm ⁻¹	fréquence MHz	énergie molaire kcal/mol
	J	H			
J	1	2.29371×10 ¹⁷	5.03411×10 ²²	1.50919×10 ²⁷	1.43925×10 ²⁰
H	4.35975×10 ⁻¹⁸	1	2.19475×10 ⁵	6.57968×10 ⁹	6.2751×10 ²
cm ⁻¹	1.98645×10 ⁻²³	4.55633×10 ⁻⁶	1	2.99792×10 ⁴	2.85914×10 ⁻³
MHz	6.62608×10 ⁻²⁸	1.51983×10 ⁻¹⁰	3.33564×10 ⁻⁵	1	9.53708×10 ⁻⁸
kcal/mol	6.94770×10 ⁻²¹	1.59360×10 ⁻³	3.49755×10 ²	1.04854×10 ⁷	1

Exemple de lecture : 1J≡2.29371×10¹⁷H.

Niveaux d'énergie des rotateurs rigides

Le Hamiltonien de rotation d'une toupie s'écrit :

$$H_{rot} = A \times J_a^2 + B \times J_b^2 + C \times J_c^2 \quad (1.9)$$

où $J_{a,b,c}$ sont les opérateurs composantes du moment angulaire J dans le référentiel moléculaire.

Dans le cas des toupies symétriques et linéaires, de par l'égalité des constantes rotationnelles, cet Hamiltonien se simplifie. Si on note J le nombre quantique de rotation qui est relatif au carré du moment cinétique de la molécule et $K_{a,b,c}$ les pseudo-nombres quantiques relatifs aux projections de ce moment cinétique suivant les axes principaux d'inertie, on peut définir et calculer l'énergie E_{rot} des niveaux de rotation de la toupie avec ces nombres quantiques de la façon suivante :

- toupie sphérique et linéaire → $E_{rot} = BJ(J+1)$
- toupie symétrique allongée → $E_{rot} = B[J(J+1) - K^2] + AK^2$; avec $K = K_a$
- toupie symétrique aplatie → $E_{rot} = B[J(J+1) - K^2] + CK^2$; avec $K = K_c$

Dans le cas des toupies asymétriques, il n'existe pas de formulation exacte des niveaux d'énergie de rotation. Cependant dans le cas où l'asymétrie du système étudié est assez faible, la structure des niveaux est très semblable à celle de la toupie symétrique la plus proche. On définit alors le paramètre κ appelé paramètre d'asymétrie :

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (1.10)$$

Dans le cas où $\kappa=1$, la molécule est une toupie symétrique aplatie et dans le cas où $\kappa=-1$, la molécule est une toupie symétrique allongée. Les molécules

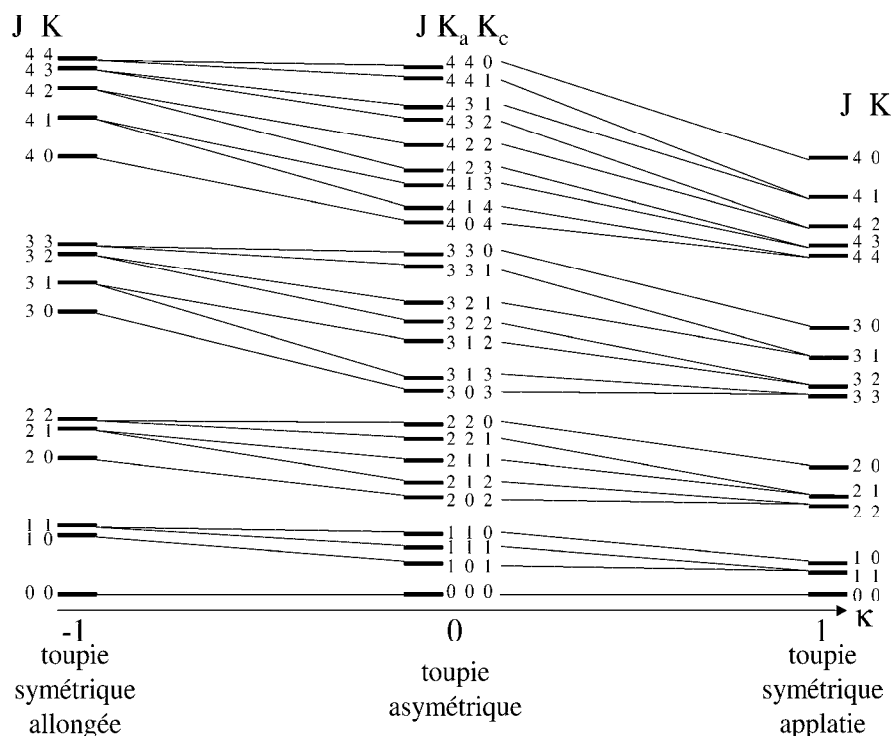


FIG. 1.3 – Niveaux d'énergie rotationnelle d'une toupie allongée, asymétrique et aplatie avec le diagramme de corrélation des niveaux

totale­ment asymétriques ont un κ nul. Si la molécule possède un κ proche de 1 ou -1, elle sera dite "presque aplatie" ou presque "allongée". Le schéma d'évolution des niveaux lorsqu'on passe du cas allongé au cas aplati est donné dans la figure 1.3. Chaque niveau y est repéré par JK_aK_c qui sera la notation adoptée dans la suite. Les pseudo-nombres quantiques K_a et K_c doivent vérifier les relations suivantes : $K_a \leq J$, $K_c \leq J$, $K_a + K_c = J$ ou $J + 1$.

Le rotateur non rigide

Jusque là, nous avons évoqué la rotation d'une molécule rigide dans sa configuration d'équilibre mais une transition infrarouge est une transition de vibration-rotation. C'est-à-dire que lors de la transition, la molécule va chan­ger d'état de vibration et de rotation. Ainsi dans les deux états, les positions des noyaux vont osciller autour de leur position d'équilibre et la position moyenne de chaque noyau va dépendre de l'état vibrationnel dans lequel se trouve la molécule. Les constantes rotationnelles étant liées à la structure de la molécule, elles seront donc influencées par cette dépendance vibrationnelle. Cela dit, il ne faut pas oublier que les mouvements de rotations sont beau­coup plus lents que les mouvements de vibrations. On pourra donc supposer que la rotation a lieu dans la géométrie vibrationnellement moyennée de la

molécule et les constantes rotationnelles obtenues seront témoins de cette géométrie moyenne et non pas de la géométrie d'équilibre (même pour le niveau vibrationnel fondamental dans lequel les noyaux ne sont pas immobiles mais animés d'un mouvement appelé mouvement de point zéro).

D'autre part si on fait tourner un système composé de deux masses reliées par un ressort sur lui-même, la force centrifuge qui s'exerce sur les masses va faire que la distance les séparant va augmenter. L'effet de cette déformation est pris en compte en introduisant les constantes de distorsion centrifuge dans l'expression de l'énergie des niveaux rotationnels.

1.1.4 Règles de sélection - Structure rotationnelle d'une transition infrarouge

Pour qu'une vibration fondamentale soit active en infrarouge, c'est-à-dire qu'elle soit accompagnée d'une transition (absorption ou émission) dans le domaine de l'infrarouge, il faut qu'elle modifie le moment dipolaire de la molécule. Ainsi, une molécule diatomique homonucléaire n'a pas de spectre infrarouge puisque son moment dipolaire reste toujours nul quel que soit le mouvement des atomes qui la composent. En revanche, une molécule dont le moment dipolaire est nul peut avoir des vibrations actives en infrarouge si le moment dipolaire varie sous leurs effets. Par exemple des molécules comme CO_2 ou C_2H_2 ont des spectres de vibration infrarouge. Pour les molécules les plus simples, il est possible de deviner quelles vibrations vont engendrer une modification du moment dipolaire. En revanche, lorsque la structure de la molécule se complique cela devient moins évident et on peut alors faire appel à la symétrie des vibrations. En effet, une vibration fondamentale est active en infrarouge si la coordonnée normale considérée modifiée par la vibration transforme comme une ou plusieurs translations de la molécule. Cela se détermine facilement en utilisant la table des caractères du groupe de symétrie de la molécule.

Dans une molécule polyatomique asymétrique, le moment dipolaire $\vec{\mu}$ est un vecteur qui a trois composantes selon les trois axes principaux d'inertie de la molécule ($\vec{\mu}_a$ suivant l'axe A, $\vec{\mu}_b$ suivant l'axe B, $\vec{\mu}_c$ suivant l'axe C). Les vibrations actives de la molécule peuvent faire varier une ou plusieurs de ces composantes. Selon qu'elle ne fait varier que $\vec{\mu}_a$, $\vec{\mu}_b$ ou $\vec{\mu}_c$ la vibration sera désignée de type A, B ou C respectivement. Les règles de sélections pour les transitions infrarouge d'une molécule polyatomique vont dépendre du type de vibration :

- Type A :
 $\Delta J = 0, \pm 1$
 $\Delta K_a = 0$
 $\Delta K_c = \pm 1$

- Type B :
 $\Delta J = 0, \pm 1$
 $\Delta K_a = \pm 1$
 $\Delta K_c = \pm 1$

- Type C :
 $\Delta J = 0, \pm 1$
 $\Delta K_a = \pm 1$
 $\Delta K_c = 0$

Les transitions régies par la règle de sélection $\Delta J = 0$ appartiennent à la branche Q , celles régies par $\Delta J = +1$ appartiennent à la branche R et celles régies par $\Delta J = -1$ appartiennent à la branche P . Par convention, on note tous les paramètres moléculaires du niveau le plus bas X'' (X peut être v , J , $K_{a,b \text{ ou } c}$...) et ceux du niveau le plus haut X' . La notation d'une raie de la branche R entre le niveau $J'' K_a'' K_c''$ et le niveau $J' K_a' K_c'$ est $R(J'' K_a'' K_c'')$. Ces règles de sélections nous indiquent que suivant le type de vibration étudié, le spectre infrarouge présentera une structure rotationnelle différente. Si plusieurs composantes du moment dipolaire varient lors de la vibration, on parle de transition hybride. Nous ne parlerons pas ici de ce type de transition. Dans la figure 1.4 on peut observer les contours rotationnels caractéristiques pour les trois types de vibration. On peut y remarquer que ces contours sont assez différents. Cela permet d'identifier rapidement sur un spectre quel type de vibration a lieu, ce qui est un premier pas vers l'analyse spectrale.

Les contours rotationnelles sont observables sur un spectre enregistré à basse, moyenne et haute résolution. En revanche, il est un phénomène dont l'effet ne peut être observé qu'à haute résolution et qui est d'une grande aide pour l'analyse spectrale, c'est la statistique des spins nucléaires. Ce phénomène intervient lorsque des atomes ou des groupes d'atomes sont interchangeables par une des opérations de symétrie du groupe de la molécule. Si ces atomes ou groupes d'atomes sont des fermions (spin nucléaire demi-entier), la fonction d'onde totale, doit être antisymétrique pour l'opération de symétrie;

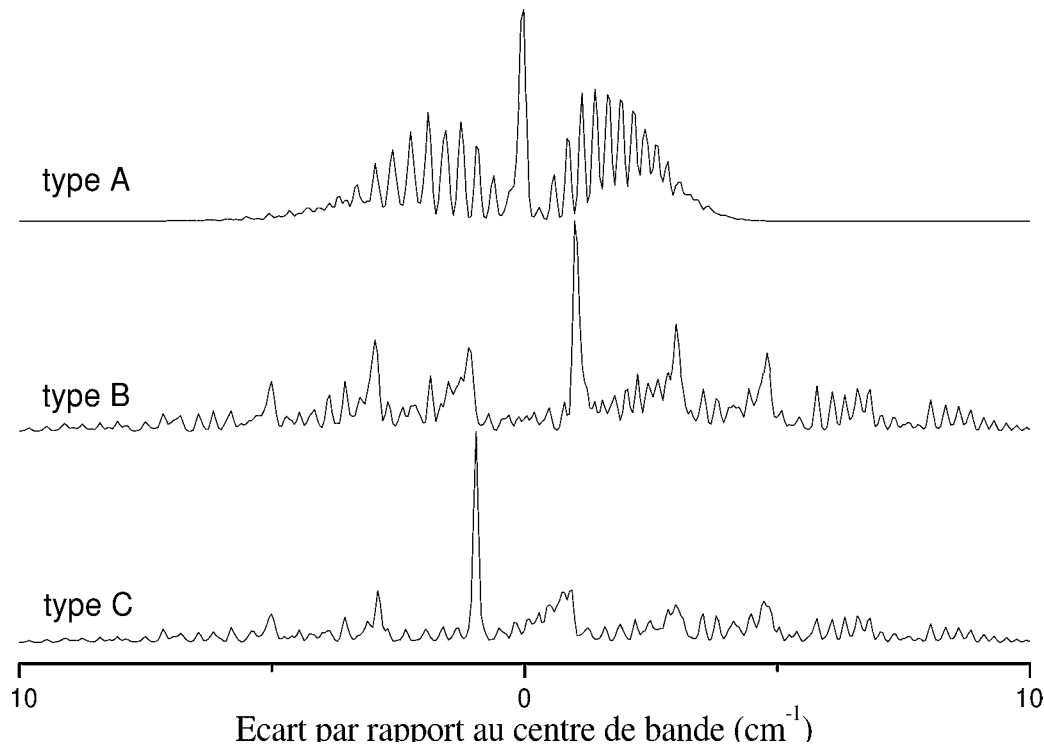


FIG. 1.4 – *Contours rotationnelles calculés pour une même molécule pour les trois types de bande A, B ou C*

s'il s'agit de bosons (spin entier), elle doit être symétrique. Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, la fonction d'onde totale, s'écrit :

$$\phi = \phi_e \phi_v \phi_r \phi_n \quad (1.11)$$

où les différents termes sont respectivement les fonctions d'onde électronique, vibrationnelle, rotationnelle et nucléaire. Dans les cas que nous avons étudiés, le système est initialement toujours dans ses états électronique et vibrationnel fondamentaux et le produit $\phi_e \phi_v$ est toujours symétrique. Ainsi, la symétrie de la fonction d'onde totale est celle du produit $\phi_r \phi_n$. La symétrie de la fonction d'onde rotationnelle est liée à la parité des nombres quantiques K_a , K_b et K_c . Celle de la fonction d'onde nucléaire est liée à l'effet de la permutation des noyaux identiques sur la composition des spins nucléaires. La dégénérescence de spin des fonctions d'ondes nucléaires symétriques ne sera donc pas la même que celle des fonctions d'ondes nucléaires antisymétriques. Imaginons que l'on est dans le cas où la dégénérescence des fonctions d'ondes nucléaires symétriques est X et que celle des fonctions d'onde nucléaires antisymétriques est $Y > X$. Si on est dans le cas de fermions interchangeables, la fonction d'onde totale doit être antisymétrique. La dégénérescence de spin va impliquer que le rapport statistique du nombre de molécules dans un état

rotationnel symétrique sur le nombre de molécules dans un état rotationnel antisymétrique sera Y/X . Ce rapport se retrouvera dans le rapport d'intensité des raies provenant des états rotationnels de même J mais de parité différente. L'effet de la statistique de spin peut être observé sur la figure 1.5 qui montre les branches R d'une bande de type A calculées (a) sans statistique de spin et (b) avec une statistique de spin. On voit que les intensités relatives des raies sont très différentes d'un cas à l'autre.

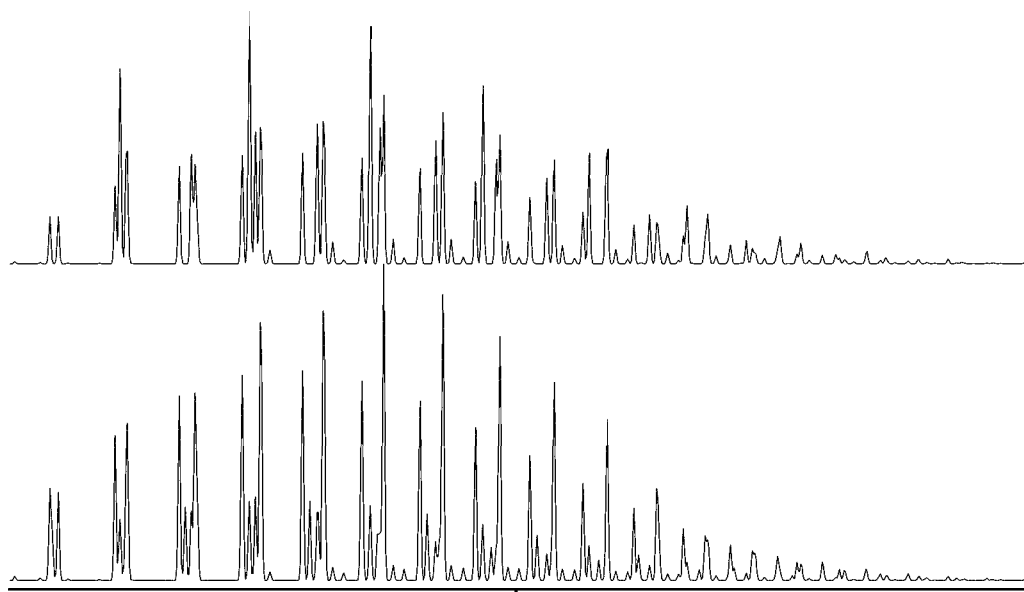


FIG. 1.5 – Branche R d'une bande de type A calculée sans tenir compte de la statistique de spin (en haut) et en tenant compte de la statistique de spin (en bas). La statistique choisie pour ce calcul est celle correspondant à une molécule de symétrie C_{2v} ayant deux hydrogènes interchangeables par l'opération de symétrie C_2 .

1.1.5 L'analyse spectrale

L'analyse spectrale consiste dans un premier temps à identifier (attribuer) un spectre observé puis à en tirer les informations nécessaires à l'étude du phénomène auquel on s'intéresse. Dans le cas de spectres infrarouge à haute résolution de toupies asymétriques, cette étape est primordiale pour pouvoir exploiter les résultats expérimentaux.

L'attribution d'un spectre infrarouge demande d'abord de reconnaître quelle est la vibration excitée. La fréquence de la vibration est une première indication. En effet, une vibration donnée se produit dans un domaine de fréquence qui est généralement connu pour les vibrations les plus courantes et qui ne varie que modestement selon la molécule dans laquelle la vibration a lieu. Par

exemple, il est connu qu'un mouvement d'élongation C-H a une fréquence proche de 3200 cm^{-1} , un mouvement de déformation d'un groupe méthyle (CH_3) vers 1500 cm^{-1} , etc ... Étant donné que les constituants d'une molécule dont on a enregistré le spectre sont en général connus, cela permet de savoir dans quelle région il faut chercher telle ou telle vibration.

Un autre élément est le type de la vibration. En effet, si on connaît la géométrie du système étudié, on peut savoir quelle composante du moment dipolaire sera modifiée par une vibration et on saura donc à quel type de contour rotationnel il faut s'attendre.

Une fois la vibration reconnue il reste à attribuer chaque raie de la structure rotationnelle du spectre. C'est la partie la plus difficile de l'attribution puisque pour les toupies asymétriques la densité d'état est en général assez importante rendant les spectres denses. Le premier outil d'analyse d'un spectre reste donc en général l'œil du spectroscopiste qui va permettre d'identifier dans un spectre certaines régions : les branches Q , P et R en fonction du profil de bande attendu ; les raies de J faible en fonction de leur intensité et de leur position supposée ; les raies dont les K_a , K_b et K_c sont pairs ou impairs en fonction de la statistique de spin. Afin de confirmer ces intuitions, la méthode des combinaisons de différence est très utile et nous allons la présenter maintenant.

Les combinaisons de différences

Cette méthode est basée sur le fait que plusieurs transitions provenant de niveaux différents peuvent arriver sur le même niveau et, inversement, que plusieurs raies partant d'un même niveau peuvent arriver sur des niveaux différents. Ceci est schématisé sur la figure 1.6 dans le cas de transitions rotationnelles d'une vibration de type A.

Ainsi, la différence entre les fréquences de deux raies correspondant à des transitions de même niveau d'arrivée est égale à l'écart énergétique entre leur deux niveaux de départ respectif. Cela est utile à plus d'un titre. Si un des deux niveaux vibrationnels est bien connu, on peut se servir de ces combinaisons pour aider une attribution. Par exemple si on pense avoir attribué une raie de fréquence f_1 à la transition $R(J-1, K_a, K_c-1)$ d'une bande de type A, la connaissance de l'écart d'énergie Δe entre les niveaux $(J-1, K_a, K_c-1)$ et $(J+1, K_a, K_c+1)$ permet de localiser la raie $P(J+1, K_a, K_c+1)$ puisqu'elle correspond à une transition allant vers le même niveau d'arrivée (J, K_a, K_c) et qu'on a :

$$\Delta e = f_1 - f_2 \quad (1.12)$$

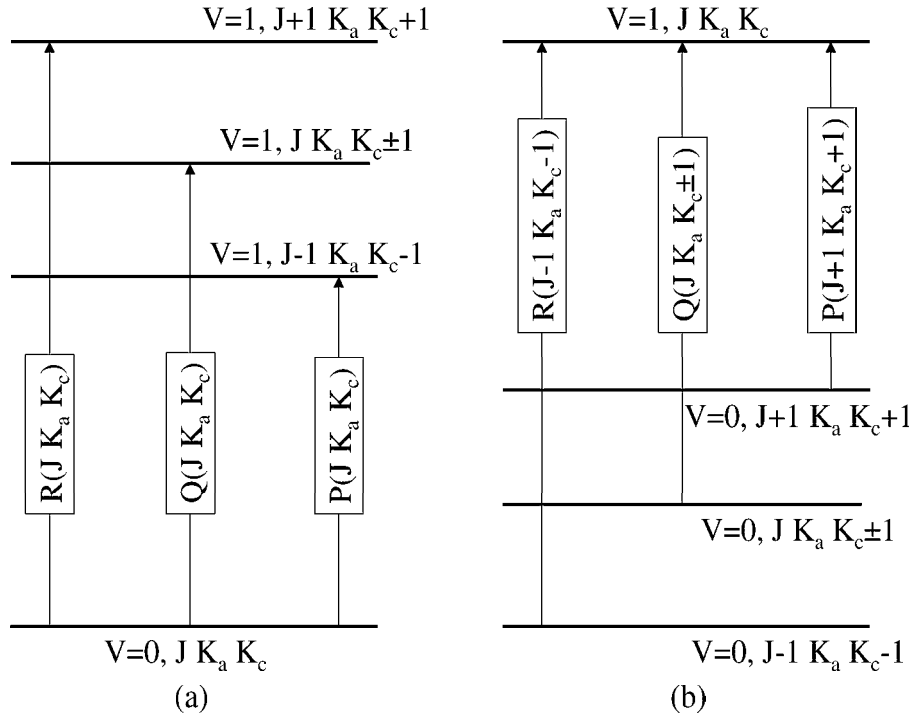


FIG. 1.6 – *Transitions rovibrationnelles d'une bande de type A utilisées pour une même combinaison de différences afin de déterminer les écarts entre les niveaux rotationnels (a) du niveau $v=1$ ou (b) du niveau $v=0$*

où f_2 est la fréquence de la raie $P(J+1, K_a, K_c+1)$.

Ces relations permettent aussi de vérifier une attribution puisque les raies attribuées doivent impérativement vérifier ces relations de combinaisons avec une tolérance inférieure ou égale à la précision expérimentale du pointage des raies.

Enfin, si aucun des deux états vibrationnels impliqués dans la transition n'est connu, ces relations de combinaisons permettent, une fois l'attribution accomplie, d'analyser les deux niveaux vibrationnels indépendamment et d'obtenir les énergies des niveaux rotationnels de chacun des niveaux.

On distingue deux types de combinaisons de différences, les combinaisons d'ordre 1 qui font intervenir les raies P , Q et R de même niveau d'origine ou d'arrivée et celles d'ordre 2 qui ne font intervenir que deux de ces raies (le plus souvent, les combinaisons de différences d'ordre 2 font intervenir les raies P et R).

Détermination des paramètres moléculaires

A partir des fréquences expérimentales ou des combinaisons de différences issues des fréquences des raies attribuées, on détermine les paramètres mo-

léculaires du système tels que les constantes rotationnelles ou les constantes de distorsion centrifuge. Pour ce faire on effectue un ajustement des valeurs de ces constantes par une méthode des moindres carrés [39] afin que les fréquences expérimentales attribuées soient reproduites correctement par une expression de l'énergie des niveaux rotationnels paramétrée par les constantes spectroscopiques.

A cette fin, il faut une expression de l'énergie des niveaux de rotation du système. Pour les molécules asymétriques, comme nous l'avons déjà mentionné, il n'existe pas de formulation exacte de l'énergie des niveaux rotationnels. On utilise alors des Hamiltoniens effectifs utilisant l'expression des énergies des niveaux rotationnels des toupies symétriques se rapprochant le plus de la molécule en question. De nombreuses formulations existent. Une des plus couramment employée est celle issue du Hamiltonien de Watson [40]. Dans les cas que nous avons traités, nous avons utilisé l'expression de l'énergie d'un niveau de rotation issue de cet Hamiltonien dans le cas des toupies presque allongées :

$$\begin{aligned}
H = & \frac{1}{2} (B + C) J^2 + \left[A - \frac{1}{2} (B + C) \right] K_a^2 + \frac{1}{2} (B + C) (K_b^2 - K_c^2) \\
& - \Delta_J J^4 - \Delta_{JK} K_a^2 J^2 - \Delta_K K_a^4 \\
& - 2\delta_J J^2 (K_b^2 - K_c^2) - 2\delta_K K_a^2 (K_b^2 - K_c^2) +
\end{aligned} \tag{1.13}$$

Les constantes Δ_{JK} , Δ_J , Δ_K , δ_J , δ_K et celles qui suivraient sont les constantes de distorsion centrifuge quadratiques, quartiques, etc...

Le nombre de constantes qui seront déterminées par l'ajustement dépend du nombre de raies attribuées, de la précision du pointage de leur fréquence et de l'importance de la manifestation de ces constantes dans les fréquences des raies observées. C'est à dire qu'il n'est peut-être pas très sérieux de tenter de déterminer les constantes de distorsion centrifuges quartiques si on n'observe que des raies attribuées à des transitions impliquant des niveaux de J et K_a faibles puisque la distorsion centrifuge de cet ordre ne se manifeste qu'à partir des niveaux de haut J et K_a .

Maintenant que les généralités sur la spectroscopie infrarouge ont été rappelées, nous allons pouvoir aborder les spécificités des systèmes que nous avons étudiés : les complexes moléculaires. La section à venir va décrire les forces intermoléculaires qui les lient puis nous évoquerons dans la section suivante les informations que la spectroscopie infrarouge de ces édifices moléculaires un peu particuliers.

1.2 Les forces intermoléculaires

Au contraire des liaisons intramoléculaires qui sont des liaisons chimiques correspondant à la mise en commun d'électrons de plusieurs atomes, les liaisons intermoléculaires sont dues à des forces "physiques" qui résultent de l'interaction entre différentes molécules et les partenaires qu'elles relient ne sont pas fondamentalement perturbés. Les forces intermoléculaires jouent un rôle prépondérant dans tous les états de la matière de la phase gazeuse à la phase solide. Dans les milieux macroscopiques moléculaires, ce sont essentiellement elles qui régissent les propriétés des matériaux. Ces forces sont le résultat de différents types d'interactions que nous allons présenter ici.

En phase gazeuse, ces forces intermoléculaires, si elles sont attractives, peuvent donner naissance à des agrégats qui sont formés d'au moins deux molécules mais qui peuvent atteindre des tailles de plusieurs milliers de molécules. Malgré le très grand nombre de molécules que possèdent ces gros agrégats ils ne présentent pas forcément les mêmes propriétés que les milieux macroscopiques et la taille nécessaire pour avoir un comportement similaire à celui du milieu macroscopique dépend de la propriété que l'on considère pour comparer l'agrégat et le milieu macroscopique.

Dans le cas où les agrégats sont composés seulement de quelques molécules (typiquement moins d'une dizaine), on parle plutôt de complexes. C'est le terme qui sera employé dans la suite du texte puisque nous avons travaillé sur les plus petits agrégats possibles, c'est-à-dire ceux composés de deux molécules.

Pour les complexes composés de deux molécules neutres qui vont être étudiés ici, on peut distinguer les différentes contributions aux forces intermoléculaires. Ces contributions diffèrent essentiellement par leur origine, leur intensité et leur portée. Elles se résument en quatre interactions :

- La répulsion est due au recouvrement des nuages électroniques des partenaires qui obéissent au principe d'exclusion de Pauli. Cette interaction, qui est répulsive comme son nom l'indique, a une très courte portée mais est de très grande intensité à courte distance. La décroissance de l'intensité de la répulsion avec la distance est de type exponentielle.
- L'interaction électrostatique met en jeu les moments multipôlaire (charge, dipôle, quadrupôle, octopôle...) permanents des partenaires.

Son intensité et sa portée peuvent être très variables selon le type de

moments multipôlares mis en jeu. En effet, on comprend bien qu'une interaction entre deux charges sera bien plus forte et de bien plus longue portée qu'une interaction entre deux hexadécapôles (pour citer deux extrêmes). Cette interaction peut être attractive ou répulsive et elle varie en $1/R^n$ (R est la distance intermoléculaire), n dépendant de la nature des moments multipôlares mis en jeu.

- La polarisation est due à l'interaction entre les moments multipôlares permanents et les moments induits des partenaires. Cette interaction est toujours attractive et généralement de plus faible portée et intensité que l'interaction électrostatique.
- La dispersion est d'origine purement quantique puisqu'elle est due à la corrélation des mouvements électroniques des partenaires du complexe. L'image classique de la dispersion est l'interaction entre les moments dipôlares instantanés des molécules. Elle est toujours attractive et sa variation est généralement dominée par une dépendance en $1/R^6$. Cette interaction est toujours présente quelque soient les molécules formant le complexe.

Des descriptions plus générales et complètes des forces intermoléculaires sont présentées dans de nombreuses monographies dédiées à ces forces. On peut citer par exemple les livres de Gerschel [8] ou de Stone [41].

Suivant l'importance de telle ou telle contribution, la liaison intermoléculaire pourra plus ou moins influencer les composants du complexe. Si, par exemple, la liaison est dominée par la dispersion comme dans le cas de complexes formés d'atomes de gaz rares ou du complexe N_2-HCl [30, 42] (entre autres), on parlera alors de liaison de type Van der Waals. Si la liaison est dominée par l'interaction électrostatique comme dans le complexe C_2H_2-HCl [27] dont il sera question plus tard, on parlera de liaison de type hydrogène.

Dans le paragraphe traitant de la chimie théorique, on verra comment ces interactions peuvent être modélisées afin d'en rendre compte quantitativement et de déterminer les contributions dominantes.

Dans le cas qui nous intéresse d'un complexe bimoléculaire, le processus de complexation induit un certain nombre de changements dans les deux molécules. Leur structure interne, leurs fréquences de vibrations, leurs potentiels d'ionisation seront des propriétés parmi tant d'autres qui seront modifiées. L'étude de tels changements permet d'accéder indirectement à des informations sur la nature même de l'interaction intermoléculaire. C'est ce genre d'études qui ont été menées pendant cette thèse.

1.3 La spectroscopie infrarouge des complexes moléculaires

Une fois l'attribution des raies observées accomplie et les paramètres moléculaires déterminés, les informations extraites d'un spectre infrarouge peuvent se différencier substantiellement de celle des molécules isolées. Nous allons maintenant exposer les particularités que peuvent revêtir les spectres infrarouges de vibrations intramoléculaires des complexes moléculaires.

Géométrie d'équilibre

Comme pour les molécules, la structure à l'équilibre est définie par le biais des constantes rotationnelles. La détermination de la structure d'un complexe permet dans un premier temps d'identifier quels sont les atomes ou groupes d'atomes impliqués dans la liaison. Cela permet d'avoir une idée des différents moments multipôlares dont les interactions sont majoritaires dans la liaison intermoléculaire. On connaît ainsi la nature de la liaison intermoléculaire.

La détermination de la structure d'équilibre est une première information sur la surface de potentiel intermoléculaire puisque cette structure correspond à un minimum de la surface. Si le complexe étudié présente plusieurs structures d'équilibre (isomères), la spectroscopie infrarouge peut être un bon moyen pour les caractériser expérimentalement ainsi que pour étudier les passages d'une forme isomérique à une autre.

Les constantes rotationnelles issues des spectres observés étant définies pour chaque état vibrationnel, elles témoignent de la géométrie vibrationnellement moyennée dans chacun des deux états. Leur variation d'un état à un autre nous donne donc des informations sur l'influence d'un mouvement de certains atomes sur l'organisation des molécules qui composent le complexe les unes par rapport aux autres. Ainsi, on pourra avoir des informations sur les forces intermoléculaires en jeu et sur leur comportement.

Déplacements vibrationnels

Le centre de bande d'une vibration intramoléculaire dans un complexe est différent de celui de la même vibration dans la molécule isolée. Ce déplacement vibrationnel est une information précieuse sur la liaison intermoléculaire puisqu'il est dû à la modification de la région de la surface de potentiel concernée par la vibration en question par le processus de complexation. Selon que ce déplacement a lieu vers les basses fréquences (déplacement vers

le rouge) ou vers les hautes fréquences (déplacement vers le bleu) et selon son amplitude, on pourra savoir si les atomes ou groupes d'atomes impliqués dans la vibration sont plus ou moins sensibles à la liaison intermoléculaire.

Détermination de l'énergie de liaison

Les complexes moléculaires ont la particularité d'avoir des modes de vibration rapides (les vibrations intramoléculaires) et des modes de vibration lents (les vibrations intermoléculaires). On peut continuer l'analogie avec les ressorts en s'imaginant un système composé de ressorts très raides (les liaisons intramoléculaires) et des ressorts très mous (les liaisons intermoléculaires). Si ce système tourne sur lui même, on comprend bien que ce sont les ressorts les plus mous qui seront les plus déformés par l'action de la force centrifuge. Le même type de phénomène se passe dans un complexe. En supposant que la seule origine de la distorsion centrifuge d'un complexe est due à l'élongation intermoléculaire et qu'il n'existe aucun couplage entre cette élongation et les autres modes de vibrations de la molécule, on peut obtenir une expression de la constante de force de l'élongation intermoléculaire à partir des constantes de distorsion centrifuge et rotationnelles du complexe. C'est ce que l'on appelle l'approximation pseudo-diatomique. En toute rigueur, l'approximation pseudo-diatomique ne s'applique que dans le cas des complexes linéaires en supposant que les deux molécules formant le complexe sont parfaitement rigides et restent parfaitement alignées. Elle est à l'origine des méthodes d'inversion de potentiels intermoléculaires de type RKR sur des progressions rotationnelles de complexes linéaires [43, 44, 45].

L'approximation pseudo-diatomique ne peut pas s'étendre aux complexes non-linéaires pour ce qui est des méthodes de type RKR rotationnel mais on peut en revanche la généraliser à des complexes non-linéaires pour exprimer la constante de force de l'élongation intermoléculaire [46] pour peu que le complexe ait une structure qui présente certaines symétries.

Obtenir à partir des constantes spectroscopiques expérimentales cette constante de force est très intéressant puisque la constante de force est proportionnelle à la dérivée seconde de la courbe de potentiel le long de la coordonnée normale correspondant à la distance intermoléculaire. Si on suppose une forme de la courbe de potentiel, on peut donc en déduire l'énergie de liaison du complexe qui est l'énergie à déposer dans le complexe pour casser la liaison intermoléculaire et pour que les molécules qui le forment soient à une distance infinie l'une de l'autre.

Prédissociation

Pour les complexes moléculaires, l'énergie de liaison peut varier entre quelques dizaines de cm^{-1} pour les plus faiblement liés à quelques centaines de cm^{-1} dans la catégorie des complexes auxquels nous allons nous intéresser.

Il est donc courant, lorsqu'une vibration intramoléculaire est excitée, que l'énergie interne du complexe soit supérieure, voire largement supérieure, à l'énergie nécessaire pour le casser. On est alors en droit de s'étonner sur le fait que des spectres infrarouges de vibrations intramoléculaires soient observés avec des structures rotationnelles résolues et que le complexe ne se casse pas instantanément dès lors que la vibration est excitée. En fait, l'existence de spectres de vibrations intramoléculaires dans les complexes est due au fait que le transfert d'énergie vibrationnelle entre les modes intramoléculaires et les modes intermoléculaires demande un certain temps qui dépend de l'efficacité du couplage entre ces modes.

Si l'énergie accumulée dans un état vibrationnel intramoléculaire est redistribuée vers des états excités des modes de vibrations intermoléculaires, vu la grande différence des forces d'oscillateurs entre les deux modes, l'état de vibration intermoléculaire ainsi peuplé sera en général très au-dessus de la limite de dissociation du complexe et le complexe cassera. C'est le phénomène de prédissociation. Il se manifeste par un raccourcissement de la durée de vie de l'état intramoléculaire excité et sa signature spectroscopique sera un élargissement significatif des raies d'absorption dans le complexe par rapport aux raies de la même vibration excitée dans la molécule isolée. La relation entre la largeur à mi-hauteur $\Delta\nu$ d'une raie de profil Lorentzien et la durée de vie τ de l'état excité est donnée par :

$$\tau = \frac{1}{2\pi\Delta\nu} \quad (1.14)$$

Cette durée de vie étant directement liée à l'efficacité du couplage entre le mode intermoléculaire conduisant à la dissociation et le mode intramoléculaire initialement excité, on peut donc avoir une signature spectroscopique de ce couplage en étudiant les profils de raies. Plus les raies seront larges, plus un éventuel couplage conduisant à la prédissociation sera efficace. Il faut néanmoins se munir de la plus grande prudence et ne pas tirer des conclusions hâtives sur des largeurs de raies semblant augmenter dans le complexe par rapport aux raies dans le monomère. Plusieurs raisons peuvent élargir les raies sans que la prédissociation n'ait à être mise en cause. Dans un premier temps, les complexes formés de molécules polyatomiques voient en général

leur densité de niveaux rotationnels grandement augmenter par rapport aux monomères. Il peut donc arriver que cette densité soit telle que la structure rotationnelle d'une vibration ne soit pas complètement résolue et que des absorptions soient larges à cause de la présence de plusieurs raies voisines dont l'espacement serait en dessous de la résolution du dispositif expérimental. Il se peut aussi que l'effet Doppler ou que la puissance du laser employé pour interagir avec les complexes conduisent à un élargissement des raies observées n'ayant rien à voir avec l'élargissement par prédissociation. La largeur $\Delta\nu$ de l'équation 1.14 est ce que l'on appelle la largeur homogène de la raie que l'on ne peut pas toujours mesurer. Appliquer l'équation 1.14 à des largeurs sans vérifier qu'il s'agit bien de la largeur homogène ne peut conduire qu'à une limite inférieure de τ .

Comme dans les molécules polyatomiques, les mécanismes de redistribution d'énergie vibrationnelle peuvent être très compliqués et indirects dans les complexes. Les processus conduisant à la prédissociation sont donc souvent difficiles à déterminer univoquement. Il n'y a pas non plus de généralisation possible des états dans lesquels vont se retrouver les fragments à la suite d'une prédissociation. En résumé, les voies d'entrée et de sortie d'un mécanisme de prédissociation sont difficilement définissables à partir de mesures de largeurs de raies seules.

1.4 Méthodes de chimie théorique

Comme il vient d'être évoqué au sujet de la prédissociation, une observation expérimentale n'est pas toujours suffisante pour avoir une information complète sur un processus. D'autre part, les mesures expérimentales sont soumises aux limites technologiques du moment d'une part mais aussi à l'impossibilité d'accéder à certaines informations pour des raisons fondamentales (vibrations non-actives, instabilités d'espèces, espèces nocives pour le matériel ...). Il est donc parfois nécessaire d'avoir recours à des calculs théoriques pour accéder à des compléments ou suppléments d'information. Dans les études qui seront présentées plus loin, les résultats de calculs de chimie théorique ont été d'une grande aide pour appuyer les observations expérimentales et avoir une vision plus globale des systèmes étudiés.

En collaboration avec Valérie Brenner et Philippe Millié (CEA-Saclay), nous avons utilisé deux méthodes de chimie théorique : les calculs *ab initio* de chimie quantique et des calculs basés sur une méthode globale de recherche de

minima de l'hypersurface de potentiel intermoléculaire et une modélisation des forces intermoléculaires.

Nous allons dans un premier temps présenter les calculs *ab initio* qui ont été le plus largement utilisés dans ce travail puis la méthode d'exploration globale.

1.4.1 Calculs *ab initio*

Il n'est pas ici question de présenter en détail la théorie des calculs *ab initio*. Il s'agit simplement de préciser quelques points importants afin que les non-spécialistes puissent mieux appréhender les résultats obtenus dans les calculs *ab initio* que nous avons effectués et pour que la signification des notations aussi nombreuses qu'obscurées pour les néophytes soit éclaircie. Il existe un grand nombre de monographies consacrées à la chimie quantique. On peut par exemple citer l'ouvrage de Rivail [47] qui permet une bonne introduction aux différentes méthodes et subtilités de ces calculs.

Niveaux de théorie

Les différentes méthodes de calculs variationnels de la chimie quantique sont toutes basées sur le même principe :

- On choisit une forme de la fonction d'onde moléculaire à N électrons Ψ en y introduisant des paramètres λ_i .
- L'énergie $E(\lambda_i)$ du système décrit par $\Psi(\lambda_i)$ est :

$$E(\lambda_i) = \frac{\langle \Psi^*(\lambda_i) | H | \Psi(\lambda_i) \rangle}{\langle \Psi^*(\lambda_i) | \Psi(\lambda_i) \rangle} \quad (1.15)$$

- On cherche à déterminer les paramètres λ_i de telle sorte que :

$$\frac{\partial E(\lambda_i)}{\partial \lambda_i} = 0 \quad (1.16)$$

conformément au théorème variationnel.

Il faut garder en tête que la seule observable d'un système qui réponde au principe variationnel est l'énergie totale du système dans son état fondamental. Ainsi, si on augmente le nombre de paramètres λ_i , la fonction d'onde approchée sera forcément plus proche de la fonction d'onde exacte et l'énergie calculée sera plus près de l'énergie exacte. En revanche, il est possible que d'autres observables calculées à partir de cette nouvelle fonction d'onde soient en moins bon accord avec la valeur exacte.

Le calcul de l'énergie peut se faire suivant plusieurs méthodes. Nous nous

limiterons à citer ici celles qui seront utilisées plus loin.

La méthode Hartree-Fock est la théorie de base de toutes les méthodes qui suivront (méthodes Post Hartree-Fock). Dans cette méthode, la fonction d'onde choisie est un déterminant de Slater écrit sous la forme de produits antisymétriques de fonctions monoélectroniques (ou encore spin-orbitales). Pour un système à N électrons, Ψ s'écrit :

$$\Psi = |\phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_N(N)| \quad (1.17)$$

et les orbitales ϕ_i jouent le rôle des paramètres λ_i .

Si maintenant on fait l'approximation de Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (CLOA ou LCAO pour le sigle anglo-saxon), on développe les ϕ_i sur une base d'orbitales atomiques (OA) choisie :

$$\phi_i = \sum_k C_{ki} \Phi_k \quad (1.18)$$

où les fonctions Φ_k sont des orbitales atomiques. Les paramètres variationnels deviennent alors les coefficients C_{kl} .

La méthode Hartree-Fock se place dans l'approximation du champ moyen où chaque électron du système est dans un champs moyen créé par les autres électrons. Les mouvements des électrons de spins contraires ne sont donc pas corrélés. Cette méthode est notée HF (pour Hartree-Fock) ou SCF (pour Self Consistent Field).

Toutes les méthodes dites "Post Hartree-Fock" cherchent donc à traiter la corrélation des électrons. Etant donné que cette corrélation est la cause de l'interaction de dispersion qui est présente dans toute interaction intermoléculaire, il est nécessaire d'en tenir compte dans les calculs cherchant à décrire les complexes moléculaires.

La méthode Moller-Plesset (MP) traite la corrélation comme une perturbation. L'ordre auquel est poussé le traitement perturbatif est indiqué par le chiffre qui termine le sigle : MP2 indique un traitement perturbatif à l'ordre 2, MP4 à l'ordre 4. La méthode que nous avons utilisée pour nos calculs est celle dite des Coupled Clusters (CC). La corrélation est prise en compte en appliquant à la fonction d'onde Hartree-Fock ψ_{HF} un opérateur d'excitation sous forme exponentielle pour obtenir la fonction d'onde ψ_{CC} :

$$\psi_{CC} = e^T \times \psi_{HF} \quad (1.19)$$

où T est l'opérateur d'excitation :

$$T = T_1 + T_2 + T_3 \dots \quad (1.20)$$

T_1 correspond à une monoexcitation, c'est-à-dire qu'un électron occupant initialement une orbitale moléculaire (OM) est excité vers une OM "virtuelle". T_2 correspond à une diexcitation (deux électrons changent d'OM), T_3 une triexcitation... Il faut préciser que les "excitations" dont on parle ici, n'ont rien avoir avec une excitation vers un état excité du système, il s'agit seulement de remplacer une OM par une autre pour décrire le système électronique. Les calculs que nous avons faits ont utilisé la méthode CCSD(T). C'est à dire que les excitations simples (S) et doubles (D) ont été entièrement prises en compte et que les triples (T entre parenthèses) sont considérées par un traitement perturbatif.

L'intérêt de la méthode des Coupled Clusters est qu'elle est "size consistante". C'est-à-dire que l'énergie d'un système composé de deux molécules situées à l'infini l'une de l'autre (sans interaction) est égale à la somme des énergies des deux molécules seules. Ce n'est pas le cas de la méthode classique d'interaction de configuration (IC) tronquée notamment aux mono- et diexcitations. On comprend facilement qu'une méthode qui n'est pas "size consistante" ne peut pas s'appliquer aux complexes moléculaires. Une fois la fonction d'onde obtenue, on peut calculer différentes propriétés du système autres que son énergie. Celles que nous avons utilisées ici sont les suivantes :

- La structure d'équilibre du système : c'est une optimisation locale des différentes paramètres géométriques à partir d'une structure de départ. C'est-à-dire que la structure donnée par le calcul sera celle du minimum de l'énergie potentielle le plus proche de la structure de départ.
- Les fréquences de vibration : les fréquences sont calculées dans l'approximation harmonique de façon standard. Il faut donc se méfier d'une comparaison directe avec les fréquences expérimentales, notamment pour les modes de vibration faisant intervenir des atomes légers.
- Les moments multipôlares du système.
- L'énergie de liaison des complexes demande un soin particulier. Sa détermination est présentée plus bas.

Le niveau de théorie d'un calcul *ab initio* est indiqué par le choix de la méthode utilisée et par la base d'OA choisie. La convention est de le noter de la façon suivante : méthode/base. Par exemple, le calcul SCF/6-31G* est effectué avec la méthode Hartree-Fock et en utilisant la base standard 6-31G*. La notation de la base permet de savoir quelles OA ont été choisies pour chaque atome du système. Il arrive que la géométrie du système soit calculée à un certain niveau puis que d'autres propriétés soit calculées à cette géomé-

trie mais à un autre niveau (généralement plus sophistiqué). Ces calculs sont notés de la façon suivante : niveau du calcul des propriétés//niveau de l'optimisation. Par exemple MP2/6-311G**//SCF/6-31G* désigne un calcul où la géométrie a été optimisée au niveau SCF/6-31G* et où les autres propriétés (énergie de liaison, moment multipôlares ...) ont été calculées au niveau MP2/6-311G**.

Calcul de l'énergie de liaison - L'erreur de superposition de base

L'énergie de liaison E d'un complexe AB formé de deux molécules A et B se calcule de la façon suivante :

$$E = E_{AB} - (E_A + E_B) \quad (1.21)$$

où E_{AB} est l'énergie totale du complexe, E_A est l'énergie totale du monomère A et E_B est l'énergie totale du monomère B ; toutes ces énergies étant calculées à la géométrie d'équilibre optimisée. L'utilisation des énergies calculées *ab initio* pour déterminer l'énergie de liaison du complexe avec la formule 1.21 serait correcte si on travaillait avec des bases infinies d'OA. Comme ce n'est malheureusement pas le cas, l'énergie ainsi calculée est entachée de l'erreur de superposition de base (BSSE pour Basis Set Superposition Error). Cette erreur est due au fait que dans le calcul du complexe, chaque monomère va utiliser la base de l'autre pour améliorer sa description. Cette erreur est à prendre en compte étant donné qu'elle peut être du même ordre de grandeur que l'énergie de liaison des complexes. Pour la corriger nous avons utilisé la procédure de Boys et Bernardi [48] où l'erreur de superposition de base est obtenue de la façon suivante :

$$BSSE = (E_A^A - E_A^C) + (E_B^B - E_B^C) \quad (1.22)$$

où E_A^A (resp. E_B^B) est l'énergie du monomère A (resp. B) calculée avec la base d'OA du monomère A (resp. B) dans la géométrie de A (resp. B) dans le complexe et E_A^C (resp. E_B^C) est l'énergie du monomère A (resp. B) calculée avec la base d'OA du complexe dans la géométrie de A (resp. B) dans le complexe. La valeur corrigée de l'énergie de liaison du complexe E' est alors :

$$E' = E_{AB} - (E_A + E_B) + BSSE = E + BSSE \quad (1.23)$$

La BSSE a un effet sur la valeur de l'énergie de liaison du complexe mais aussi sur la surface de potentiel toute entière. En effet, on comprend que l'influence de la base d'OA d'un monomère sur l'autre est d'autant plus

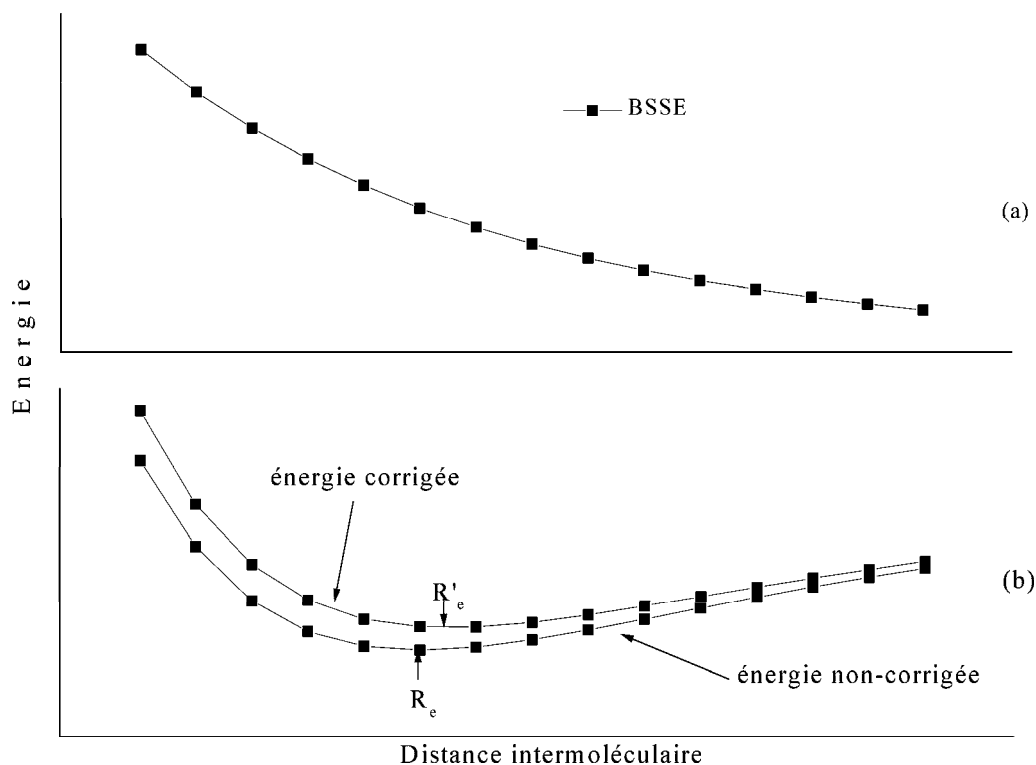


FIG. 1.7 – (a) Variation de la BSSE en fonction de la distance intermoléculaire et (b) influence de cette variation sur la courbe de potentiel intermoléculaire. Sur la courbe corrigée, on remarque d’une part que le puits est moins profond et d’autre part que la distance intermoléculaire d’équilibre est plus longue et que la forme du puits est différente.

grande que les monomères sont proches. La figure 1.7 illustre cette variation ainsi que son influence sur la courbe d’énergie potentielle d’un complexe le long de la coordonnée de distance intermoléculaire. On voit que l’influence de la BSSE est de diminuer la profondeur du puits mais aussi d’allonger la distance intermoléculaire d’équilibre et la forme du puits. Sa prise en compte aura donc des conséquences dans les calculs de toutes les autres propriétés du système.

1.4.2 Potentiels intermoléculaires modèles et recherche globale de minima

Ce type d’approche théorique a été développée par Claverie [49] puis par V. Brenner et P. Millié [50, 51]. Les méthodes employées sont décrites dans la thèse de Valérie Brenner [52] et ont été largement utilisées pour l’étude de complexes de van der Waals de grosses molécules [53, 54].

Modélisation de l'interaction intermoléculaire

Les différentes interactions participant à la liaison ont été citées précédemment, nous allons ici rapidement exposer leur modélisation dans le cas d'un complexe formé de deux molécules A et B. Les géométries des molécules sont fixées aux géométries d'équilibre des monomères et la molécule B est repérée par rapport à A par 6 degrés de liberté : 3 coordonnées de translation et 3 de rotation (les angles d'Euler).

- L'interaction électrostatique est calculée comme une somme d'interaction multipôles-multipôles. Comme les distances d'approche sont du même ordre que la taille des molécules, la description de la densité électronique des molécules en termes d'une charge, d'un dipôle, d'un quadrupôle n'est plus valide pour rendre compte de l'interaction qui est due à la répartition de charges locales. Il faut donc distribuer l'information sur plusieurs points de la molécule. Pour cela, à partir des fonctions d'onde calculées *ab initio* pour chacune des deux molécules isolées, on traduit les densités électroniques en une distribution multipolaire (limitée au quadrupôle dans les cas que nous avons étudiés) multicentrique. C'est-à-dire qu'on génère une représentation simplifiée des densités de charges exprimées en termes de charges, dipôles et quadrupôles localisés sur les atomes et les centres de liaisons.
- La polarisation est considérée comme la somme des énergies de polarisation de chaque molécule due aux champs créés par la distribution multipolaire de l'autre molécule. Les polarisabilités sont obtenues à partir des polarisations de liaisons issues de résultats expérimentaux et on les décompose en termes atomiques et de liaisons.
- La dispersion est évaluée par une somme de contributions atome-atome : $E^{disp} = -C_6/r^6 - C_8/r^8 - C_{10}/r^{10} - \dots$. On arrête le développement au terme C_{10}/r^{10} . Les coefficients C_i sont les coefficients de dispersion.
- Le terme de répulsion est aussi représenté par une somme d'interactions atome-atome où sont prises en compte la variation de la population électronique de l'atome dans la molécule et son influence sur le rayon de van der Waals.

Méthode globale de recherche des minima de l'hypersurface de potentiel intermoléculaire

La méthode globale de recherche des minima est constituée de trois étapes successives :

- Dans un premier temps, on effectue une exploration globale de la surface de potentiel par une méthode de recuit simulé [55, 56] adaptée. A l'issue du recuit, on obtient un certain ensemble de configurations représentatif des bassins d'attraction de la surface de potentiel intermoléculaire.
- Ces configurations sont triées afin de regrouper toutes les configurations d'un même bassin dans une seule classe.
- Un représentant de chaque classe est alors utilisé pour effectuer une optimisation locale (de type quasi-newton [56]) afin d'obtenir la structure d'équilibre. On s'assure que cette structure correspond bien à un minimum de la surface en calculant la matrice des dérivées secondes de l'énergie appelée aussi "hessien".

Nous allons maintenant détailler le principe de la méthode du recuit simulé utilisée pour effectuer l'exploration de la surface d'énergie potentielle intermoléculaire.

- On fixe une température de départ T_1 .
- On génère un ensemble de configurations aléatoires du complexe pour lesquelles on calcule l'énergie d'interaction suivant la méthode présentée plus haut. La première configuration est choisie au hasard et la i^{eme} configuration est obtenue à partir de la $(i-1)^{eme}$ configuration (la configuration "parente") en tirant au hasard dans un intervalle donné (un intervalle pour les angles, un intervalle pour les distances) les pas que l'on va effectuer sur chaque degré de liberté pour modifier la configuration. On associe alors au passage de la configuration $i-1$ à la configuration i une probabilité p régie par une loi de Boltzmann à la température T_1 . La probabilité p_i associée à la configuration i d'énergie d'interaction E_i s'écrit :

$$p_i = e^{-\frac{E_i - E_{i-1}}{kT_1}} \quad (1.24)$$

Si $p_i > 1$, la configuration i est plus stable que la précédente, elle est systématiquement retenue dans l'ensemble des configurations. En revanche les configurations conduisant à une perte d'énergie d'interaction par rapport à la configuration "parente" ne sont gardées que si la probabilité de l'accepter est supérieure à un nombre compris entre 0 et 1 tiré aléatoirement.

- Une fois que 200 configurations ont été acceptées. On calcule l'énergie moyenne de l'ensemble et on recommence la même procédure à partir de la dernière configuration retenue. Des 200 configurations acceptées,

seules les 10 configurations de plus basse énergie seront conservées dans le résultat du recuit.

Le processus est répété jusqu'à ce que l'énergie moyenne de toutes les configurations retenues soit stabilisée (thermalisation). Cela nous garanti que toute la surface de potentielle a été explorée avec la température T_1 . On recommence alors une exploration en se fixant une température T_2 plus basse.

D'après l'équation 1.24 on voit que plus la température est grande plus on acceptera les configurations de haute énergie. Cela permet de franchir les barrières de potentiels et de ne pas se cantonner à explorer le puits le plus proche de la configuration de départ. Plus on diminue la température, plus on explore les régions de basse énergie et plus les passages d'un puits à un autre diminue. Comme à chaque palier de température, on s'assure que toute la surface est explorée, on détermine ainsi tous les bassins d'attraction de la surface. Cela permet d'obtenir tous les isomères des complexes que l'on étudie. Dans le cas des complexes que l'on a étudiés, il n'y avait qu'un seul puits. En revanche, il est très fréquent que d'autres complexes aient un grand nombre d'isomères et cette méthode présente alors un puissant avantage pour la détermination des structures des isomères.

- Il existe plusieurs critères d'arrêt du recuit mais celui qui intervient le plus souvent est basé sur la taille des intervalles dans lesquels les degrés de liberté du système peuvent varier pour modifier les configurations. Si pour un ensemble de 200 configurations acceptées on refuse beaucoup plus de configurations correspondant à une perte d'énergie d'interaction que l'on en accepte, on diminue la taille des intervalles. Lorsque les tailles de ces intervalles deviennent trop petites, on arrête le recuit.

Chapitre 2

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

En spectroscopie, deux problèmes récurrents se posent à l'expérimentateur. Le premier est de produire les espèces à étudier en concentrations suffisantes et stables. Le second est d'obtenir un spectre dont il est possible de tirer les informations attendues.

L'étude par spectroscopie infrarouge des complexes moléculaires ne déroge pas la règle. En effet, ces systèmes sont difficiles à produire en quantité et leurs constantes rotationnelles étant assez faibles, les structures rotationnelles des spectres sont très denses et leur analyse est donc ardue.

Pour parer à ces difficultés il faut donc d'une part produire les complexes en quantités suffisantes et à des températures rotationnelles assez faibles pour simplifier les spectres et d'autre part avoir un appareillage possédant une grande sensibilité et permettant d'atteindre une haute résolution.

Le dispositif que nous avons utilisé répond à toutes ces exigences. Il peut être décomposé en trois modules :

- Un jet moléculaire supersonique pulsé à fente forme efficacement les complexes à des températures rotationnelles assez basses (typiquement de l'ordre de 10 K) pour simplifier les structures rotationnelles des spectres infrarouges.
- La combinaison d'un monochromateur à réseau et d'une diode laser permet d'obtenir une source infrarouge monochromatique accordable appropriée à l'observation de spectre d'absorption à haute résolution (inférieure à $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$).
- L'utilisation d'un système de détection synchrone rend la sensibilité du dispositif performante pour observer des absorptions très faibles.

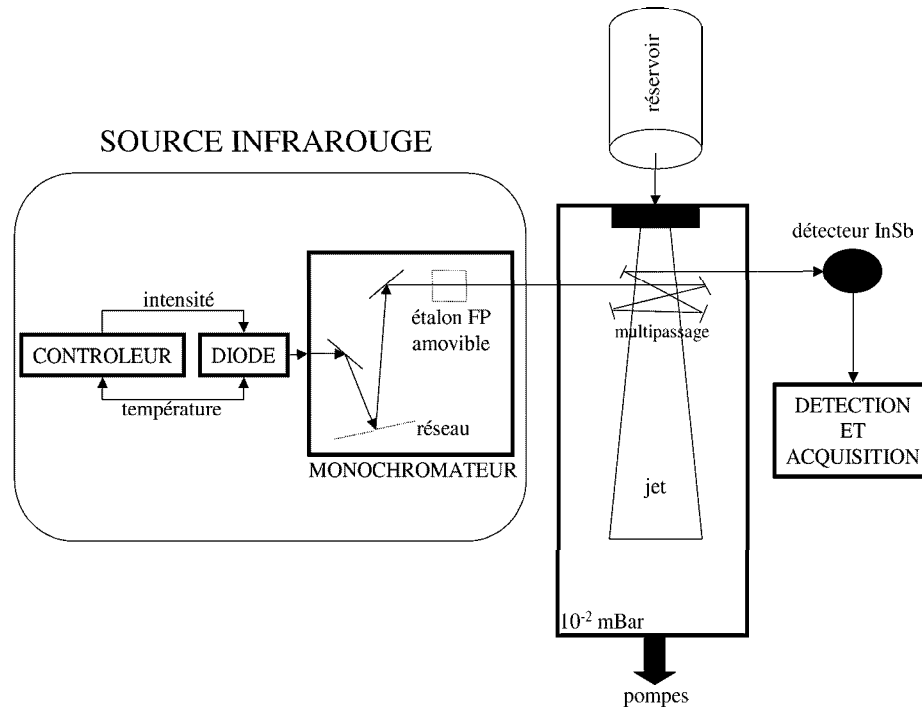


FIG. 2.1 – *Représentation schématique des trois modules qui composent le dispositif expérimental.*

La figure 2.1 représente les trois modules qui composent le dispositif expérimental.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les propriétés générales de ces trois modules avant d'expliquer leur mise en oeuvre dans notre dispositif expérimental.

2.1 Le jet à fente

L'utilisation des jets moléculaires supersoniques a permis de grands progrès dans l'étude des systèmes faiblement liés. Jusque là, ces systèmes étaient formés dans des cuves qui exigeaient d'utiliser des pressions assez grandes pour que la concentration des complexes soit satisfaisante mais ces pressions induisaient l'élargissement des raies par collision. D'autre part, même si ces cuves peuvent être refroidies, les températures accessibles sont limitées par les tensions de vapeur des gaz utilisés et il est rare de pouvoir descendre en dessous d'une centaine de Kelvin. A ces températures, les spectres sont encore très congestionnés et difficiles à étudier. De surcroît, l'agitation thermique est telle que l'effet Doppler est une source supplémentaire de l'élargissement des raies.

Les jets moléculaires ont permis de s'affranchir de ces problèmes. Ils permettent de former efficacement des systèmes faiblement liés comme ceux qui nous intéressent, de les observer sans collisions avec l'environnement et de plus d'abaisser leur température rotationnelle et vibrationnelle. Ces avantages des jets moléculaires les ont imposés comme des sources de choix pour l'étude des complexes moléculaires aussi bien que pour des études spectroscopiques de molécules isolées à fortes densités de niveaux comme nous le présenterons plus tard avec l'étude du diméthyléther.

Dans cette section, nous allons présenter les principes de fonctionnement de ces sources dans le cas général puis les avantages des jets à fente pour le type d'expériences que nous avons menées.

2.1.1 Principe de fonctionnement d'un jet supersonique.

De par leur importance toujours croissante dans le domaine de la physique moléculaire expérimentale, les jets moléculaires ont fait l'objet de nombreuses études [57]. Nous nous limiterons donc ici à rappeler très brièvement leurs propriétés essentielles pour l'étude des complexes moléculaires par spectroscopie infrarouge.

Le jet idéal

Pour décrire le refroidissement du jet, on peut se placer dans le cas du jet idéal. Pour ce faire, on pose les conditions suivantes :

- Le gaz est parfait.
- La détente est réversible et peut être traitée dans le cadre de la thermodynamique à l'équilibre.
- Le régime permanent est établi.
- Les différentes propriétés étudiées ne dépendent que de la coordonnée le long de l'axe de la détente.
- Il n'y a pas d'effet de viscosité à l'orifice de la tuyère.
- Il n'y a pas de condensation.

Ces conditions peuvent paraître trop contraignantes mais le but n'est pas de décrire ici fidèlement le fonctionnement du jet mais de comprendre les mécanismes mis en jeu.

On peut décomposer un jet en deux régions correspondant chacune à un phénomène physique différent.

- **La région de l'écoulement hydrodynamique** se caractérise par la présence de nombreuses collisions.

Quand un gaz contenu dans un réservoir à la pression P_0 se détend par un orifice de dimensions bien plus grandes que le libre parcours moyen λ_0 des molécules, il se produit, au voisinage de l'orifice, un nombre très important de collisions qui auront pour effet de réduire les distributions des vitesses dans les directions perpendiculaires de l'axe du jet. Ainsi, la détente va entraîner une uniformisation des vitesses des constituants du gaz dans une seule direction ainsi qu'une augmentation de la vitesse dans cette direction. Cela va avoir comme conséquence de convertir l'énergie interne des constituants en énergie de translation et donc d'abaisser les températures rotationnelles et vibrationnelles des particules formant le gaz. Cette baisse de température et l'augmentation de la vitesse moyenne le long de l'axe du jet va permettre d'atteindre des conditions *supersoniques*. On peut d'ailleurs préciser que la vitesse des molécules devient supersonique parce que la vitesse des molécules augmente mais aussi parce que la vitesse du son diminue avec la température. En effet, la vitesse du son v_s peut s'écrire en fonction de la température T de la façon suivante :

$$v_s = \sqrt{\gamma \frac{kT}{m}}. \quad (2.1)$$

Où γ est le rapport des capacités calorifiques à pression et volume constants et m est la masse moléculaire du milieu considéré.

Grâce aux conditions que nous avons posées, on peut considérer le système dans un état thermodynamique constant et appliquer les lois régissant les détentes isentropiques. On a alors :

$$\frac{T}{T_0} = \frac{P}{P_0}^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \frac{\rho}{\rho_0}^{\gamma-1} = [1 + \frac{\gamma-1}{2M^2}]^{-1}. \quad (2.2)$$

où T_0 , P_0 et ρ_0 sont la température, la pression et la densité du gaz dans le réservoir ; T , P et ρ sont les mêmes grandeurs définies localement après la détente en chaque point de l'axe du jet. Ces dernières sont fonction du *nombre de Mach* M qui est le rapport de la vitesse hydrodynamique du flux gazeux et de la vitesse du son. Puisque

$$M \propto \frac{f(z)}{D}. \quad (2.3)$$

où D est la dimension caractéristique de l'orifice (e.g. le diamètre pour un jet à trou), les grandeurs P , T et ρ ne dépendent que de la distance z

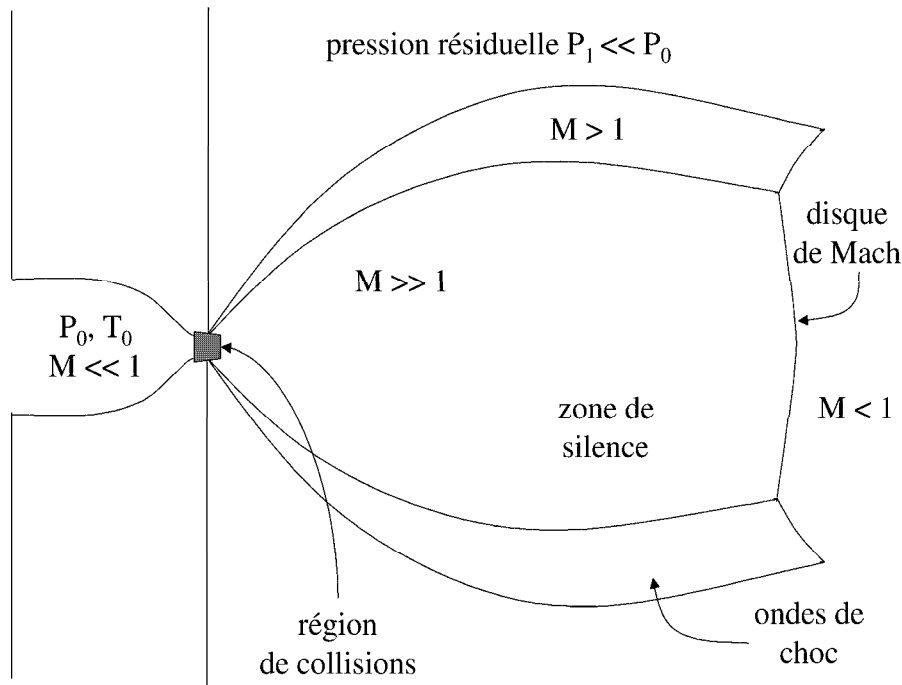


FIG. 2.2 – Schéma représentant les différentes régions d'un jet supersonique.

à l'orifice. Plus on s'éloigne de l'orifice du jet, plus P , T et ρ diminuent et les collisions se raréfient. On va entrer dans la deuxième région du jet.

- La région du régime moléculaire** est atteinte lorsque la durée entre deux collisions est très supérieure à la durée des phénomènes étudiés. Dans cette région, la densité continue à diminuer mais le nombre de Mach atteint une limite. Cette zone est appelée *zone de silence*. Comme la vitesse n'est pas infinie, cette zone est limitée par l'endroit où la pression d'impact du jet est égale à la pression résiduelle dans l'enceinte à vide. Cet endroit est le *disque de Mach*. Outre le fait qu'elle est sans collision, la zone de silence est protégée par des ondes de choc dues au contact des particules refroidies avec celles du gaz résiduel de l'enceinte à vide. Avec le disque de Mach, ces ondes de choc forment ce que l'on appelle la *bouteille de Mach*. Dans la figure 2.2 les différentes régions d'une détente supersonique sont schématiquement présentées.

Formation des complexes

Si on suppose à présent que le gaz n'est plus parfait mais contient des molécules en faibles concentrations, les conditions du jet idéal ne sont plus

remplies et on se retrouve dans le cas du *jet ensemencé*. Dans la zone de collisions, deux phénomènes ont maintenant lieu : le refroidissement des différents degrés de liberté des molécules et l'éventuelle formation de complexes. Comme la concentration est faible, on peut considérer que les lois régissant le régime hydrodynamique sont peu modifiées. Le gaz vecteur va donc se refroidir suivant le processus décrit dans le cas du jet idéal et se comporter comme un bain réfrigérant des molécules qui se déplacent à la même vitesse. Elles vont donc à leur tour convertir leur énergie interne en énergie cinétique.

A partir d'une certaine concentration, le phénomène de condensation qui conduit à la formation des complexes peut avoir lieu en même temps que le refroidissement dans une zone où les collisions à trois corps sont nombreuses. Les complexes formés dans cette zone resteront stables dans la zone de silence où ils seront étudiés.

Dans le cas de formation de complexes entre deux molécules A et B diluées dans un gaz vecteur R, deux processus peuvent mener au complexe AB :

- Le processus direct $A+B+R \rightarrow AB+R$.
- Le processus indirect $B+R+R \rightarrow BR+R$ puis $BR+A \rightarrow AB+R$.

Si l'énergie de liaison de BR est faible devant l'énergie interne d'une molécule, le processus direct sera dominant. Sinon ce sera le processus indirect qui dominera.

2.1.2 Pourquoi un jet pulsé à fente ?

Tout en exposant les raisons qui nous ont motivés pour le choix d'un jet pulsé à fente nous donnerons les détails techniques des composants de l'enceinte à vide.

Avant de répondre à la partie la plus intéressante de la question titre ("*Pourquoi un jet à fente ?*") nous allons d'abord répondre à la question : "*Pourquoi un jet pulsé ?*".

Premièrement, le fait que le jet ne débite pas continûment du gaz permet de pouvoir enregistrer simultanément l'intensité du laser lorsque la vanne du jet est ouverte et lorsqu'elle est fermée. Nous verrons plus loin l'utilité de cette propriété qui nous permet d'améliorer le rapport signal/bruit.

La deuxième raison de ce choix est essentiellement technique. Les dimensions de notre fente sont 4 cm sur 30 μm . En régime continu, le flux de gaz serait trop important et exigerait un système de pompage considérable alors qu'en cadencant l'ouverture de la fente à 4 Hz avec une durée d'ouverture de typiquement 15 ms, nous pouvons atteindre un vide dans l'enceinte à vide

de 5.10^{-3} mBar avec un système de pompage limité à une pompe primaire et deux pompes Roots. D'autre part, la période et la durée d'ouverture permettent d'être dans des conditions de jet stationnaire.

Répondons maintenant à la question : *"Pourquoi un jet à fente ?"*

Les caractéristiques des jets que nous venons de rappeler sont exprimées dans le cas général d'un jet à trou circulaire mais elles ne dépendent pas, du moins qualitativement, de la géométrie de l'orifice du jet et on peut donc considérer que les propriétés présentées plus haut restent valables pour notre jet à fente et que les équations en décrivent le fonctionnement si on considère un jet circulaire de même surface que notre fente en première approximation.

Nous allons maintenant exposer en quoi les jets à fente se différencient des jets à trou et les raisons qui nous ont motivés à choisir une telle source.

Les caractéristiques des jets à fentes ont été étudiées aussi bien du point de vue théorique [58, 59] que du point de vue expérimental [58, 59, 60].

Dans un jet à trou la densité du gaz varie en $\frac{1}{z^2}$ où z est la distance à l'orifice tandis que dans un jet à fente cette variation est en $\frac{1}{z}$. Ainsi la concentration des complexes diminue moins vite dans un jet à fente. Cette propriété nous sert à plusieurs titres dans notre dispositif. D'une part, le fait que la détente est plus lente augmente le nombre de collisions et favorise ainsi la formation des complexes. D'autre part, elle nous permet l'utilisation efficace d'un système de multipassage composé de quatre miroirs sphériques confocaux placés sous le jet comme indiqué sur la figure 2.3. Ce multipassage va faire passer plusieurs fois le faisceau laser à travers le jet et ainsi augmenter

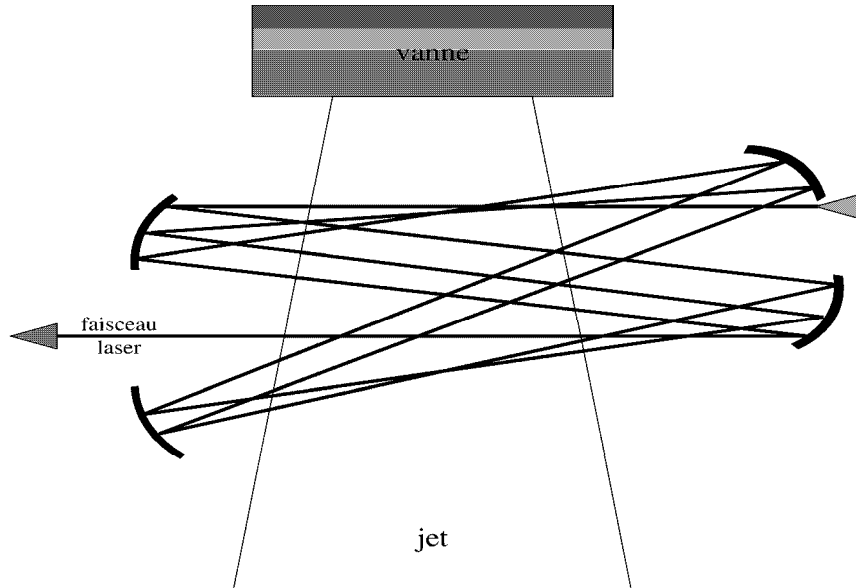


FIG. 2.3 – *Le système de multipassage.*

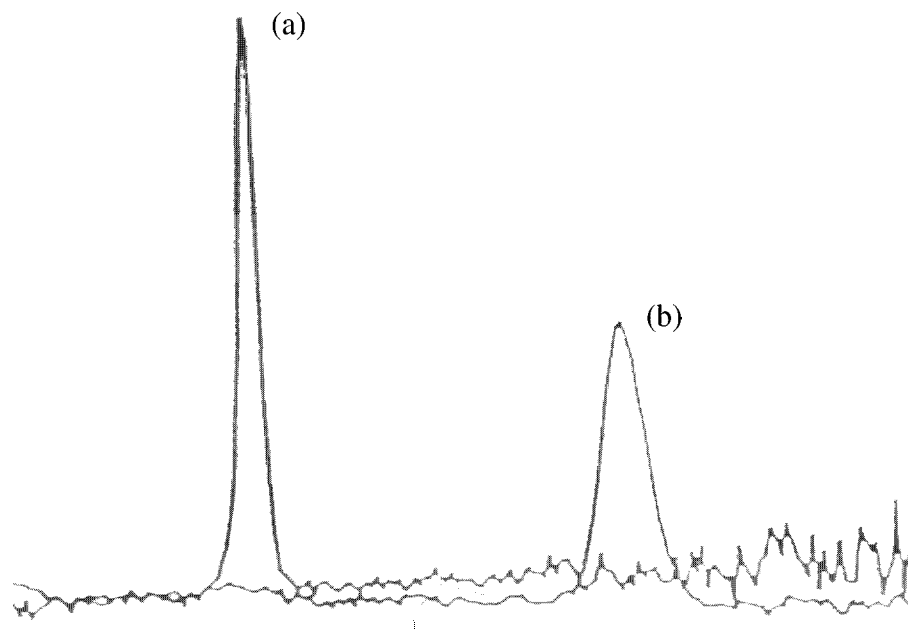


FIG. 2.4 – *Comparaison entre une même raie d'absorption de NH_3 observée avec (a) trois passages du faisceau sous le jet et (b) un seul passage. Les deux traces d'absorption ont été décalées en abscisse afin de rendre le graphe lisible.*

considérablement la longueur d'interaction entre les complexes et le jet. La longueur de la fente utilisée étant de 4 cm et le faisceau traversant le jet 11 fois, on atteint une longueur d'absorption de 44 cm ce qui est considérable par rapport aux longueurs accessibles par les jets à trou. Malheureusement, on ne peut dans notre cas augmenter davantage le nombre de passages à cause des pertes dans les miroirs qui deviendraient trop importantes. La figure 2.4 montre l'augmentation de l'intensité d'une absorption lorsque que le laser traverse trois fois le jet au lieu d'une seule fois. Enfin, la plus faible diminution de densité entraîne une réduction du refroidissement adiabatique. Au regard de ce qui est mentionné en introduction à ce chapitre, ce dernier point pourrait être considéré comme un inconvénient mais il n'en est rien. En effet, le refroidissement, bien que moindre que dans un jet à trou, reste assez efficace pour simplifier grandement le spectre et le rendre interprétable tout en permettant que des transitions avec des J relativement élevés soient observées de telle manière que les constantes spectroscopiques du système étudié puissent être déterminées avec assez de précision pour les utiliser pour extraire des informations aussi bien qualitatives que quantitatives sur les

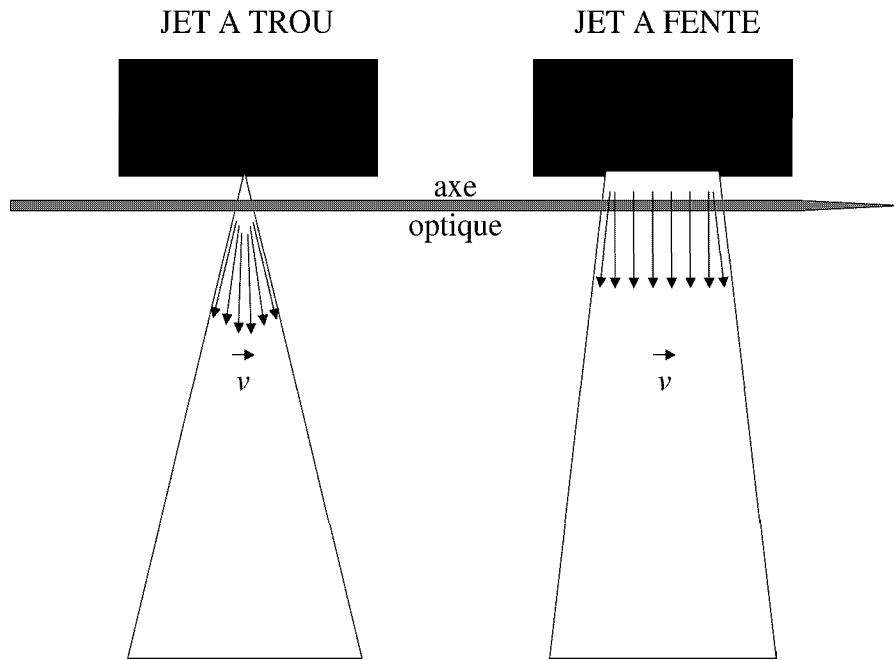


FIG. 2.5 – Comparaison des distributions des vitesses dans un jet à trou et dans un jet à fente.

phénomènes que l'on cherche à analyser.

La figure 2.5 compare les distributions de vitesse dans une expansion produite par un jet à fente et par un jet à trou. On remarque que la distribution est beaucoup plus uniforme dans un jet à fente et reste perpendiculaire à l'axe optique sur une beaucoup plus grande largeur. Cette caractéristique permet de s'affranchir d'une bonne partie de l'élargissement des raies d'absorption par effet Doppler ce qui est très important pour l'analyse des spectres infrarouges. La figure 2.6 montre une raie d'absorption de CO_2 enregistrée (a) dans un jet à fente, (b) dans un jet à trou et (c) dans une cuve. Cela permet d'apprécier l'influence du choix de la source des systèmes à étudier sur les largeurs observées des absorptions.

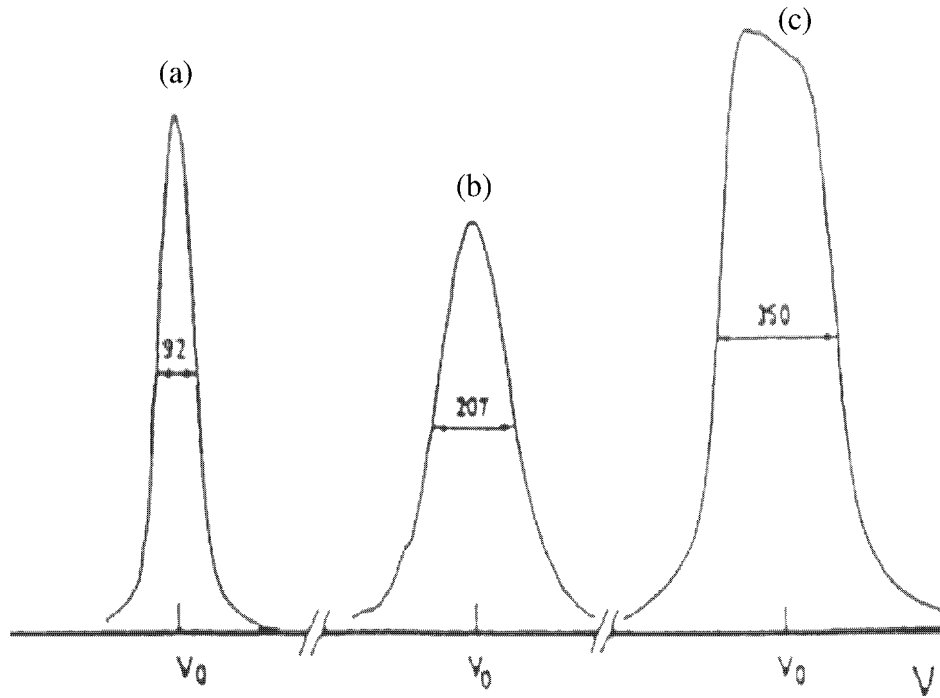


FIG. 2.6 – Raie d'absorption de CO_2 (a) dans un jet à fente, (b) dans un jet à trou, (c) dans une cuve ($P=50$ mTorr, température ambiante). Les largeurs à mi-hauteur sont indiquées en MHz.

2.2 La source infrarouge

La source du faisceau infrarouge utilisée dans le dispositif expérimental est composée d'une diode laser et d'un monochromateur à réseau.

2.2.1 La diode laser

Les diodes laser font partie de la famille des lasers à semi-conducteur. Dans ce type de source, l'émission stimulée provient de l'inversion de population entre la bande de valence et la bande de conduction du semi-conducteur [61]. Cette inversion s'applique à une jonction $p-n$ où des porteurs de charges minoritaires sont injectés dans les régions p et n en injectant un courant électrique dans la diode. La jonction $p-n$ possède des faces perpendiculaires clivées de façon à former des surfaces parallèles réfléchissantes créant ainsi une cavité diélectrique pour les radiations émises. La figure 2.7 représente la jonction $p-n$ d'un laser à diode.

L'écart entre les bandes de valence et de conduction du semi-conducteur (appelé le "gap" du semi-conducteur) dépend surtout du matériau utilisé et peut être varié en modifiant la température du semi-conducteur et l'inten-

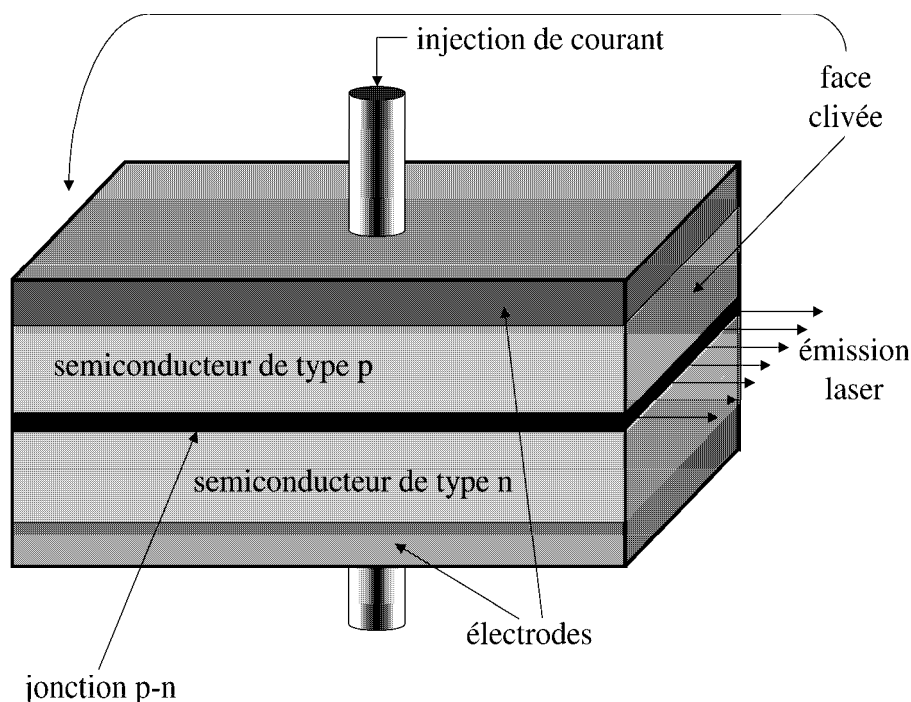


FIG. 2.7 – *Jonction p – n d'un laser à diode. Les contacts métalliques constituent les électrodes qui permettent d'appliquer le courant.*

sité du courant qui le traverse. En contrôlant ces deux grandeurs, on peut donc balayer la fréquence d'émission infrarouge. La figure 2.8 présente les fréquences d'émission d'une diode laser en faisant varier l'intensité à température constante.

On peut remarquer sur cette figure que le balayage n'est pas continu. Les zones situées entre deux régions de balayage continu sont appelées les "sauts de mode". En principe, ces lacunes peuvent être comblées en changeant la température mais il arrive que certaines fréquences ne soient jamais accessibles quelle que soit la température, on parle alors de "trou" de la diode. Le contrôle de la température de la diode étant plus délicat que celui de son intensité d'alimentation, le balayage en fréquence du laser est effectué à température fixe et en faisant varier l'intensité. On peut voir sur la figure 2.9 le balayage d'un mode de la diode sélectionné par le monochromateur lorsqu'une rampe d'intensité est appliquée à la diode.

Les diodes que nous avons utilisées sont des diodes Müttek dont le matériau actif est composé de (PbEu)Se et dont le domaine d'accordabilité en fréquence s'étend sur environ 100 cm^{-1} autour de leur fréquence d'émission centrale.

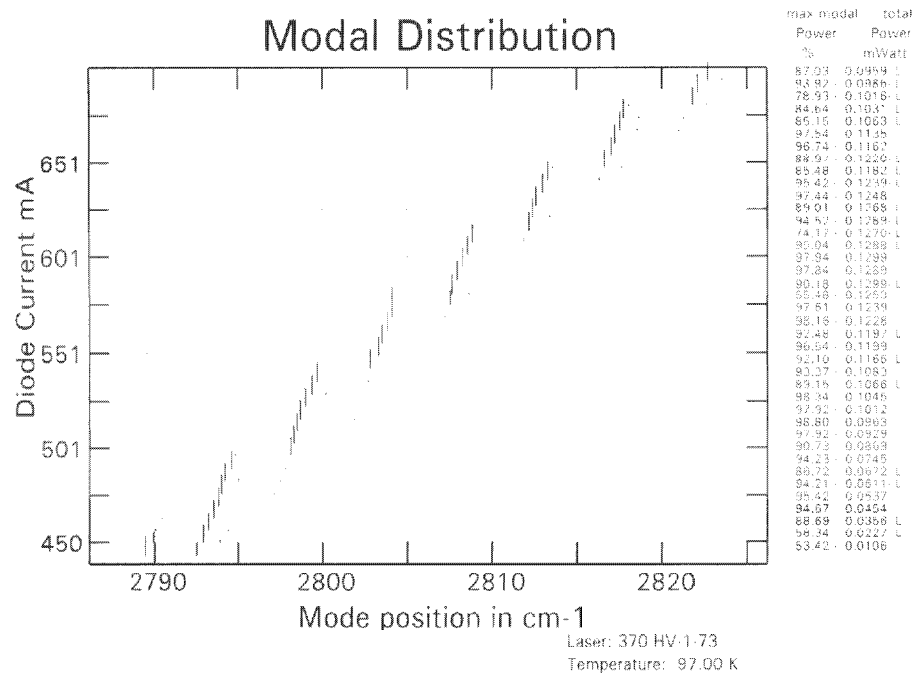


FIG. 2.8 – Fréquences d'émission d'une diode laser en fonction de l'intensité d'alimentation à température constante.

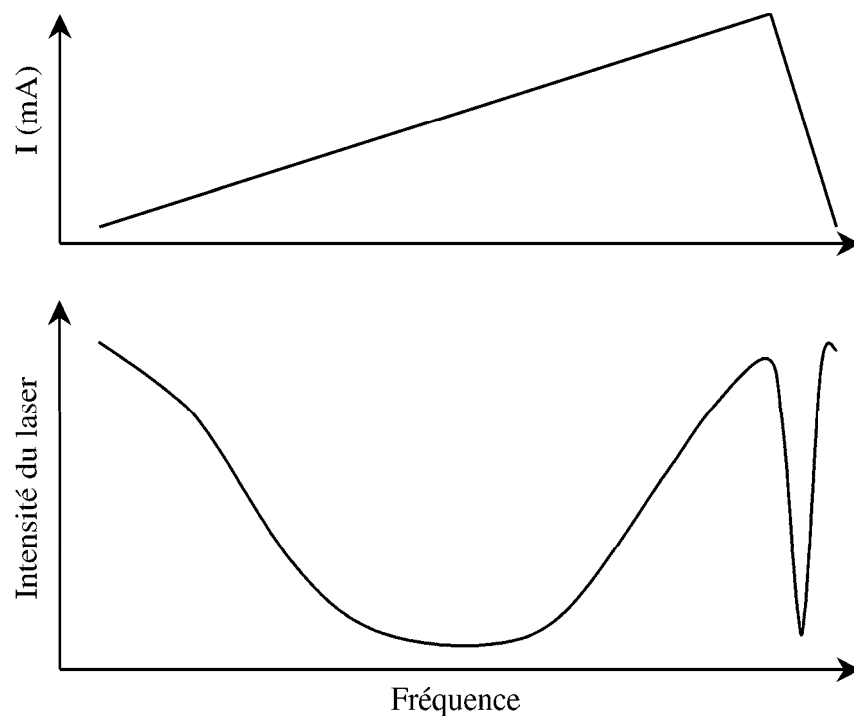


FIG. 2.9 – Accordabilité de la fréquence d'émission de la diode effectuée en faisant varier l'intensité d'alimentation à température constante.

2.2.2 L'optique de collimation et le monochromateur

Les faisceaux laser émis par une diode sont anamorphiques (ils ne présentent pas une symétrie de révolution) et divergents. Il sont de surcroît composés de plusieurs modes (transverse et longitudinaux) à des fréquences différentes pour un même ensemble des paramètres température-intensité. Pour corriger l'anamorphisme du faisceau une optique de collimation constituée d'un miroir parabolique et de deux miroirs plans rend le faisceau convergent et de forme plus régulière avant qu'il ne soit injecté dans un monochromateur à réseau. Le réseau est blazé à $5\text{ }\mu\text{m}$ et comporte 150 traits par mm. L'utilisation du monochromateur permet non seulement de sélectionner une fréquence précise parmi celles qui sont émises simultanément par la diode mais aussi de séparer les modes longitudinaux du faisceau. La séparation des modes longitudinaux est assez aisée grâce aux dimensions de la cavité active du laser (quelques centaines de microns de longueur). En revanche, les modes transverses sont très proches et il n'est pas toujours possible de les séparer avec le monochromateur. Il peut donc arriver que le signal issu du monochromateur soit encore multi-mode. Il serait possible de séparer ces modes transverses en utilisant un filtrage spatial du faisceau après l'avoir focalisé par une lentille de focale très courte mais cela induirait une grande perte dans l'intensité du faisceau. L'observation des franges de transmission d'un interféromètre de type Fabry-Perrot amovible que l'on peut placer sur le trajet du faisceau avant l'entrée dans le monochromateur permet de distinguer facilement si un signal est mono-mode ou multi-mode transverse. Si le signal est mono-mode, les franges seront d'intensité régulière et d'écartement constant (à la non-linéarité du balayage de la diode près). En revanche, si le signal est multi-mode, les franges auront des écartements erratiques et des intensités irrégulières. La spectroscopie nécessitant des faisceaux mono-modes, tout signal multi-mode est rejeté pour l'enregistrement de spectres. La recherche des signaux mono-modes de la diode et la calibration de ces modes est une grosse partie du travail expérimental sur le laser. La figure 2.10 montre les franges d'interférence d'un signal mono-mode et d'un signal multi-mode. On constate que le diagnostic sur l'aspect mono-mode ou multi-mode d'un signal est sans ambiguïté.

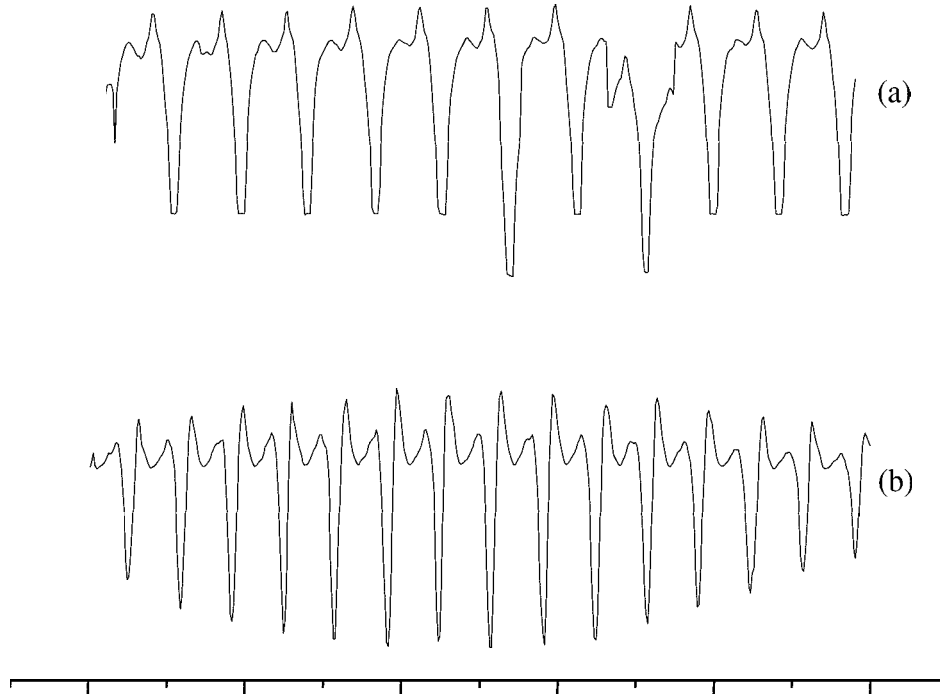


FIG. 2.10 – *Franges d'interférence de deux signaux laser issus du monochromateur. Ces franges permettent de remarquer que le signal (a) est multi-mode tandis que le signal (b) est mono-mode.*

2.3 La détection synchrone

A priori, un détecteur ne sait pas faire la différence entre un signal intéressant et les bruits de fond ou autres parasites extérieurs (parasites aériens, optiques, électriques...). Lorsque les signaux recherchés sont faibles, il n'est pas rare qu'ils soient noyés dans le bruit. C'est le cas pour les absorptions infrarouges des complexes qui sont généralement faibles à cause de la faible densité de complexes formés dans le jet. Afin de palier à cet inconvénient, nous avons opté pour un système de détection synchrone dont le but est de faire un tri efficace entre un signal modulé et le bruit.

Supposons à titre d'exemple que le signal que l'on veut observer soit $s_0(t)$ où s_0 est une fonction lentement variable avec le temps. Afin d'utiliser une détection synchrone, il faut le moduler à une certaine fréquence ω et le signal s'écrit alors :

$$s(t) = s_0(t) \times \cos(\omega t) \quad (2.4)$$

On peut considérer le bruit comme la somme d'une infinité de signaux périodiques dont les fréquences s'étalent de 0 à l'infini. Il peut ainsi être modélisé

par :

$$b(t) = \int_0^\infty b(\omega') \times \cos(\omega' t) d\omega' \quad (2.5)$$

Le détecteur qui reçoit sans distinction le signal et le bruit va délivrer à chaque instant une réponse proportionnelle à $s(t) + b(t)$. Pour en extraire l'information utile $s(t)$, la détection synchrone multiplie à chaque instant la réponse du détecteur par $\cos(\omega t)$. Cette fonction étant fournie à la détection synchrone par l'expérimentateur. Le résultat est ensuite moyenné sur un temps T à la fois grand devant la période de modulation $2\pi/\omega$ et petit devant la durée de variation de s_0 . La réponse de la détection synchrone est donc :

$$r(t) = \frac{1}{T} \int_{t-T}^t (s(t') + b(t')) \times \cos(\omega t') dt' \quad (2.6)$$

On peut calculer les contributions de s et de b à r . Cela donne :

- pour s

$$s_0(t) \times \left(\frac{1}{2} + \frac{\sin(2\omega t) - \sin[2\omega(t - T)]}{4\omega T} \right) \quad (2.7)$$

qui vaut environ $s_0(t)/2$ puisque $\omega T \gg 1$.

- pour b

$$b(\omega') \times \left(\frac{\sin[(\omega + \omega')t] - \sin[(\omega + \omega')(t - T)]}{2(\omega + \omega')T} + \frac{\sin[(\omega - \omega')t] - \sin[(\omega - \omega')(t - T)]}{2(\omega - \omega')T} \right) \quad (2.8)$$

comme $\omega T \gg 1$, le premier terme de la somme est toujours petit ; le second l'est aussi, sauf sur le petit intervalle spectral où $(\omega - \omega')T \approx 0$.

On voit donc que la détection synchrone permet d'éliminer pratiquement toutes les composantes spectrales éloignées de la pulsation ω du signal. Comme en général, le bruit possède un spectre très large, il se trouve en grande partie éliminé.

2.4 Le dispositif expérimental

Maintenant que les trois principaux modules de notre dispositif expérimental ont été introduits, il reste à présenter le dispositif dans son ensemble et en expliquer le fonctionnement et la mise en oeuvre.

Avant d'exposer le fonctionnement du jet et l'acquisition et le traitement des signaux, nous allons exposer les deux méthodes de détection qui ont été employées pour l'observation des spectres obtenus.

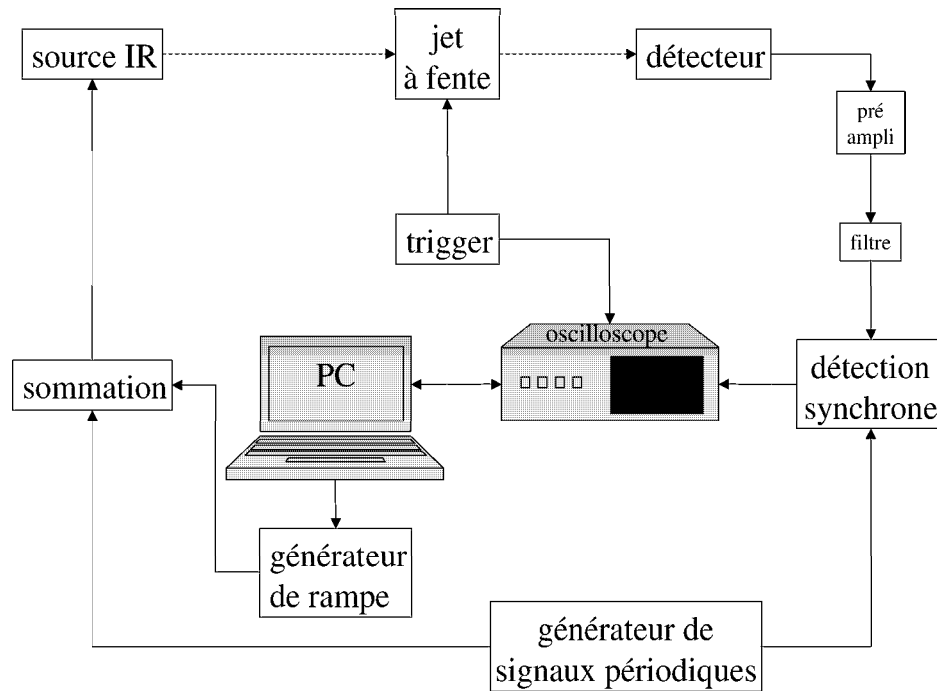


FIG. 2.11 – Montage du dispositif expérimental pour une détection utilisant l'amplificateur à détection synchrone.

2.4.1 Les méthodes de détection

Le dispositif peut fonctionner selon deux méthodes de détection qui diffèrent par le fait que le système de détection synchrone est utilisé ou non. Il s'ensuit des modifications sur le balayage de l'intensité d'alimentation de la diode ainsi que sur la chaîne d'acquisition. La méthode que nous avons largement employée est celle de la détection synchrone tandis que l'autre méthode - appelée méthode de balayage rapide - a été employée de façon plus épisodique. Nous allons donc commencer par présenter la méthode de détection synchrone puis celle du balayage rapide.

Méthode de détection synchrone

Si le principe général d'une détection synchrone a été décrit plus haut, nous allons ici présenter l'utilisation d'un tel système de détection dans le cas particulier de notre dispositif expérimental ainsi que les conséquences sur les réglages de son fonctionnement en pratique.

Le schéma du montage expérimental dans le cadre de l'utilisation de la détection synchrone est présenté sur la figure 2.11. L'utilisation de la détection synchrone demande que le signal de la diode soit modulé à une fréquence

connue. Pour ce faire, la rampe d'intensité d'alimentation de la diode est envoyée point par point vers la diode après avoir été sommée avec un signal périodique de fréquence ω connue et d'amplitude réglable. Ce même signal périodique est donné en référence à la détection synchrone qui ne va amplifier que les signaux portant la fréquence ω . La fréquence ω est choisie de façon à ce que les différents éléments qui devront y être sensibles - diode, détecteur, amplificateur à détection synchrone - puissent réagir à cette vitesse de variation. Cette condition n'est pas trop restrictive et on choisit des fréquences entre 8 et 12 kHz. En revanche, l'amplitude du signal de modulation est un point beaucoup plus important puisqu'il correspond à l'amplitude de la modulation de fréquence du signal laser qui doit être choisie en fonction de la largeur des absorptions que l'on cherche à mesurer. Ce point permet de bien comprendre notre utilisation de la détection synchrone.

Un amplificateur à détection synchrone peut fonctionner sous plusieurs régimes : régime f où la fréquence de référence est la fréquence du signal de modulation, régime $2f$ où la fréquence de référence est la moitié de la fréquence du signal de modulation, ou tout autre régime d'ordre supérieur. Suivant le régime, l'amplificateur va identifier comme signal à amplifier tout signal passant un certain nombre de fois par sa valeur moyenne pendant la période de référence (2 fois en régime f , 4 fois en régime $2f$, 6 fois en régime $3f$...). Chaque passage par cette valeur moyenne sera retenu comme un point d'échantillonnage du signal à traiter. Cela explique pourquoi le régime f attribue 2 points d'échantillonnages au signal tandis que le régime $2f$ en attribue quatre. Une fois ces points d'échantillonnage identifiés, l'amplificateur va calculer le taux de variation entre ces points. Comme le taux de variation d'une fonction entre deux points tend vers la dérivée première de la fonction lorsque les points sont proches, le régime f délivre un signal que l'on peut assimiler à la dérivée première du signal détecté. De la même manière, l'utilisation de quatre points d'échantillonnage en régime $2f$ conduit à l'enregistrement de la dérivée seconde du signal détecté.

En résumé, ce système revient à détecter les variations rapides du signal et à en extraire leur dérivée - première ou d'ordre supérieur par le biais d'un échantillonnage du signal en deux points (dérivée première), quatre points (dérivée seconde), ou plus (dérivée d'ordre supérieure). Si la variation du signal entre ces points est faible, la détection ne la "verra" pas. En revanche, plus elle sera grande, plus la détection sera efficace. La largeur spectrale correspondant à la plus grande variation d'intensité en cas d'absorption est celle qui sépare le pied de la raie de son maximum, c'est-à-dire la demi-largeur

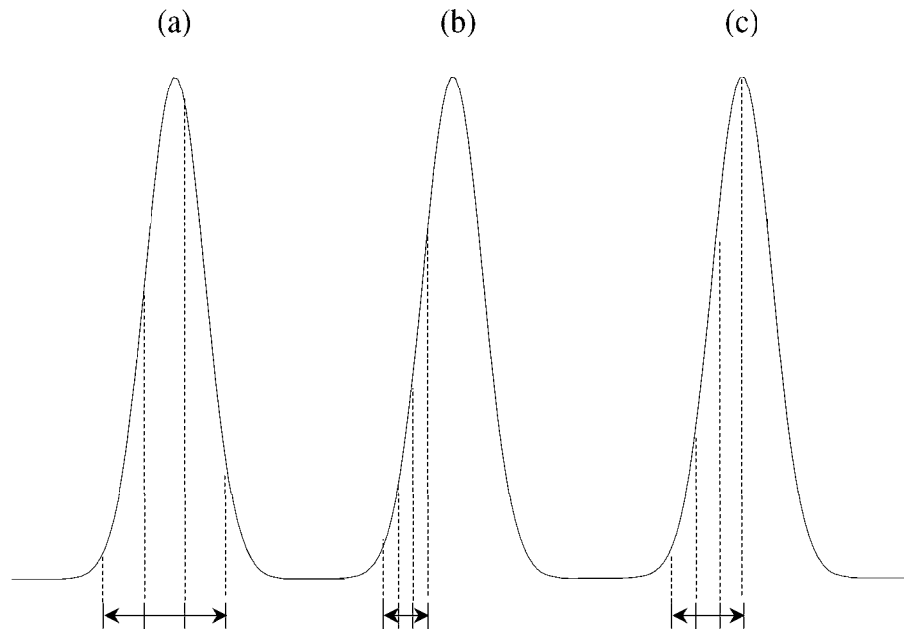


FIG. 2.12 – *Influence de l'amplitude de modulation sur la détection d'une absorption.*

de la raie et c'est ainsi que cette grandeur va gouverner le choix de l'amplitude de modulation. La figure 2.12 illustre les trois cas dans lesquels on peut se trouver selon que l'amplitude est (a) soit grande devant la demi-largeur des raies, (b) soit petite devant la demi-largeur des raies et enfin (c) en correspondance avec la demi-largeur des raies. Dans le cas (a), l'amplitude de modulation est plus grande que la largeur de la raie. La différence d'intensité du laser aux quatre points d'échantillonnage ne correspond pas à l'intensité de l'absorption. L'intensité de la raie ne sera donc pas amplifiée correctement et sa largeur apparente sera bien supérieure à la largeur de la raie puisque la zone spectrale occupée par l'absorption sera couverte par beaucoup plus de points du balayage. A contrario, dans le cas (b) où l'amplitude de modulation est trop faible, les points d'échantillonnage sont trop proches et leur intensité ne sera donc jamais très différente, cela aura pour conséquence que la réponse de la détection synchrone à une absorption sera une raie trop fine et peu intense. Le cas (c) montre la situation où l'amplitude de modulation correspond à la demi-largeur d'une raie. Ainsi l'écart entre les points d'échantillonnage est maximal. Cela permet de traduire correctement l'intensité de la raie et la largeur observée sera très proche de la largeur réelle de la raie. Dans la figure 2.13 on peut observer l'effet de l'amplitude de modulation sur

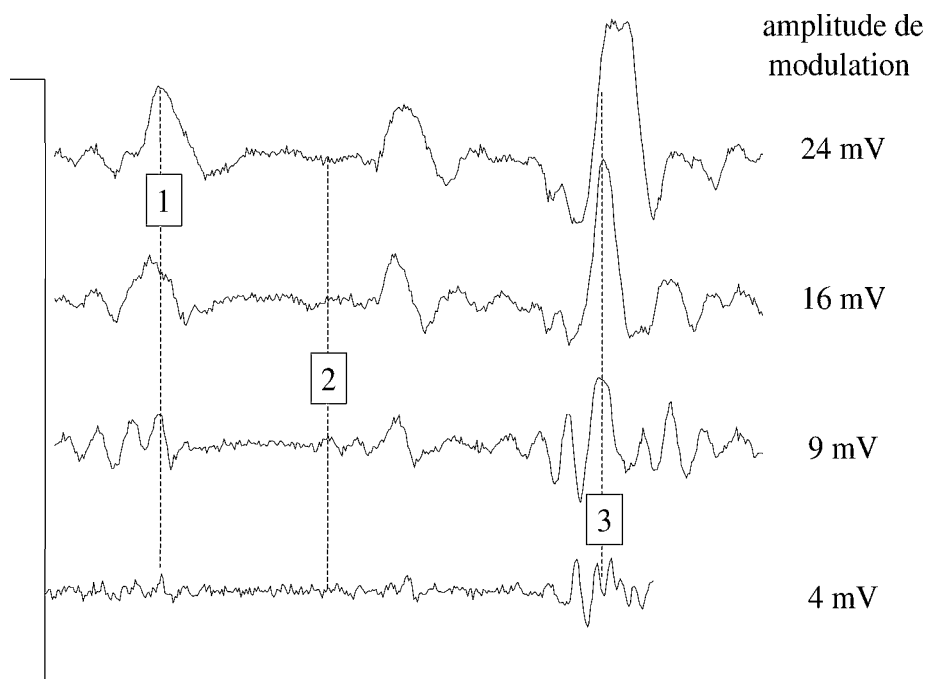


FIG. 2.13 – Influence de l'amplitude de modulation sur l'enregistrement d'absorptions du complexe C_2H_4-HCl . Les raies 1 et 3 semblent être uniques, très intenses et très larges pour les fortes amplitudes tandis qu'elles se révèlent être des paquets de raies fines très proches à des amplitudes plus faibles. La raie 2 n'est pas détectée pour des amplitudes trop fortes, elle est détectée pour une amplitude 9 mV mais n'est presque plus visible avec une amplitude de 4 mV. Ces différents cas de figure illustrent bien l'importance de l'amplitude de modulation pour l'enregistrement d'un spectre.

une portion du spectre observé du complexe C_2H_4-HCl .

La figure 2.14 montre les dérivées première et seconde d'une raie d'absorption modélisée par une gaussienne. Nous avons choisi d'enregistrer nos spectres dans le régime $2f$. Ce choix s'explique par trois raisons :

- Pointer la fréquence d'une raie d'absorption en dérivée première revient à pointer un passage par zéro qui peut être difficile à localiser avec précision sur un enregistrement expérimental tandis qu'en dérivée seconde, cela revient à pointer un maximum beaucoup plus facile à localiser.
- La dérivée seconde d'un signal est beaucoup plus sensible aux petites variations d'un signal (plus de points d'échantillonnage).
- A chaque fois que l'on augmente l'ordre de la dérivée la sensibilité aux petites variations du signal susmentionnées augmente mais l'intensité du signal issu de l'amplificateur à détection synchrone diminue. C'est

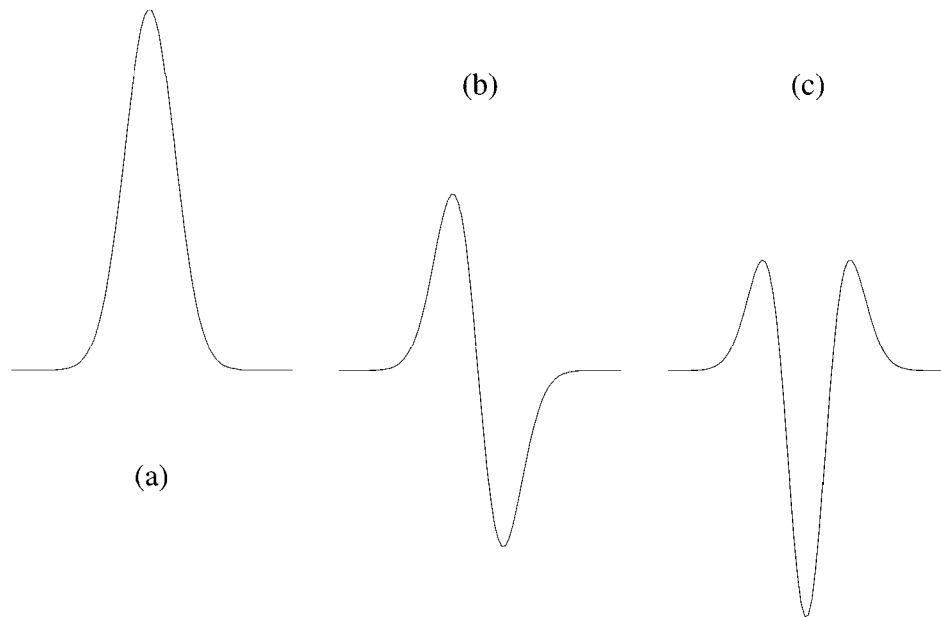


FIG. 2.14 – Dérivées (b) première et (c) seconde d'une raie d'absorption modélisée par un signal gaussien (a).

pourquoi nous n'avons pas désiré utiliser les régimes d'ordre supérieur à $2f$.

L'utilisation d'une détection avec un amplificateur à détection synchrone est une solution très efficace pour obtenir des enregistrements de signaux faibles noyés dans du bruit mais présente quelques inconvénients.

Le premier est d'ordre pratique. En effet, comme nous l'avons précisé au début de cette section, l'enregistrement du spectre se fait point par point et le rythme d'enregistrement est d'environ 2h30 par demi cm^{-1} à cause de la nécessité d'accumuler plusieurs fois un même point et d'effectuer des enregistrements de calibration comme il sera exposé plus loin. Cela rend très longs à la fois la recherche d'un spectre lorsqu'on ignore son domaine spectral et l'enregistrement calibré, une fois le spectre trouvé. Le deuxième point est d'ordre plus fondamental puisque l'utilisation d'un tel système de détection peut entacher les enregistrements d'une erreur sur les largeurs des absorptions. Nous avons en effet montré plus haut que le choix de l'amplitude du signal de modulation était idéalement fait pour que la modulation de fréquence à laquelle elle correspond soit égale à la demi-largeur des raies à observer. En pratique, cela peut demander des amplitudes très faibles (quelques mV). Il n'est pas toujours possible de produire de tels signaux avec une stabilité conve-

nable. En d'autres termes, à quoi rime un signal de modulation d'amplitude 2 mV mais avec un niveau de bruit de 1 mV ? D'autre part, les différents éléments impliqués dans la propagation de la modulation (diode, détecteurs, pré-amplificateurs) ne peuvent pas toujours "suivre" fidèlement de si faibles modulations. Il faut alors utiliser une amplitude de modulation plus grande et la largeur observée des raies sera une limite supérieure à la largeur réelle. Enfin, lorsque l'on a fixé une amplitude de modulation pour l'enregistrement d'un spectre, il faut la garder constante tout au long de l'acquisition. Or il n'est pas rare que certaines régions d'un spectre soient beaucoup plus congestionnées que d'autres. A cause de la limite due à la résolution du montage expérimental, ces régions peuvent se manifester par des absorptions très intenses mais très larges. Des cas typiques de ce genre d'absorptions sont les branches Q d'une bande de vibration. De telles absorptions ne seront pas ou mal extraites par l'amplification à détection synchrone qui est réglée pour amplifier les variations rapides du signal sur un intervalle spectral fixé.

Malgré ces inconvénients, l'utilisation d'une détection synchrone est très puissante pour atteindre un bon rapport signal/bruit et être sensible à de très petites absorptions. C'est pourquoi nous avons choisi ce type de détection de façon standard. En revanche, lorsqu'il nous a été nécessaire d'observer des branches Q , ou lorsque l'on a désiré mesurer des largeurs de raies, nous avons employé la méthode de balayage rapide que nous allons présenter maintenant.

La méthode de balayage rapide

Cette méthode, moins performante que celle de détection synchrone en terme de sensibilité et de rapport signal/bruit présente l'avantage de s'affranchir des limitations dues à l'amplitude de modulation du signal. Elle permet aussi d'observer les absorptions les plus intenses d'un spectre en seulement quelques minutes. Le schéma du montage pour sa mise en oeuvre est représenté sur la figure 2.15. Outre le fait qu'elle n'utilise plus l'amplificateur à détection synchrone, cette méthode se distingue de la précédente par le mode de balayage en intensité des modes de la diode. Au lieu d'envoyer la rampe d'alimentation point par point en accumulant le signal à chaque point, la rampe est entièrement délivrée à la diode pendant la période d'ouverture de la vanne du jet qui est d'environ 15 ms. C'est de là que cette méthode tire son nom de "balayage rapide". Le signal délivré par le détecteur est alors enregistré directement sans autre traitement qu'une amplification avec filtrage des hautes fréquences. Les largeurs et intensités des raies ne sont donc soumises à aucune manipulation et sont donc fidèlement restituées. C'est par

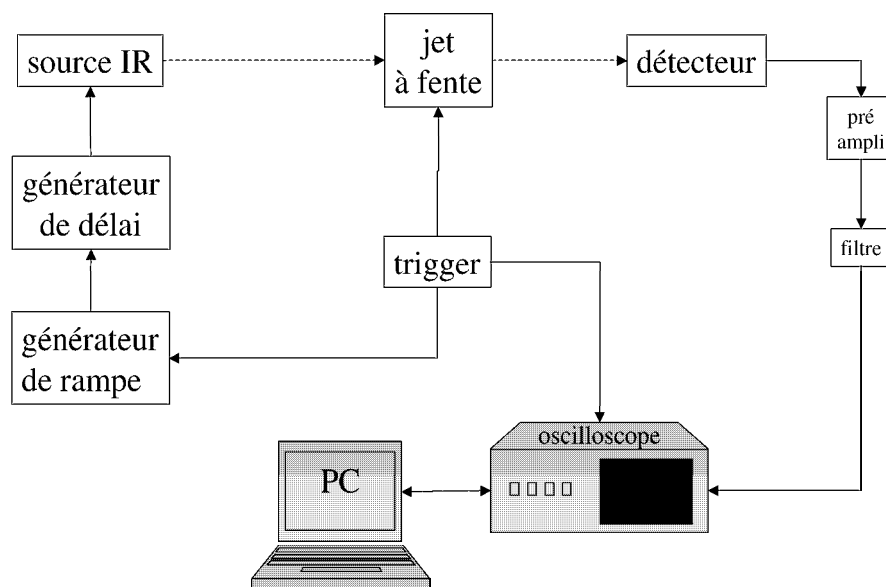


FIG. 2.15 – *Montage du dispositif expérimental pour la méthode du balayage rapide.*

exemple cette méthode qui nous a permis d’observer la branche Q du spectre de vibration de l’élongation H-Cl dans le complexe C_2H_2-HCl alors que la détection synchrone ne l’avait pas correctement extraite du signal.

Le point sensible pour le réglage de cette méthode de détection est de parfaitement synchroniser la rampe d’alimentation de la diode avec la période où les espèces à étudier sont présentes dans le jet. En effet la mécanique d’ouverture de la vanne du jet (qui est décrite plus bas) et les processus de formation des complexes conduisent à un délai entre l’instant où l’impulsion qui commande l’ouverture de la vanne est envoyée et le moment où les complexes sont présents en quantité suffisante pour que leur absorption puisse être observée. Ce délai est de l’ordre de la milliseconde et la synchronisation est assurée par le générateur de délai qui est intercalé entre le générateur de rampe et l’alimentation de la diode.

Les deux méthodes de détections qui viennent d’être présentées sont idéalement complémentaires. La détection synchrone est très efficace du point de vue de la sensibilité et de l’élimination des bruits ambiants et le balayage rapide permet d’observer des absorptions intenses mais dont la grande largeur

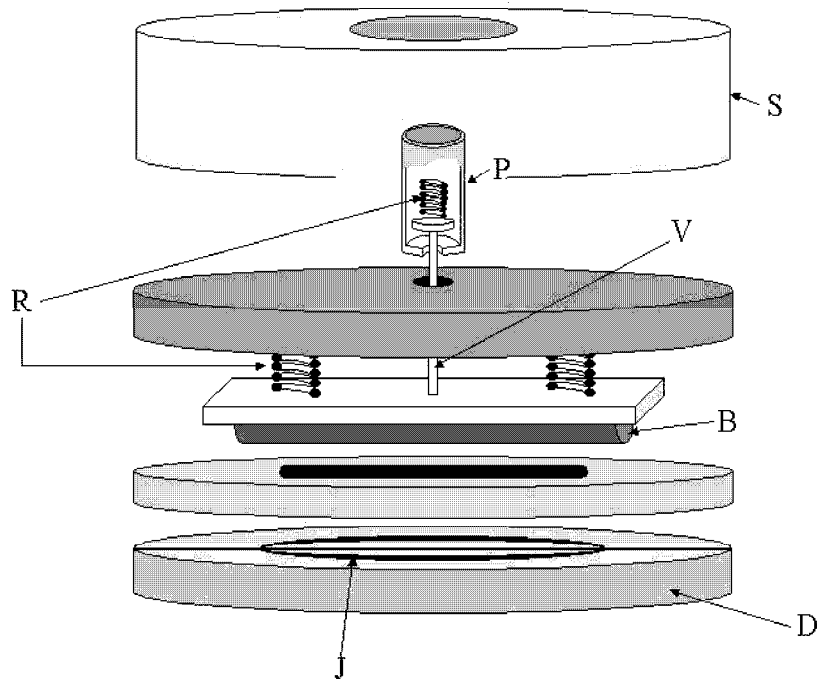


FIG. 2.16 – *Système d'ouverture du jet pulsé à fente.*

spectrale n'est pas compatible avec les propriétés de la détection synchrone.

2.4.2 Fonctionnement du jet pulsé à fente

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons vu le principe des jets supersoniques et les avantages d'un jet pulsé à fente pour des expériences de spectroscopie d'absorption infrarouge. La réalisation et le fonctionnement d'un tel jet vont être maintenant présentés.

Le jet que nous avons employé est grandement inspiré de celui de Lovejoy *et al.* [25]. Un schéma de la mécanique d'ouverture de la vanne est présenté figure 2.16. Le mécanisme d'ouverture de la vanne se décompose de la façon suivante. Un pulse de courant délivré par l'horloge générale du dispositif traverse le solénoïde (S). Ce pulse induit une force de Lorentz qui va mettre en mouvement le plongeur (P) entraînant la vis (V). Ainsi, le bouchon en élastomère (B) se soulève, permettant au gaz de traverser la fente. Un système de ressorts (R) assure la fermeture de la vanne lorsque le solénoïde n'est plus traversé par un courant. La réalisation de la fente est assurée par deux demi-disques en acier inoxydable (D) et l'étanchéité est obtenue par un joint en indium (J).

La largeur de la fente ($30\ \mu\text{m}$) dépend de l'écartement entre les deux demi-

disques (D) et sa longueur (4 cm) par le joint d'indium.

En position fermée, la compression des ressorts qui gouvernent l'ouverture et la fermeture de la vanne est réglable par le biais de la vis (V). Plus elle est vissée dans le bouchon plus les ressorts sont comprimés. C'est le réglage critique pour le bon fonctionnement de la vanne et il permet d'optimiser les conditions de jet selon le type de gaz employé et la différence entre les pressions en amont et en aval du jet.

2.4.3 Acquisition des données

Balayage et calibration d'un spectre

La gamme de fréquence couverte par un mode de la diode n'excède pas 1 cm^{-1} et les spectres de vibration-rotation des complexes étudiés font typiquement une dizaine de cm^{-1} de large. Pour les restituer dans leur intégralité il faut donc raccorder plusieurs enregistrements de plusieurs modes de la diode. Cela implique que les calibrations, relatives et absolues, des enregistrements soient très précises. Pour cette raison, pour chaque mode de la diode, il convient d'effectuer trois enregistrements :

- les absorptions dues aux complexes formés dans le jet seules (enregistrement "jet").
- les absorptions dues aux complexes formés dans le jet et celles d'un gaz de référence dans une cuve intercalée entre la sortie du monochromateur et l'entrée dans l'enceinte à vide (enregistrement "cuve+jet").
- les franges de transmission d'un interféromètre de type Fabry-Perrot amovible situé dans le monochromateur (enregistrement "FP").

Munis de ces trois enregistrements, une calibration précise des spectres peut être effectuée. L'enregistrement "FP" permet une calibration relative de l'enregistrement et de corriger les non-linéarités du balayage de la diode, et l'enregistrement "cuve+jet" permet la calibration absolue des raies des complexes par rapport à celles du gaz de référence. Compte tenu de la précision des calibrations, l'exactitude absolue des fréquences des raies est inférieure à $5 \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$.

Elimination des irrégularités du laser

On a vu plus haut que la détection synchrone permet d'éliminer efficacement les bruits provenant de l'environnement du dispositif. En revanche elle va amplifier indifféremment tout signal portant la fréquence de référence.

L'intensité du faisceau laser n'est pas parfaitement lisse à l'échelle des absorptions que l'on observe. Ces irrégularités sont modulées par la référence de la détection et seront donc amplifiées tout comme les absorptions des complexes.

Ces irrégularités peuvent être de plusieurs natures mais, dans nos expériences, nous avons surtout été gênés par une modulation du fond du signal laser dont nous n'avons pas réussi à clairement établir l'origine. Il nous semble cependant possible que ces modulations soient dues à des interférences qui se créent soit dans les fenêtres de l'enceinte à vide soit dans le multipassage qui pourrait générer un étalon confocal. Afin de résoudre ce problème, on utilise le fait que le jet est pulsé.

La fréquence de pulsation du jet étant de 4 Hz et la durée d'ouverture de la vanne de 15 ms, le signal accumulé par l'oscilloscope durant 100 ms sera donc composé d'une partie où la vanne du jet est ouverte et où il pourra y avoir des absorptions et d'une partie où le jet est fermé et qui correspond au fond du signal de la diode sans absorption. En intégrant le signal sur les 15 ms où le jet est ouvert, on obtient une grandeur qui comprend l'absorption et le fond du laser. En intégrant toujours sur une période de 15 ms mais hors de la zone où la vanne est ouverte, on obtient une grandeur qui ne comprend que le fond de laser. La figure 2.17 présente le signal accumulé par l'oscilloscope et les deux zones d'intégration. Il suffit de faire la différence entre les deux valeurs ainsi obtenues pour s'affranchir des irrégularités du fond du signal laser et d'une bonne partie des bruits qui n'auraient pas été éliminés par la détection synchrone. Une illustration assez spectaculaire de ce procédé se trouve figure 2.18 où l'on voit un enregistrement d'un mode de la diode dont une modulation du fond occulte presque complètement les absorptions qui ne se révèlent qu'après avoir effectué la soustraction.

Cette manipulation du signal délivré par la détection synchrone est assurée par le programme de pilotage de l'expérience et d'accumulation des données que nous avons écrit. Cela revient au même que d'utiliser deux boxcars sans avoir à accumuler les éléments électroniques entre le détecteur et le module d'accumulation. C'est un grand avantage puisque les faibles tensions que l'on manipule imposent de limiter au maximum les intermédiaires entre la détection et l'accumulation comme nous allons le voir.

Difficultés liées aux faibles tensions manipulées

Une des difficultés de cette expérience est que les tensions qui sont manipulées ne dépassent pas quelques mV aussi bien du côté de l'alimentation

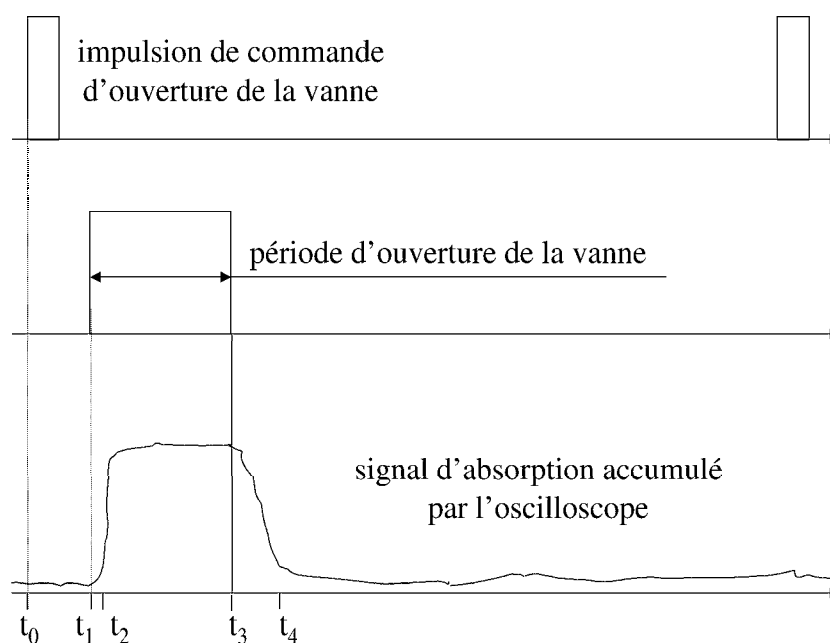


FIG. 2.17 – *Signal accumulé par l'oscilloscope lors d'une absorption d'un complexe. L'absorption est intégrée sur la période $t_2 - t_3$ et le fond du laser sur une période de même durée après t_4 .*

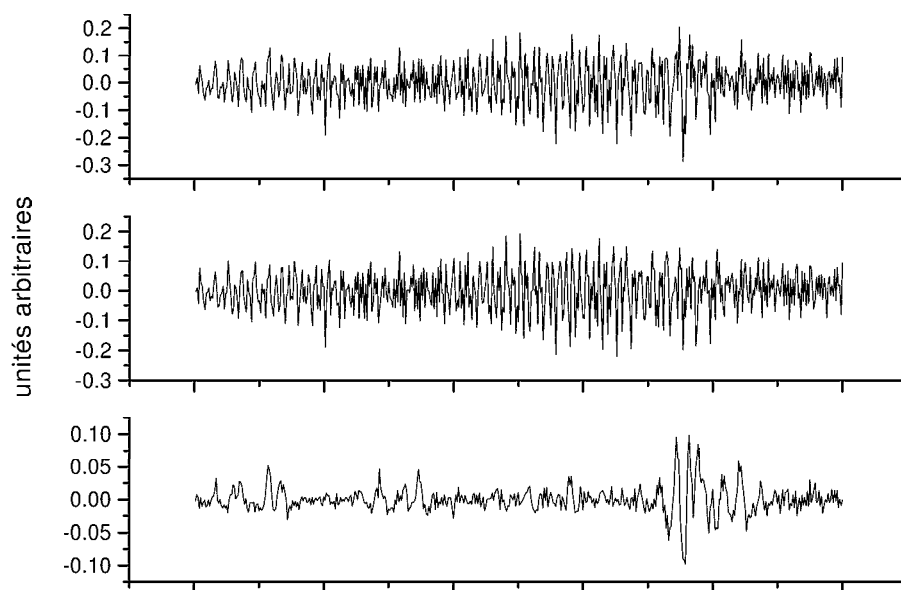


FIG. 2.18 – *Effet de l'élimination des irrégularités du fond du mode de la diode.*

de la diode (rampe et signal de modulation) que du côté de la détection des signaux d'absorption. Ces faibles tensions exigent un certain nombre de précautions techniques. Nous avons donc, grâce à l'étroite collaboration du service électronique du laboratoire, élaboré un filtre-amplificateur placé dès la sortie du détecteur et une alimentation de la diode gérée par un micro-processeur dont l'utilisation nous a permis d'améliorer substantiellement la stabilité des signaux délivrés par la détection ainsi que celle de l'alimentation de la diode.

Troisième partie

ETUDE DES COMPLEXES $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$ ET $\text{C}_2\text{H}_4\text{-HCl}$

Chapitre 3

LE COMPLEXE C₂H₂-HCl

3.1 Présentation - Travaux antérieurs

Le complexe C₂H₂-HCl avait déjà fait l'objet d'études expérimentales avant que nous nous y intéressions. Le rappel chronologique des résultats expérimentaux obtenus nous permettra d'une part de présenter ce système et la connaissance que nous en avons avant notre étude et, d'autre part, d'exposer les motivations qui nous ont poussées à mener ce travail expérimental.

En 1981, Legon *et al.* avaient observé le spectre de ce complexe sous trois formes isotopiques (C₂H₂-H³⁵Cl, C₂H₂-H³⁷Cl et C₂H₂-DCl) par spectroscopie micro-onde [31]. A partir de cette observation, il a pu déterminer avec précision la géométrie en T du complexe ainsi que ses constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge dans le niveau fondamental à $v=0$ pour C₂H₂-H³⁵Cl et C₂H₂-H³⁷Cl. La géométrie du complexe est présentée dans la figure 3.1 et les résultats obtenus dans cette étude sont résumés dans le tableau 3.1. La dénomination des modes de vibration du complexe et leur numérotation sont présentées dans le tableau 3.2. La terminologie utilisée

TAB. 3.1 – *Distance interatomique et intermoléculaire (R) en Å et constantes spectroscopiques (MHz) établies par Legon et al. [31] pour le niveau $v=0$ de C₂H₂-H³⁵Cl et C₂H₂-H³⁷Cl. Les chiffres entre parenthèses présentent la précision de la détermination de la constante dans l'unité du dernier chiffre.*

	C ₂ H ₂ -H ³⁵ Cl	C ₂ H ₂ -H ³⁷ Cl
R	3.699(6)	3.699(5)
A	360844(838)	36065(857)
B	2481.065(6)	2424.423(6)
C	2308.602(6)	2259.470(6)
Δ_J	$7.9 \times 10^{-3}(4)$	$7.6 \times 10^{-3}(4)$
Δ_{Jk}	$497 \times 10^{-3}(8)$	$476 \times 10^{-3}(4)$

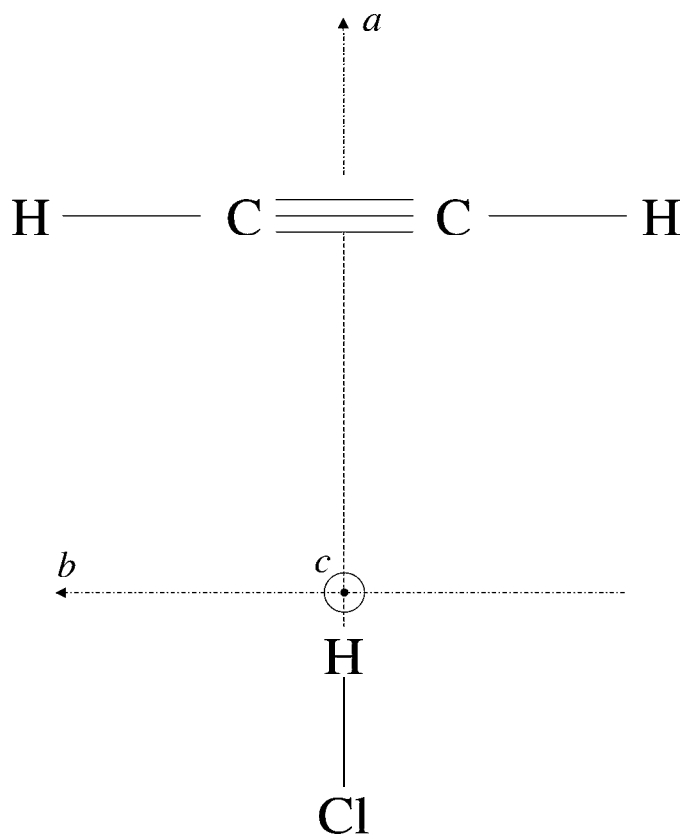


FIG. 3.1 – Géométrie et axes principaux d'inertie du complexe C_2H_2-HCl [31].

pour désigner ces modes de vibrations n'étant pas toujours assez éloquent pour comprendre de quel mouvement il s'agit, la figure 3.2 représente schématiquement les déplacements des atomes sous l'action des vibrations. La liste donnée dans ce tableau permet de fixer les notations qui seront utilisées tout au long du texte.

En 1982, le spectre infrarouge du complexe piégé en matrice d'argon dans un domaine de fréquence allant de 200 à 4000 cm^{-1} a été observé par Andrews [62]. L'avantage de l'étude de Andrews est d'avoir fourni un grand nombre de fréquences de vibrations du complexe. Le tableau 3.3 présente les fréquences du complexe C_2H_2-HCl qui nous ont permis de connaître l'ordre de grandeur des déplacements vibrationnels des modes intramoléculaires. En revanche, ces fréquences doivent être considérées avec précaution puisque les espèces piégées en matrice sont influencées par leur environnement et leur fréquence

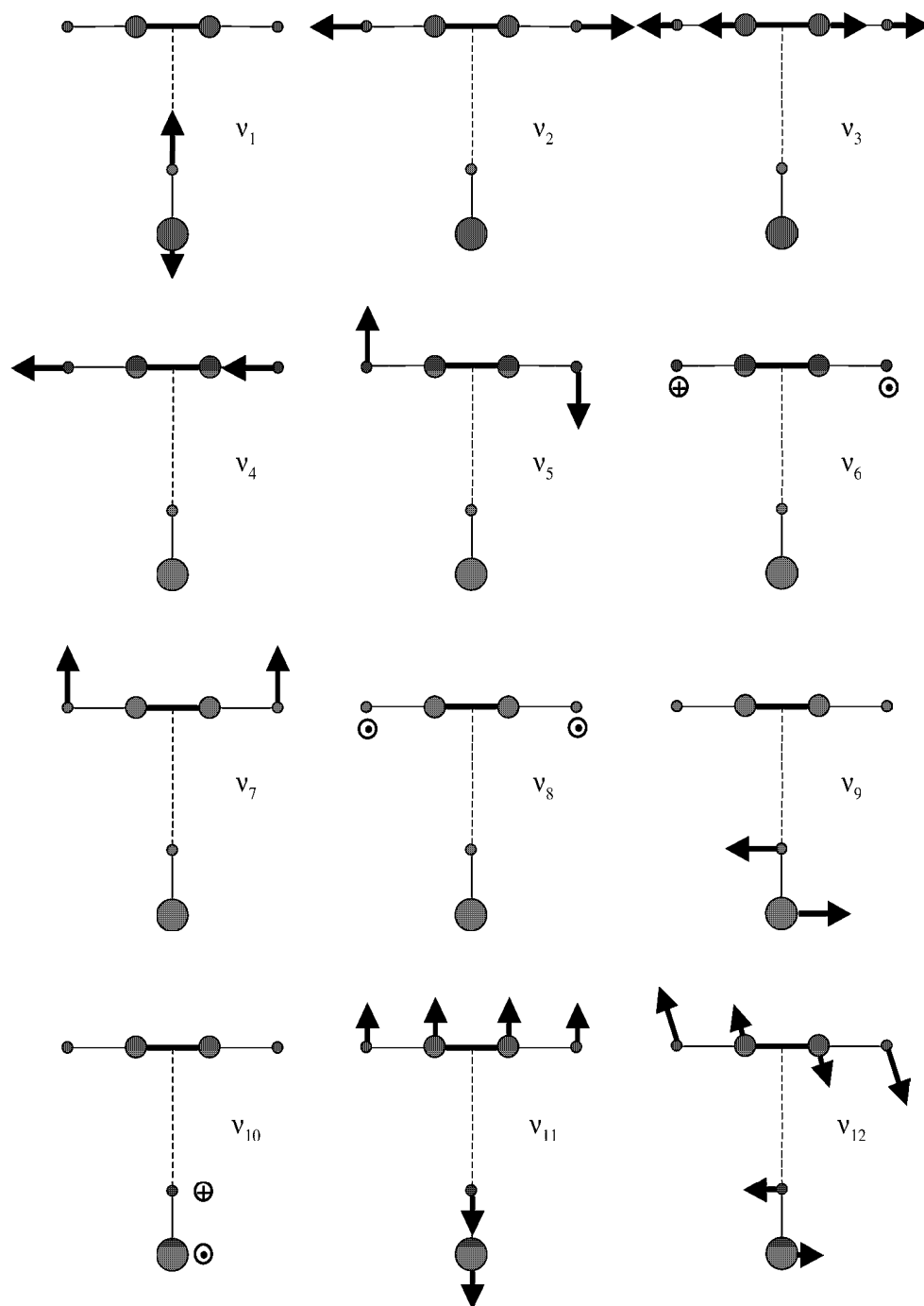


FIG. 3.2 – Vibrations du complexe C_2H_2-HCl .

TAB. 3.2 – *Modes de vibration du complexe C_2H_2-HCl et leur numérotation. La symétrie de chaque vibration est indiquée entre parenthèses.*

Elongation H-Cl	ν_1	(A ₁)
Elongation C-H symétrique	ν_2	(A ₁)
Elongation C-C	ν_3	(A ₁)
Elongation C-H asymétrique	ν_4	(B ₂)
Pliage C-H symétrique dans le plan	ν_5	(A ₂)
Pliage C-H symétrique hors plan	ν_6	(B ₂)
Pliage C-H asymétrique dans le plan	ν_7	(B ₁)
Pliage C-H asymétrique hors plan	ν_8	(A ₁)
Pliage intermoléculaire dans le plan	ν_9	(B ₂)
Pliage intermoléculaire hors plan	ν_{10}	(B ₁)
Elongation intermoléculaire	ν_{11}	(A ₁)
Balancement intermoléculaire	ν_{12}	(B ₂)

TAB. 3.3 – *Attributions et fréquences (cm^{-1}) des modes de vibration de C_2H_2-HCl en matrice d'argon [62]. Les fréquences entre parenthèses indiquent les positions des absorptions des modes correspondant pour les molécules non complexées piégées dans la même matrice.*

ν_1	2764.4 (2888)
ν_4	3282.6 (3288.9)
ν_3	1973.1 (1973.8)
$\nu_6 + \nu_8$	1343.9 (1334.4)
ν_7	751.6 (736.9)
ν_8	739.7 (736.9)
ν_5	629.8 (612)

s'en trouvent modifiées, on parle d'effet de matrice. D'autre part, le complexe étant figé dans la matrice, il ne peut en général effectuer aucun mouvement de rotation et cette étude ne peut donc pas nous donner d'information sur la rotation et la distorsion centrifuge du complexe alors qu'on verra dans ce qui suit que leur analyse peut fournir de précieuses indications sur le potentiel intermoléculaire. A partir des fréquences observées en matrice (table 3.3), on peut remarquer que le déplacement vibrationnel le plus important dû à la complexation est celui du mode ν_1 (124 cm^{-1}). C'est donc la molécule HCl qui doit être la plus influencée par la formation du complexe C_2H_2-HCl . Enfin, ce déplacement étant vers les basses fréquences (déplacement vers le rouge), nous en avons déduit en tenant compte des résultats obtenus sur le complexe C_2H_2-HF en phase gazeuse [63] et en matrice [62] que la vibration ν_1 dans C_2H_2-HCl en phase gazeuse devait être déplacée d'environ 100 cm^{-1} vers le rouge.

De nombreuses études théoriques [64, 65, 66, 67, 68, 69, 70] s'étant intéressées à prévoir, entre autre, ce déplacement par des calculs *ab initio* nous avons aussi tenu compte du fait que tous ces calculs à différents niveaux de théorie prévoyaient un déplacement vers le rouge entre 70 et 100 cm^{-1} . Nous en avons conclu que le déplacement vibrationnel de ce mode devait être de l'ordre de 90 cm^{-1} . Cette estimation très grossière nous était nécessaire afin de choisir la diode que nous allions utiliser pour nos expériences.

Enfin, deux études de Miller *et al.* [71, 72] se sont intéressées à la dissociation du complexe par l'excitation infrarouge du mode ν_4 en utilisant deux techniques expérimentales différentes.

La première [71] est une étude par spectroscopie infrarouge à haute résolution du mode de vibration du mode ν_4 qui est le mode d'élongation asymétrique C-H de l'acétylène. A partir du spectre observé, ils obtinrent les constantes de rotation du mode vibrationnel fondamental et du premier état excité de ce mode. Ils observèrent des largeurs de raies quelques peu erratiques dépendant du niveau rotationnel de départ et anormalement grandes. Ils considérèrent ces largeurs comme étant homogènes. De là, ils en déduirent que cet élargissement était dû à une prédissociation très rapide du complexe dans le niveau $v=1$ du mode ν_4 en suggérant une relaxation d'énergie vibrationnelle intermoléculaire quasi-résonnante conduisant à la fragmentation du complexe produisant une molécule de HCl vibrationnellement excitée ($v=1$) et une molécule de C_2H_2 dans son état vibrationnel fondamental. De ces hypothèses, ils proposèrent une valeur maximale de l'énergie de dissociation de 390 cm^{-1} . Un point attira notre attention à la lecture de cette étude. Les auteurs affirment que les grandes largeurs homogènes des raies d'absorption leur empêchaient de résoudre les transitions de $\text{C}_2\text{H}_2\text{-H}^{35}\text{Cl}$ et celles de $\text{C}_2\text{H}_2\text{-H}^{37}\text{Cl}$ étant donné que l'écart isotopique pour ce mode est très faible. Dès lors, nous comprenions mal comment il pouvaient s'assurer que les largeurs observées étaient effectivement homogènes et non pas dues au recouvrement des transitions de ces deux isotopes.

La deuxième étude [72], parue au moment où nous analysions nos résultats expérimentaux, consistait à étudier par une détection bolométrique l'énergie des fragments produits par la dissociation du complexe toujours par l'excitation du mode ν_4 . Leurs résultats expérimentaux contredirent les conclusions qu'ils tirèrent de leur premier travail [71]. En effet, ils constatèrent que le fragment HCl était produit dans son état vibrationnel fondamental et dans des niveaux rotationnels de J faibles. L'énergie du fragment C_2H_2 qu'ils mesurèrent correspondait à l'énergie de vibration du mode d'élongation CC ν_2 .

De là, ils proposèrent un nouveau processus de dissociation en supposant que l'énergie accumulée lors de l'excitation du mode ν_4 était entièrement transférée dans le mode ν_2 et que cela entraînait la dissociation du complexe. De ce mécanisme de dissociation ils déduirent une énergie de dissociation du complexe de 830 cm^{-1} .

Nous étions donc convaincus que l'étude expérimentale par spectroscopie infrarouge du mode ν_1 d'élongation H-Cl dans $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$ pouvait être intéressante à plus d'un titre. D'une part, les résultats des travaux de Andrews [62] en matrice nous indiquaient que c'était la vibration intramoléculaire la plus perturbée dans le complexe par rapport aux monomères. Nous soupçonnions donc que les résultats que nous pourrions récolter sur la vibration et la rotation du complexe en phase gazeuse nous conduiraient à des informations sur la liaison intermoléculaire si nous utilisions des modèles théoriques exploitant nos résultats expérimentaux [46]. D'autre part, les spectres des deux isotopes $\text{C}_2\text{H}_2\text{-H}^{35}\text{Cl}$ et $\text{C}_2\text{H}_2\text{-H}^{37}\text{Cl}$ ne doivent se recouvrir que partiellement puisqu'ils doivent être écartés de 2 cm^{-1} environ comme pour la molécule HCl isolée. L'analyse spectrale et la distinction entre les deux spectres devaient donc être largement faisables à notre résolution (de l'ordre de 10^{-3} cm^{-1}) permettant ainsi d'observer d'éventuels effets isotopiques comme des voies de prédissociation différentes d'un isotope à un autre par exemple. Enfin, la taille raisonnable de ce système nous permettait d'entreprendre des calculs de chimie quantique *ab initio* à des niveaux de théorie et de raffinement élevés pour obtenir des informations que les expériences ne pouvaient pas délivrer et qui n'étaient pas jusque-là disponibles dans la littérature des études théoriques.

Maintenant que nos motivations et l'état des connaissances sur le système ont été établis, nous allons présenter les résultats que nous avons obtenus. Notre étude s'est déroulée en plusieurs étapes, après l'observation et l'analyse du spectre, nous avons entrepris, en collaboration avec les membres du Laboratoire de Chimie Théorique du CEA à Saclay, des calculs *ab initio* afin d'obtenir une vision complète du système et d'étayer notre analyse des résultats expérimentaux. Nous allons donc d'abord présenter les résultats expérimentaux puis les résultats des calculs avant d'en discuter globalement. Cette discussion nous emmènera naturellement vers les travaux expérimentaux et théoriques que nous avons poursuivis.

3.2 Spectroscopie du mode ν_1 dans le complexe $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$

Le dispositif expérimental utilisé pour l'observation du spectre infrarouge du mode ν_1 d'élongation HCl dans le complexe $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$ est celui qui a été présenté dans le chapitre 2. Nous avons utilisé une diode Müttek centrée sur 2800 cm^{-1} et continûment balayable de 2840 à 2755 cm^{-1} (entre les raies P(2) et P(6) de HCl).

3.2.1 Production du complexe - Recherche du signal

Outre les problèmes liés à la sensibilité du système de détection qui ont déjà été présentés dans le chapitre 2, l'observation d'un spectre d'absorption d'une espèce donnée n'est possible qu'à la condition d'une part que l'espèce soit formée et, d'autre part, que la fréquence à laquelle le laser est réglé soit une fréquence d'absorption de l'espèce. Certes, ces deux conditions semblent être triviales. Elles représentent pourtant toute la difficulté du travail expérimental qui a été effectué ici. En effet, produire un complexe donné dans un jet supersonique n'est pas chose aisée. Les conditions de mélange des gaz en amont du jet peuvent être très critiques et les variables sont nombreuses : les concentrations relatives des différentes espèces dans le mélange, la façon de les mélanger (dans une bouteille contenant toutes les espèces ou juste avant la détente dans l'enceinte à vide), la différence de pression entre l'amont et l'aval du jet. Il n'existe malheureusement pas de règles générales permettant de prévoir à l'avance, pour un mélange donné (le terme mélange est ici générique et englobe tous les paramètres qui sont à maîtriser), quelle sera la composition des espèces dans le jet. En effet, si on cherche à former le complexe AB, on va mélanger la molécule A et la molécule B dans un gaz vecteur R. Rien ne nous dit a priori que le complexe AB sera formé assez efficacement pour qu'on le détecte. Il peut se former une multitude de complexes A_n , B_n , A_nB_m et peut-être le complexe AB. Les concentrations relatives de ces complexes vont dépendre du mélange. A cette difficulté de former les espèces que l'on cherche à caractériser s'ajoute l'impossibilité de diagnostiquer dans notre dispositif la formation de telle ou telle espèce autrement que par l'observation d'une absorption du laser par les espèces formées dans le jet. Le problème est que les fréquences d'absorptions des complexes que nous cherchions n'étaient pas connues avant nos expériences. Il nous fallait donc, pour chaque essai de mélange, balayer une large région spectrale ce qui, comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 2, prend beaucoup de temps. Une fois

un signal d'absorption observé, il faut alors effectuer de nombreux tests afin de s'assurer qu'il provient du complexe recherché et non pas d'un autre complexe absorbant dans le même domaine spectral. Le premier test est rapide puisque si on cherche le complexe AB, il faut s'assurer que l'absorption disparaît si on enlève une des deux molécules ou si on change le gaz vecteur R du mélange. On exclut ainsi tous les complexes de la forme A_n , B_n ou encore $A_n B_m R_l$. La distinction entre les espèces de la forme $A_n B_m$ est moins immédiate. Quelques éléments permettent d'en avoir une idée avec le mélange. En effet, si on augmente considérablement la concentration de A par rapport à celle de B et que l'absorption observée n'augmente pas, cela diminue les chances d'avoir un complexe formé à partir de beaucoup de molécules A. Le meilleur moyen pour déterminer si le complexe observé est bien celui recherché est de considérer un certain nombre de propriétés spectroscopiques que l'on peut prévoir :

- Si la géométrie du complexe est connue ou si on peut la deviner, on peut déterminer si la vibration à observer est de type A , B ou C . Cela permet aussi de connaître la statistique de spin à laquelle doit obéir les transitions recherchées.
- Si un des états de la transition a déjà été caractérisé (par exemple par des études en micro-onde comme c'était le cas pour C_2H_2-HCl [31]) on peut vérifier si les écartements entre les raies ou groupes de raies, que l'on aurait très grossièrement attribués à partir des considérations du point précédent, sont cohérents avec les constantes rotationnelles déjà établies.

Une fois ces vérifications accomplies et que l'on est sûr d'avoir observé des absorptions de l'espèce à laquelle on veut s'intéresser, il reste à optimiser tous les réglages du mélange et du système de détection (amplitude de modulation, fréquence de modulation), alignement et réglage de la hauteur du laser dans le jet. Le spectre peut ensuite être enfin enregistré après quoi *il ne restera plus qu'à l'analyser*.

Dans le cas du complexe C_2H_2-HCl , le meilleur mélange obtenu était composé de 1% de HCl et de 4% de C_2H_2 dans de l'argon. Les trois gaz étaient mélangés dans une bouteille et le mélange était maintenu à une pression de 760 torr environ en amont du jet alors que la pression dans l'enceinte à vide était de 5×10^{-3} mBar environ.

3.2.2 Présentation du spectre

Nous avons observé le spectre des deux isotopes $\text{C}_2\text{H}_2\text{-H}^{35}\text{Cl}$ et $\text{C}_2\text{H}_2\text{-H}^{37}\text{Cl}$. Comme leurs analyses sont semblables et qu'elles conduisent aux mêmes conclusions, nous allons d'abord présenter l'analyse du spectre de $\text{C}_2\text{H}_2\text{-H}^{35}\text{Cl}$ puis confirmer son analyse par les résultats obtenus avec $\text{C}_2\text{H}_2\text{-H}^{37}\text{Cl}$. Le spectre du mode ν_1 de $\text{C}_2\text{H}_2\text{-H}^{35}\text{Cl}$ s'étend de 2804 à 2810 cm^{-1} . La figure 3.3 montre les branches P (fig. 3.3(a)) et R (fig. 3.3(b)) de ce spectre. On peut remarquer que la branche P est partiellement recouverte par la branche R du spectre de l'isotope $\text{C}_2\text{H}_2\text{-H}^{37}\text{Cl}$. C'est pourquoi cette partie du spectre semble plus congestionnée que l'autre où les raies de l'isotope sont plus rares et moins intenses. La progression de la sous-bande $K_a=0$ est reportée sur la figure 3.3. La structure rotationnelle du spectre est composée de paquets de raies qui s'étalent autour des raies pour lesquelles K_a est nul et qui sont régulièrement espacés. Cette structure, typique d'une bande de type A , était attendue pour le mode ν_1 étant donnée la géométrie en T du complexe avec HCl sur l'axe A établie par Legon [31]. Cela indique cependant que l'excitation du mode ν_1 n'induit pas de changement dans l'orientation de HCl.

La figure 3.4 qui nous montre les groupes de raies attribuées à $J=3$ (fig.

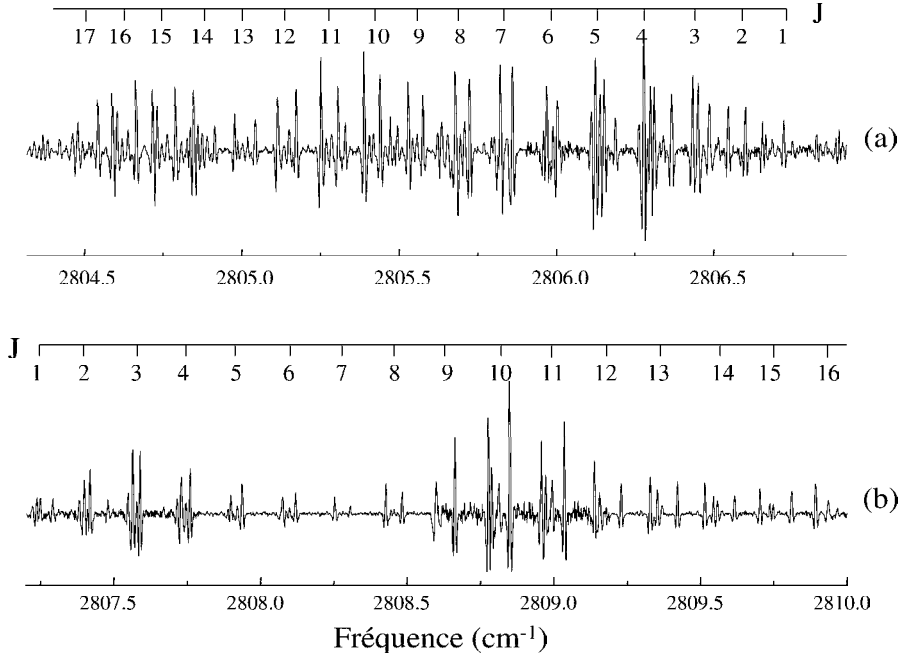


FIG. 3.3 – Portions (a) de la branche P et (b) de la branche R du spectre de la bande ν_1 de $\text{C}_2\text{H}_2\text{-H}^{35}\text{Cl}$. La progression de la sous-bande $K_a=0$ est indiquée par les valeurs de J des raies ($J K_a=0 K_c=J$).

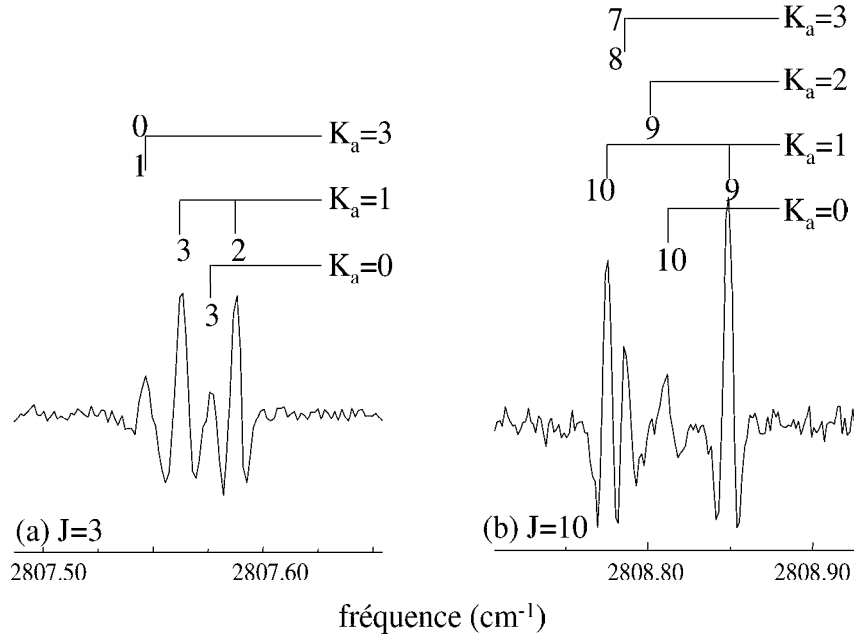


FIG. 3.4 – Vues élargies des raies de (a) $J=3$ et (b) $J=10$ de la branche R de $C_2H_2-HF^{35}Cl$. Pour chaque valeur de K_a , les raies sont repérées avec leur K_c .

3.4(a)) et à $J=10$ (fig. 3.4(b)) dans la branche R . Sur cette figure, on peut constater que les raies de K_a impairs sont trois fois plus intenses que les raies de K_a pairs pour un J . Ces rapports d'intensité correspondent à la statistique de spin d'un système composé de deux fermions interchangeables par une opération C_2 . Cette observation ayant été faite avant l'attribution du spectre, le spectre du mode ν_1 du complexe C_2H_2-HF observé par Huang *et al.* [63] nous a servie pour reconnaître ces structures. En effet le complexe C_2H_2-HF est tout à fait comparable à C_2H_2-HCl puisqu'il a la même structure d'équilibre. Le spectre du mode d'élongation HF dans ce complexe doit donc avoir une structure rotationnelle similaire à celle du mode d'élongation $H-Cl$ dans C_2H_2-HCl .

Dans les bandes de type A , la branche Q doit être localisée entre la branche P et la branche R et, si la variation des constantes rotationnelles entre les deux états vibrationnels n'est pas pathologiquement importante, elle doit être très intense par rapport aux régions les plus intenses des branches P et R . La figure 3.5 montre une portion du spectre dans la région où doit se trouver la branche Q . Outre une grande quantité de raies qui pourrait être due à la superposition des raies des deux isotopes, on n'observe pas de groupe de raies

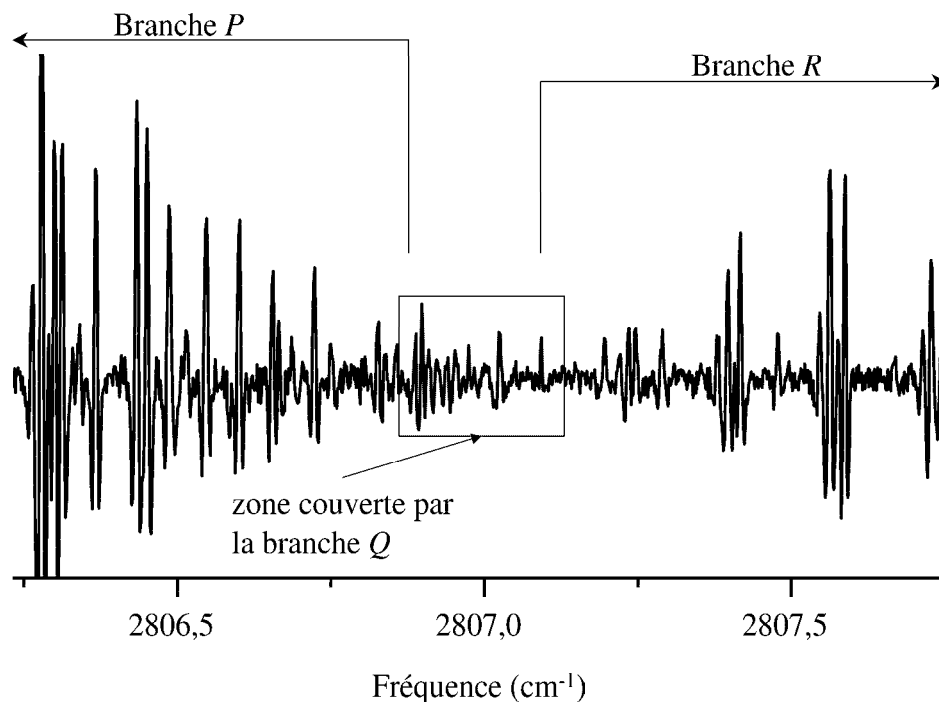


FIG. 3.5 – Région de la branche Q de $C_2H_2-H^{35}Cl$. Les raies situées dans la zone grisée sont des raies supposées provenir de la branche Q . Les fréquences de ces raies n'ont cependant pas été retenues pour la détermination des constantes moléculaires puisque qu'elles n'ont pas été correctement résolues par notre système de détection.

très intenses par rapport aux autres raies. C'est l'illustration même de l'effet de la détection synchrone qui ne peut amplifier efficacement les raies de la branche Q qui ne sont pas résolues par notre dispositif expérimental. Ainsi la branche Q va se manifester par une absorption intense mais très large devant l'amplitude de fréquence du signal laser réglée pour correspondre à la demi-largeur des raies isolées. Afin de nous assurer que la branche Q était bien présente, nous avons adapté notre dispositif expérimental à la méthode du balayage rapide et nous avons bien observé une absorption intense et non résolue aux fréquences où la branche Q devait se trouver. En outre, le fait que la branche Q de cette bande de vibration soit très congestionnée nous indique qu'entre les deux états vibrationnels impliqués dans la transition, les constantes spectroscopiques ne varient pas excessivement.

3.2.3 Attribution des raies

Comme souvent pour des spectres rovibrationnels à haute résolution, le début de l'attribution a été faite en observant avec soin les différents paquets de raies afin de repérer les paquets de J faibles grâce à leur structure suivant la valeur de K_a . Etant données les règles de sélection d'une bande de type A , on comprend alors que la seule transition provenant du niveau $J=0$ est la transition $R(000)$. Ainsi un groupe de raies ne comprenant qu'une seule raie indique qu'il s'agit de cette transition. Toujours dans la branche R , le groupe suivant sera celui des transitions $R(101)$, $R(110)$ et $R(111)$ (trois raies), le groupe de raies ayant $J=2$ sera formé de cinq raies et ainsi de suite... D'autre part, l'augmentation de J va entraîner un étalement de la structure en K_a (les groupes de raies vont s'étaler sur un domaine spectral de plus en plus large). Sur la figure 3.6 on peut observer cet étalement et l'évolution de la structure en K_a du spectre pour $J=1$ à 3 dans la branche R de $C_2H_2-H^{35}Cl$. Sur cette figure, on peut remarquer que des raies de l'isotope $C_2H_2-H^{37}Cl$ sont présentes. Elles peuvent gêner pour identifier les paquets de raies ou même entraîner une erreur d'attribution. On peut aussi remarquer que toutes les raies de chaque groupe ne sont pas présentes. Cela est dû à la statistique de spin qui va rendre l'intensité des raies de $K_a=2$ très faibles.

Afin de vérifier si le début de l'attribution est correcte nous avons utilisé les combinaisons de différence d'ordre 2 afin de vérifier si les raies de la branche P reliées aux raies $R(1)$ à $R(3)$ par ces combinaisons ($P(3)$ à $P(5)$) se trouvaient bien aux fréquences attendues. Pour ce faire, nous avons utilisé les constantes établies par Legon *et al.* [31] pour calculer les énergies des niveaux rotationnels du niveau vibrationnel fondamental à partir de l'expression donnée par le Hamiltonien de Watson [40] :

$$\begin{aligned} H = & \frac{1}{2} (B + C) J^2 + \left[A - \frac{1}{2} (B + C) \right] K_a^2 + \frac{1}{2} (B + C) (K_b^2 - K_c^2) \\ & - \Delta_J J^4 - \Delta_{JK} K_a^2 J^2 - \Delta_K K_a^4 \\ & - 2\delta_J J^2 (K_b^2 - K_c^2) - 2\delta_K K_a^2 (K_b^2 - K_c^2) + \dots \end{aligned} \quad (3.1)$$

3.2.4 Détermination des constantes moléculaires

L'isotope $C_2H_2-H^{35}Cl$

Une fois le début de l'attribution des raies confirmées, nous avons continué à attribuer les raies en montant progressivement en J puis en K_a en nous aidant des combinaisons de différences. Nous avons ainsi pu attribuer toutes les raies observées, les valeurs de J allant de 0 à 18 et celles de K_a allant de 0

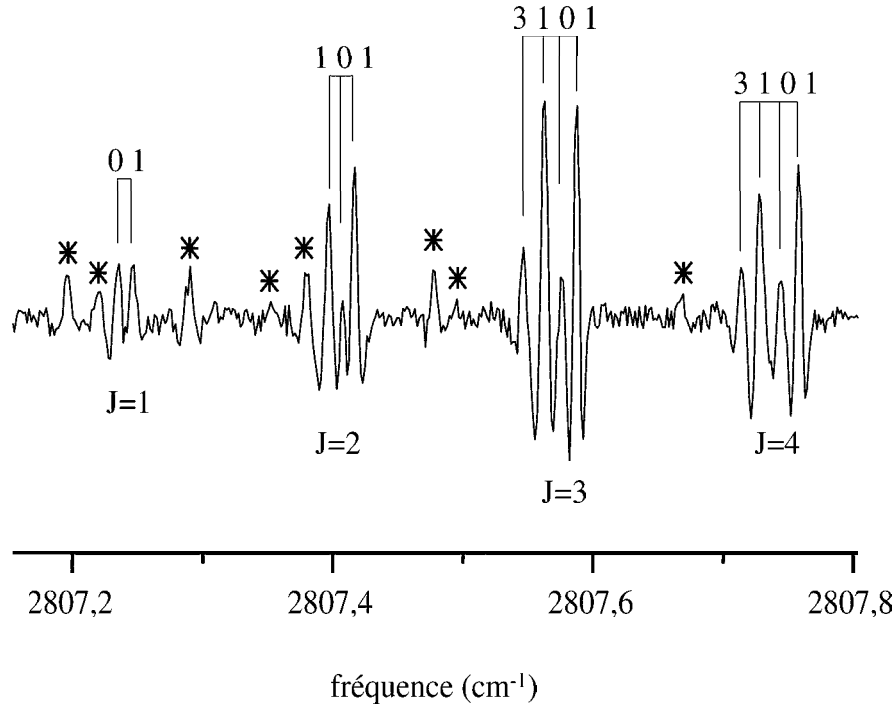


FIG. 3.6 – *Progression de la structure en K_a pour $J=1$ à 3 dans la branche R de $C_2H_2-H^{35}Cl$. Les raies marquées d'une astérisque sont attribuées à $C_2H_2-H^{37}Cl$. Les raies de $K_a=2$ et 4 ne sont pas visibles à cause de la statistique de spin qui les rend bien moins intenses que les raies de $K_a=0, 1$ et 3.*

à 3. Nous avons ensuite utilisé les différences de combinaisons à partir des fréquences des raies attribuées pour déterminer indépendamment les constantes rotationnelles du niveau $v=0$ puis celles du niveau $v=1$ en ajustant les valeurs des énergies données par le Hamiltonien de Watson de l'équation 3.2. Nous nous sommes limités à déterminer les valeurs de A , B , C , Δ_{JK} et Δ_K et en fixant toutes les constantes d'ordre supérieur à 0 puisque l'ajustement de ces dernières introduisait des variations anormalement grandes d'un niveau vibrationnel à un autre et une perte de précision dans la détermination des autres constantes. Cela indique que les fréquences des raies attribuées n'étaient pas assez sensibles aux valeurs de ces constantes d'ordre élevé à cause des valeurs de J et de K_a trop faibles des transitions attribuées.

Une fois les constantes des deux niveaux déterminées indépendamment par les différences de combinaison, nous avons effectué un ajustement des fréquences observées pour déterminer la valeur du centre de bande de la vibration et pour améliorer la détermination de la valeur de A qui est la constante qui demande les plus grandes valeurs de J et de K_a pour être obtenue avec précision. Le fait que dans ce dernier ajustement les valeurs de B , C , Δ_{JK}

TAB. 3.4 – Constantes moléculaires de C_2H_2-HCl . Toutes les constantes sont en cm^{-1} . Le chiffre entre parenthèses indique l'incertitude de la détermination dans l'unité du dernier chiffre.

	$C_2H_2 - H^{35}Cl$		$C_2H_2 - H^{37}Cl$	
	micro-ondes ^a	ce travail	micro-ondes ^a	ce travail
A''	1.20021	1.196(4)	1.19980	^b
B''	0.082759	0.08275(1)	0.080870	^b
C''	0.077067	0.07703(1)	0.075368	^b
Δ''_J	0.264×10^{-6}	$0.262 \times 10^{-6}(8)$	0.254×10^{-6}	^b
Δ''_{JK}	0.165×10^{-4}	$0.171 \times 10^{-4}(7)$	0.158×10^{-4}	^b
A'	-	1.194(1)	-	1.197(6)
B'	-	0.08394(2)	-	0.08199(4)
C'	-	0.07859(2)	-	0.07636(4)
Δ'_J	-	$0.267 \times 10^{-6}(18)$	-	^b
Δ'_{JK}	-	$0.150 \times 10^{-4}(17)$	-	^b
ν_1	-	2806.9172(2)	-	2804.8418(3)

^a ref. [31]

^b constante fixée à la valeur donnée par les micro-ondes [31]

et Δ_K ne variaient pas dans la limite de leur intervalle de précision nous assure de la fiabilité de leur détermination. La table 3.4 résume les valeurs des paramètres moléculaires que nous avons obtenues à l'issue de ce dernier ajustement. Le premier point à souligner est le bon accord entre les constantes déterminées par Legon *et al.* [31] en micro-ondes et les nôtres pour $v=0$.

Le centre de bande est $2806.9172(2) \text{ cm}^{-1}$, ce qui conduit à un déplacement vibrationnel vers le rouge de 79.0606 cm^{-1} par rapport au centre de bande de la vibration de HCl isolé ($2885.9777 \text{ cm}^{-1}$ [73]).

Les fréquences des 150 raies de l'isotope $C_2H_2-H^{35}Cl$ et l'erreur de l'ajustement sur chacune de ces fréquences sont présentées dans l'annexe B.

A partir des constantes que nous avons déterminées pour $v=0$ et $v=1$, nous avons calculé un spectre synthétique. Le meilleur accord entre ce spectre et le spectre calculé a été obtenu pour une température rotationnelle de 10 K. Sur la figure 3.7, la dérivée seconde de ce spectre calculé est représentée avec le spectre observé. Il faut préciser que la statistique de spin n'a pas été prise en compte dans le spectre calculé. Cela explique les différences d'intensités relatives entre le spectre calculé et le spectre observé.

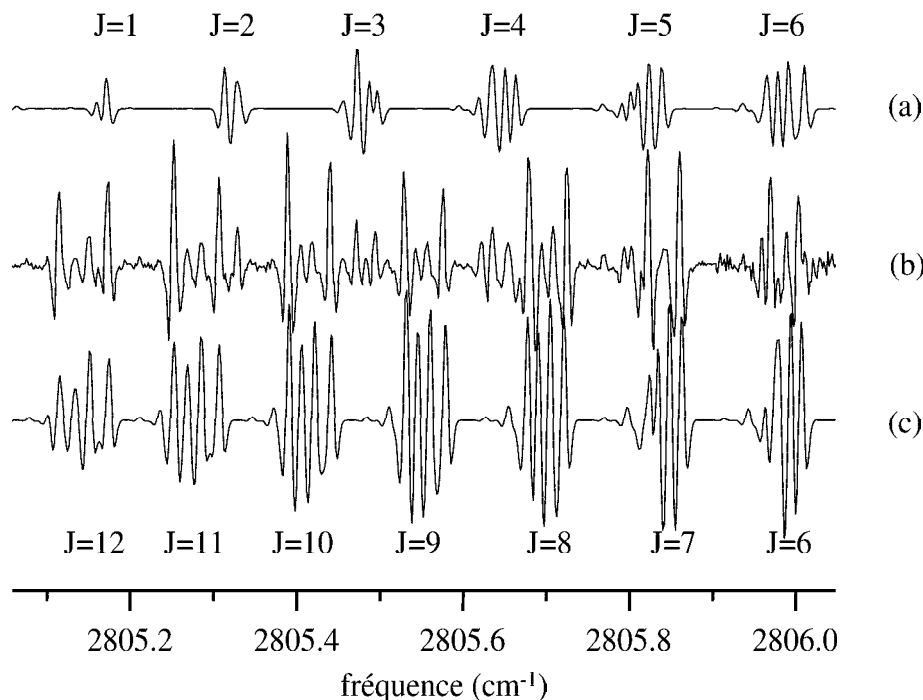


FIG. 3.7 – Comparaison d’une portion du spectre observé et des spectres calculés à partir des constantes déterminées dans ce travail pour les deux isotopes. (a) Spectre calculé avec les constantes de $C_2H_2-H^{37}Cl$. (b) Spectre observé. (c) Spectre calculé avec les constantes de $C_2H_2-H^{35}Cl$.

L’isotope $C_2H_2-H^{37}Cl$

Le spectre de l’isotope $C_2H_2-H^{37}Cl$ a été observé entre 2802 et 2808 cm^{-1} et son allure générale est exactement la même que celle de l’isotope $C_2H_2-H^{35}Cl$ que nous avons largement présentée plus haut. Le rapport d’intensité entre le spectre de $C_2H_2-H^{35}Cl$ et celui de $C_2H_2-H^{37}Cl$ est 1 : 3 conformément à l’abondance isotopique naturelle dans le mélange gazeux envoyé dans le jet qui est 25% de $H^{37}Cl$ pour 75% de $H^{35}Cl$.

Comme on peut le voir sur la figure 3.7, la branche R de $C_2H_2-H^{37}Cl$ est partiellement recouverte par la branche P de $C_2H_2-H^{37}Cl$. Par conséquent, nous n’avons attribué que 61 raies à l’absorption de l’isotope $C_2H_2-H^{37}Cl$. Ce nombre de raies ne nous a pas permis d’utiliser les combinaisons de différences pour déterminer les constantes du niveau $v=0$ et nous les avons fixées aux valeurs données par l’étude en micro-ondes [31] ainsi que les constantes de distorsion centrifuge du niveau $v=1$. Les valeurs de A , B et C de $v=1$ et le centre de bande ont donc été déterminés de la même façon que celles de $C_2H_2-H^{35}Cl$. Ces valeurs sont données dans le tableau 3.4.

L’évolution des constantes A , B et C de $v=0$ à $v=1$ est identique pour les

deux isotopes et conduit aux mêmes conclusions. Le déplacement vibrationnel vers le rouge de $\text{C}_2\text{H}_2\text{-H}^{37}\text{Cl}$ est de 79.0284 cm^{-1} par rapport à la fréquence de vibration de H^{37}Cl (2804.8418 cm^{-1} [73]). Notre attribution du spectre de $\text{C}_2\text{H}_2\text{-H}^{35}\text{Cl}$ est confirmée par le fait que toutes les constantes des deux isotopes sont identiques à la substitution isotopique près.

On trouvera les fréquences des raies attribuées au spectre de $\text{C}_2\text{H}_2\text{-H}^{37}\text{Cl}$ dans l'annexe B.

3.3 Calculs *ab initio*

3.3.1 Choix de la méthode

Afin d'avoir des informations sur des propriétés du complexe que les expériences n'ont pas pu délivrer jusque là (fréquences harmoniques de toutes les vibrations, énergie de point zéro (ZPE pour Zero Point Energy), variations structurales des deux molécules dans le complexe), nous avons entrepris des calculs de chimie quantique au niveau CCSD(T). Nous avons choisi ce niveau de théorie car il est considéré à l'heure actuelle comme un des niveaux les plus sophistiqués utilisables pour des systèmes de taille relativement modeste comme le complexe $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$ compte tenu des performances des ordinateurs. Nous comptons donc, à la fois exploiter des résultats pour étayer notre analyse des résultats expérimentaux et éprouver les possibilités de précision de tels calculs.

Tous les calculs présentés ont été effectués avec le programme GAUSSIAN 94 [74].

3.3.2 Choix de la base d'orbitales atomiques

Nous avons choisi comme base d'orbitales atomiques la base établie par Dunning [75, 76] appelée cc-pVTZ. Pour faire ce choix, nous avons comparé les propriétés des monomères (géométries, énergies, fréquences harmoniques des vibrations) calculées avec différentes bases (cc-pVDZ (moins riche), cc-pVQZ et cc-pV5Z (plus riches)). Les résultats obtenus avec les différentes bases sont présentés dans la table 3.5. Les résultats résumés dans la table 3.5 montrent clairement que les propriétés aussi bien structurales que vibrationnelles sont mal décrites avec la base cc-pVDZ tandis que la base cc-pVTZ permet d'avoir de bien meilleurs résultats par rapport aux valeurs expérimentales. L'ordre de grandeur de la différence entre les distances interatomiques

TAB. 3.5 – *Propriétés des monomères calculées au niveau CCSD(T) avec différentes bases d’orbitales atomiques (distances en Å, fréquences en cm⁻¹).*

	résultats expérimentaux	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-PV5Z
r_{HCl}	1.2745	1.2899	1.2773	1.2769	1.2759
élongation H-Cl	2991 ^a	3018	3000	2996	2998
r_{CH}	1.203	1.228	1.209	1.206	
r_{CC}	1.060	1.079	1.063	1.063	
élongation C-H symétrique	3478	3500	3511	3502	
élongation C-C	2006 ^b	1986	2001	2006	
élongation C-H asymétrique	3393 ^b	3410	3410	3410	
pliage CH symétrique	643 ^b	527	578	596	
pliage CH asymétrique	751 ^b	734	746	747	

a ref. [73]

b ref. [77, 78]

calculées et expérimentales tombe de 10^{-2} pour la base cc-pVDZ à 10^{-3} pour la base cc-pVTZ et les fréquences harmoniques sont aussi notablement améliorées. D’autre part, l’amélioration des résultats obtenus avec la base cc-pVQZ n’est pas assez importante pour justifier l’utilisation de cette base pour les calculs du complexe par rapport au temps de calculs considérables que cela aurait demandé.

3.3.3 Propriétés calculées - Résultats

La table 3.6 résume les paramètres structuraux que nous avons calculés en comparaison à ceux obtenus par les précédentes études théoriques [64, 65, 66, 67, 68, 69, 70].

Les énergies de liaison du complexe, corrigées ou non de la BSSE et prenant en compte ou pas la ZPE, sont présentées dans la table 3.7. Afin de rendre aisée la comparaison avec les résultats des travaux antérieurs présentés dans cette table, nous avons calculé la BSSE et la ZPE au niveau de théorie et avec les bases adéquats. Les valeurs calculées de la fréquence harmonique du mode d’élongation intermoléculaire ν_{11} et du déplacement vers le rouge du mode ν_1 sont aussi présentées dans cette table.

Nous avons calculé les fréquences vibrationnelles harmoniques pour toutes les formes isotopiques du complexe jusqu’alors observées expérimentalement ($C_2H_2-H^{35}Cl$, $C_2H_2-H^{37}Cl$, $C_2H_2-D^{35}Cl$ et $C_2H_2-D^{37}Cl$) et nous les présentons

TAB. 3.6 – Géométrie du complexe C_2H_2-HCl (distances en Å, angles en degrés, constantes rotationnelles en cm^{-1}). Les valeurs entre parenthèses indiquent la différence avec la valeur calculée dans la molécule isolée et les valeurs entre crochets sont les valeurs expérimentales.

	CCSD(T) cc-pVTZ	HF 6-31G*	MP2 6-311++G**
r_{HCl}	1.283 (0.005)	1.269 (0.002)	1.278 (0.005)
r_{CH}	1.064 (0.0009)	1.058 (0.002)	1.066 (0.001)
r_{CC}	1.210 (0.0009)	1.187 (0.002)	1.217 (0.001)
R	3.642	3.854	3.679
θ	179.8 (0.2)	179.4 (0.6)	179.4 (0.6)
A	1.169 [1.196]		
B	0.0834 [0.0827]		
C	0.079 [0.077]		

TAB. 3.7 – Energie de liaison du complexe en cm^{-1} . Les valeurs en italiques sont celles que nous avons calculées suivant les méthodes indiquées dans la littérature pour faciliter les comparaisons avec nos résultats.

	CCSD(T) cc-pVTZ	MP2 6-311++G**	MP4 ^a 6-31G*
ΔE	932	1102	980
BSSE	128	<i>433</i>	<i>329</i>
D_e	804	<i>668</i>	<i>652</i>
ZPE	344	<i>309</i>	315
D_0	460	<i>359</i>	<i>337</i>
$\Delta\nu_{HCl}$	75	<i>69</i>	73
ω_H	92	<i>88</i>	85

^a Energies calculées en utilisant une géométrie optimisée au niveau SCF/6-31G*.

dans la table 3.8.

3.4 Discussion

Les résultats que nous avons obtenus, tant par l'expérience que par les calculs vont maintenant être mis en commun afin d'extraire un maximum d'informations sur le complexe.

3.4.1 Structure du complexe

La géométrie en T du complexe est la première information structurale que tous les travaux confirment (expérimentaux et théoriques).

L'augmentation des valeurs expérimentales de B et C quand le mode ν_1 est

TAB. 3.8 – *Fréquences harmoniques du complexe C_2H_2 -HCl sous différentes formes isotopiques calculées au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ exprimées en cm^{-1} . Les valeurs données sous les fréquences du complexe sont les déplacements vibrationnels calculés et les chiffres entre parenthèses sont les déplacements expérimentaux.*

X	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6	ν_7	ν_8	ν_9	ν_{10}	ν_{11}	ν_{12}
$H^{35}Cl$	2925 75(79)	3502 9	1997 4	3401 9(10)	581 -3	599 -22	749 -3	760 -14	324	260	92	67
$H^{37}Cl$	2923 75(79)	3502 9	1997 4	3401 9(10)	581 -3	599 -22	749 -3	761 -15	324	260	91	67
$D^{35}Cl$	2098 54	3502 9	1997 4	3402 8(9)	581 -3	598 -20	749 -3	761 -15	236	186	91	67
$D^{37}Cl$	2095 54	3502 9	1997 4	3402 8(9)	581 -3	598 -20	749 -3	761 -15	236	186	91	67
Molécules isolées												
$H^{35}Cl$	3000											
$H^{37}Cl$	2998											
$D^{35}Cl$	2152											
$D^{37}Cl$	2149											
C_2H_2		3511	2001	3410	578		746					

excité (table 3.4) indique que la distance intermoléculaire vibrationnellement moyennée est plus courte dans $v=1$ que dans $v=0$. Cet effet a été observé dans plusieurs complexes comparables. Il est dû à l'augmentation du moment dipolaire de HCl qui entraîne une augmentation des interactions intermoléculaires dans lesquelles il est impliqué. La force intermoléculaire étant plus importante, les deux molécules sont rapprochées.

La valeur de A n'est pas affectée dans la limite de la précision de notre détermination. Cela est normal puisque les déplacements d'atomes dus à la vibration excitée ne se produisent que le long de l'axe A et que A est sensible aux coordonnées orthogonales à cet axe.

Avant de comparer les paramètres structuraux expérimentaux et *ab initio* (table 3.6), il faut préciser deux points. Premièrement, les calculs *ab initio* standards comme ceux que nous venons de présenter aboutissent à la structure d'équilibre et donc aux paramètres d'équilibre (R_e , A_e , B_e , C_e) alors que les résultats expérimentaux sont des valeurs vibrationnellement moyennées (R_0 , A_0 , B_0 , C_0). Deuxièmement, la BSSE n'est prise en compte que pour le

calcul de l'énergie de liaison mais pas pour la détermination de la structure d'équilibre. Par conséquent, on s'attend à ce que la distance intermoléculaire *ab initio* soit trop courte et que les constantes rotationnelles théoriques soient trop grandes ...

Nous avons obtenu une valeur *ab initio* de la distance intermoléculaire R_e de 3.642 Å. Cette valeur est du même ordre de grandeur que la valeur expérimentale déterminée par Legon *et al.* (3.699 Å [31]) mais notablement inférieure (0.043 Å de différence). C'est l'illustration même des deux points qui viennent d'être évoqués. Il en est de même pour les constantes B et C dont les valeurs expérimentales sont supérieures aux valeurs théoriques.

La valeur *ab initio* de A peut être comparée à la valeur expérimentale mais aussi à la valeur calculée de B de la molécule C_2H_2 isolée (1.171 cm^{-1}). En effet, si l'acétylène était inchangé par la complexation avec HCl, on devrait avoir $A_{\text{complexe}} = B_{C_2H_2}$. L'optimisation de géométrie que nous avons effectuée (table 3.6) montre que les distances et angles interatomiques sont sensiblement modifiés par la complexation et explique pourquoi on obtient $A_{\text{complexe}} > B_{C_2H_2}$. La différence entre la valeur expérimentale et la valeur théorique de A s'explique par le fait que le calcul donne une structure à l'équilibre en T avec un angle intermoléculaire de 90° alors que la valeur expérimentale tient compte du mouvement de pliage intermoléculaire de point zéro qui a tendance à augmenter la valeur de A .

Nous venons de mentionner la modification par la complexation de la structure C_2H_2 dont nous sommes informés par les calculs. Il est instructif de considérer en détail ces modifications dans les deux constituants du complexe. Toutes les distances interatomiques sont plus longues dans le complexe que dans les molécules isolées mais c'est la distance H-Cl qui est la plus modifiée (0.006 Å d'allongement) par rapport aux distances C-H et C-C (0.0009 Å d'allongement pour les deux distances). Cela indique que la molécule HCl est la plus sensible à la complexation.

3.4.2 Vibrations et déplacements vibrationnels

Un de nos résultats expérimentaux important est le déplacement vibrationnel vers le rouge du mode ν_1 . Le résultat du calcul pour cette grandeur (75 cm^{-1}) est en bon accord avec la valeur expérimentale (79.0605 cm^{-1}). Ce déplacement vers le rouge est à mettre en relation avec l'attraction de l'hydrogène de HCl par C_2H_2 qui déforme la courbe d'énergie potentielle le long de la coordonnée H-Cl. Pour conduire à un déplacement vibrationnel vers le

rouge, il faut que la dérivée seconde au minimum de cette courbe dans le complexe soit inférieure à celle de la courbe de potentiel de HCl c'est-à-dire que le fond de la courbe doit être plus plat dans le complexe que dans HCl isolé. Nous analyserons en détail cette modification plus loin.

Le déplacement de la vibration ν_4 obtenu par notre calcul est en bon accord avec le résultat expérimental de Miller *et al.* [71] pour toutes les formes isotopiques qui avaient été détectées dans cette expérience.

On peut souligner que la vibration intramoléculaire la plus déplacée est celle de l'élongation H-Cl (ν_1). Cela est cohérent avec la constatation que nous avons faite plus haut que c'est la structure de cette molécule qui est la plus modifiée par la complexation. HCl est donc la molécule la plus affectée par la complexation.

Pour des raisons évidentes de géométrie, la dégénérescence du mode de pliage CH de C_2H_2 est levée par la complexation et on se retrouve avec des modes de pliage dans le plan du complexe (ν_5 et ν_7) et hors du plan (ν_6 et ν_8). Il est intéressant de remarquer que les fréquences des modes de pliage hors plan ne sont presque pas déplacées tandis que celles des modes de pliage dans le plan sont les plus déplacées des vibrations de C_2H_2 (22 cm^{-1} de déplacement vers le bleu pour le mode symétrique et 14 cm^{-1} pour le mode asymétrique, toujours vers le bleu). Ce déplacement vers le bleu peut s'expliquer par l'encombrement stérique de l'hydrogène de HCl qui repousse les atomes d'hydrogène de l'acétylène et gêne le mouvement de pliage dans le plan mais pas celui hors plan. Le fond de la courbe de potentiel relative à ce mouvement est donc plus étroit dans le complexe que dans C_2H_2 isolé. Une fois de plus, cette constatation est à mettre en relation avec le résultat de l'optimisation de géométrie qui trouve que C_2H_2 n'est plus linéaire dans le complexe mais légèrement coudée avec les atomes d'hydrogène à l'opposée de HCl.

La conclusion de l'analyse des différentes valeurs des déplacements vibrationnels est que ces grandeurs sont des témoins de l'influence de la complexation sur les différents composants. Nous verrons plus loin à quel point ces modifications peuvent être déterminées et analysées par les méthodes de chimie quantique.

3.4.3 Energie de liaison du complexe

Les déplacements vibrationnels que nous pouvons mesurer expérimentalement nous informe qualitativement sur la force intermoléculaire qui lie le

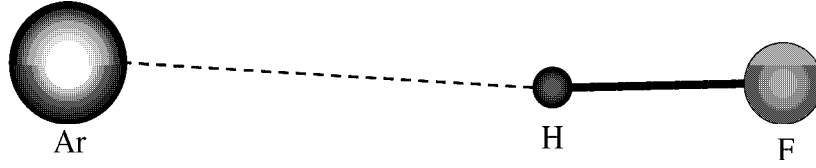


FIG. 3.8 – *Le complexe Ar-HF pour lequel l'approximation pseudo-diatomique a donné des résultats très satisfaisants [16].*

complexe : plus le déplacement est grand, plus la force est grande. En revanche, on ne peut pas tirer d'information qualitative sur l'intensité de l'interaction. Heureusement, il existe une relation entre la constante de force de l'interaction intermoléculaire et les constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge déterminées expérimentalement. Cette relation a été établie par Millen [46] qui a généralisé l'approximation pseudo-diatomique, qui est correcte surtout pour les complexes linéaires, au cas des complexes non-linéaires plans de symétrie C_{2v} dont les deux composants sont dans deux plans perpendiculaires. Afin de comprendre l'idée qui est derrière la formule que nous allons utiliser, il suffit de présenter le principe de l'approximation pseudo-diatomique dans le cas du complexe linéaire triatomique Ar-HF présenté figure 3.8. Pour un tel système triatomique on peut écrire [79] :

$$D = 4B^3 \left(\frac{\zeta_{21}^2}{\omega_3^2} + \frac{\zeta_{23}^2}{\omega_1^2} \right) \quad (3.2)$$

où B et D sont les constantes de rotation et de distorsion centrifuge du complexe, ω_1 est la fréquence harmonique du mode d'élongation H-F, ω_3 est la fréquence harmonique du mode d'élongation intermoléculaire et ζ_{21} et ζ_{23} sont les constantes de couplage entre le mode de pliage intermoléculaire doublement dégénéré et les modes d'élongation. Une des particularités des

complexes est que les fréquences des modes de vibration intermoléculaire sont bien plus basses que les modes de vibrations intramoléculaires. Ainsi $\omega_1 \gg \omega_3$, $\zeta_{21} \cong 1$ et $\zeta_{23} \ll 1$. L'approximation pseudo-diatomique résulte de cela et revient à considérer que la molécule diatomique est rigide et que seule la liaison intermoléculaire vibre [80]. Ainsi on obtient :

$$k_3 = 4\pi^2 \mu \omega_3^2 = \frac{16\pi^2 \mu B^3}{D} \quad (3.3)$$

où k_3 est la constante de force de l'élongation intermoléculaire et μ est la masse réduite du complexe.

Pour les complexes plans de symétrie C_{2v} , Millen [46] a obtenu une expression semblable à l'équation 3.3 mais qui tient compte de la structure du complexe. Dans le cas qui nous intéresse de C_2H_2-HCl , le mode d'élongation intermoléculaire est ν_{11} . La constante de force de cette vibration s'écrit donc k_{11} et l'équation 3.3 devient :

$$k_{11} = \frac{8\pi^2 \mu}{\Delta_J} \left[B^3 (1 - b) + C^3 (1 - c) - \frac{1}{4} (B - C)^2 (B + C) (2 - b - c) \right] \quad (3.4)$$

où

$$b = \frac{B}{B_{HCL}} + \frac{B}{B_{C_2H_2}} \quad (3.5)$$

et

$$c = \frac{C}{C_{HCL}} + \frac{C}{B_{C_2H_2}} \quad (3.6)$$

Les hypothèses faites pour obtenir l'équation 3.4 sont :

- Il n'y a aucun couplage entre l'élongation intermoléculaire et les vibrations intramoléculaires.
- La distorsion centrifuge du complexe est uniquement due à l'élongation de la distance intermoléculaire.

La première hypothèse se justifie par les grandes différences de fréquences entre les vibrations intramoléculaires et comme on s'intéresse particulièrement à l'élongation H-Cl, on peut remarquer sur la table 3.8 que la valeur de la fréquence harmonique du mode d'élongation intermoléculaire ne dépend pas de l'isotope du chlorure d'hydrogène. Cela indique que le mode d'élongation intermoléculaire n'est pas couplé à la vibration ν_1 . Cette vérification appuie l'application de la formule 3.4 aux constantes que nous avons obtenues à partir de notre spectre expérimental.

La deuxième hypothèse se justifie par le fait que l'élongation intermoléculaire est un des deux modes de plus basse fréquence du complexe bien en dessous

TAB. 3.9 – *Contributions en cm^{-1} de chaque interaction intermoléculaire.*

répulsion	électrostatique	polarisation	dispersion	énergie d'interaction
647	-777	-147	-500	-777

des autres fréquences. C'est-à-dire que c'est un mode très "mou" facilement déformable par la force centrifuge.

A partir de l'équation 3.4 on peut estimer les valeurs harmoniques de l'élongation intermoléculaire ν_{11} . On obtient 85 cm^{-1} et 86 cm^{-1} selon que l'on utilise les constantes spectroscopiques déterminées pour $v=0$ ou $v = 1$ respectivement. On peut remarquer que l'accord avec la valeur *ab initio* (92 cm^{-1}) est assez bon. Le fait que HCl soit excité vibrationnellement ou non n'induit pas un grand changement dans la vibration ν_{11} ce qui confirme que les deux vibrations ne sont pas grandement couplées.

Pour aller plus loin avec ce modèle et obtenir l'énergie de liaison D_e du complexe il faut supposer une forme pour le potentiel intermoléculaire. Le choix de la variation de l'énergie potentielle en fonction de la distance interatomique n'est pas évident et pour le faire correctement, il faut avoir une estimation des contributions de chaque interaction à la liaison intermoléculaire. Nous avons donc accompli une exploration globale de la surface d'énergie potentielle avec la méthode du recuit simulé. Ce travail a abouti à un seul minimum de la surface d'énergie potentielle dont la structure en T est en accord avec tous les calculs et avec tous les résultats expérimentaux. La table 3.9 présente les contributions de chaque interaction.

On voit que pour les interactions attractives, la plus importante est l'interaction électrostatique qui est surtout dominée par l'interaction entre le dipôle de HCl et le quadrupôle de C_2H_2 qui varie comme R^{-4} . Cela dit, on ne peut pas négliger la somme de la polarisation et de la dispersion qui varient toutes les deux essentiellement en R^{-6} . La répulsion sera dans tous les cas représentée par une dépendance en R^{-12} .

On peut donc considérer que si on modélise le potentiel intermoléculaire par un potentiel de type Lennard-Jones LJ 4-12 (ne décrivant que l'interaction électrostatique) l'interaction sera surestimée tandis que si on considère un potentiel LJ 6-12 (ne décrivant que la somme de la polarisation et de la dispersion) elle sera sous-estimée. Si on détermine l'énergie de liaison à partir de ces deux potentiels modèles, on aura donc un encadrement raisonnable de la valeur de D_e .

A partir du potentiel LJ 6-12 on obtient l'expression suivante pour l'énergie

de liaison :

$$D_e = \frac{R_e^2 \mu 4\pi^2 \omega_{11}^2 c^2}{72} \quad (3.7)$$

où R_e , qui est la distance entre les centres de masse des deux composants du complexe, a été fixé à la valeur donnée par l'étude micro-onde [31] de 3.699 Å. L'équation 3.7 conduit à $D_e = 635 \text{ cm}^{-1}$. Avec le potentiel LJ 4-12, l'équation 3.7 devient :

$$D_e = \frac{R_e^2 \mu 4\pi^2 \omega_{11}^2 c^2}{48} \quad (3.8)$$

et on obtient $D_e = 952 \text{ cm}^{-1}$. On peut donc conclure de nos résultats expérimentaux que l'énergie de liaison du complexe doit être comprise entre 635 et 952 cm^{-1} . En première approximation, on peut essayer de localiser la valeur de D_e dans cet intervalle en utilisant le potentiel suivant :

$$V(R) = \frac{\alpha}{R^{12}} + \frac{\beta}{R^6} + \frac{\gamma}{R^4} \quad (3.9)$$

et en choisissant les valeurs de α , β et γ à partir des rapports des contributions des interactions auxquelles elles se réfèrent. On obtient alors une estimation pour l'énergie de liaison $D_e = 810 \text{ cm}^{-1}$. Même si cette dernière valeur n'est qu'une estimation, on peut apprécier son bon accord avec la valeur de 804 cm^{-1} obtenue avec les calculs *ab initio* en tenant compte de la BSSE. Dans le table 3.7, on peut remarquer que la BSSE n'est pas à négliger ici puisqu'elle représente près de 15% de l'énergie de liaison corrigée.

La table 3.7 présente des résultats obtenus avec différents niveaux de théorie [65, 70]. On peut remarquer que notre valeur de la BSSE est largement plus petite que les autres. Cela est dû au fait que nous avons utilisé une base d'orbitales atomiques beaucoup plus étendue que dans les autres études. D'autre part, nous obtenons une valeur de l'énergie de liaison plus grande une fois la BSSE corrigée. Cela s'explique encore par le choix de la base d'orbitales atomiques qui permet de mieux décrire la dispersion.

La prise en compte de l'énergie de point zéro (ZPE) conduit à une valeur de $D_0 = D_e - ZPE = 460 \text{ cm}^{-1}$. Les valeurs de la ZPE étant à peu près équivalente quelque soit le niveau de théorie, le D_0 donné par notre calcul CCSD(T)/cc-pVTZ reste le plus grand. C'est cette valeur qui doit être comparée à celle donnée par Miller *et al.* [72] de 830 cm^{-1} . L'écart entre notre valeur calculée et cette valeur expérimentale est considérable (presque 100% de la valeur calculée) et ne peut pas être expliqué par le fait que notre valeur de la ZPE a été calculée dans le cadre de l'approximation harmonique comme dans tout calcul *ab initio* standard. Cet écart doit donc être considéré avec attention afin de tenter d'expliquer son origine.

3.5 Bilan provisoire

A ce stade, il semble opportun de résumer les résultats obtenus afin de comprendre les motivations qui nous ont poussés à aller plus loin dans l'étude du complexe $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$ aussi bien du point de vue théorique que du point de vue expérimental.

Les résultats expérimentaux et théoriques que nous avons obtenus nous ont permis d'avoir un certain nombre d'informations sur la liaison intermoléculaire :

- raccourcissement de la distance intermoléculaire à cause de l'excitation du mode ν_1 déduit de la variation des constantes B et C expérimentales.
- contributions des différentes interactions jouant un rôle dans la liaison intermoléculaire grâce à la méthode du recuit simulé.
- estimation de l'énergie de liaison à partir des constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge expérimentales.

et sur l'effet de la complexation sur les propriétés intramoléculaires des composants du complexe :

- variation de la géométrie des molécules grâce à l'optimisation de géométrie *ab initio*.
- déplacements vibrationnels pour toutes les vibrations intramoléculaires grâce aux calculs et expérimentalement pour le mode ν_1 .

Les résultats des calculs *ab initio* que nous avons faits sont globalement en bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles et le niveau de théorie CCSD(T)/cc-pVTZ donne entière satisfaction. Cependant certains points méritent d'être soulevés :

- Il n'est pas possible d'établir la raison pour laquelle la valeur de l'énergie de liaison donnée par Miller *et al.* [72] est si différente de celle donnée par nos calculs qui est d'ailleurs en bon accord avec les estimations qui ont pu être faites à partir de nos résultats expérimentaux.
- Les calculs que nous avons effectués donnent des informations sur la structure à l'équilibre (au fond du puits de potentiel) et ne peuvent donc pas être directement comparés aux résultats que nous avons déterminés expérimentalement qui résultent de la géométrie moyennée sur le mouvement de point zéro pour ceux de l'état vibrationnel fondamental et sur la vibration d'élongation H-Cl pour ceux de l'état vibrationnel excité.

- La précision de la valeur issue des calculs du déplacement vibrationnel du mode ν_1 est moins bonne que celle de la fréquence harmonique de cette vibration dans la molécule isolée.

Des travaux théoriques et expérimentaux étaient donc nécessaires.

Du point de vue théorique, nous avons décidé d'étudier avec soin le potentiel intermoléculaire au delà de l'approximation harmonique avec l'ambition d'une part d'obtenir des résultats plus précis et pouvant être directement comparés avec les résultats expérimentaux et d'autre part de lever le voile sur la valeur de l'énergie de liaison. C'est ce travail que nous allons maintenant présenter. Ensuite, nous décrirons l'expérience que nous avons tentée dans le but de déterminer l'énergie de liaison du complexe.

3.6 Potentiel intermoléculaire anharmonique *ab initio*

Outre les points qui viennent d'être évoqués, certains effets étaient négligés dans le calcul *ab initio* standard que nous avons effectué et il nous semblait important d'en tenir compte pour décrire correctement les propriétés du complexe $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$. Ces effets se comptent au nombre de trois :

- La BSSE était considérée uniquement pour le calcul de l'énergie de liaison mais pas dans la détermination de la structure d'équilibre. En tenir compte entièrement doit changer la forme des surfaces d'énergie potentielle et donc modifier les résultats sur la structure du complexe, sur les fréquences des vibrations et aussi sur l'énergie de liaison.
- La vibration d'élongation H-Cl est connue pour être très anharmonique [73]. Rien n'indique que l'effet de cette anharmonicité doit être le même dans le complexe que dans la molécule isolée. Nous voulions donc tenir compte de cette anharmonicité ainsi que de celle des mouvements intermoléculaires.
- Le couplage entre les mouvements intermoléculaires et les mouvements intramoléculaires est à prendre en compte pour la détermination des déplacements vibrationnels. Il nous fallait donc pouvoir évaluer l'efficacité de ces couplages.

Pour tenir compte de l'anharmonicité dans les calculs *ab initio*, il est nécessaire d'effectuer ce que l'on appelle des calculs de grille. Cela consiste à calculer l'énergie du système pour un ensemble de configurations (la grille) représentatives des processus que l'on se propose d'étudier. L'avantage de

TAB. 3.10 – *Différentes optimisations de géométrie du complexe C_2H_2-HCl . Les distances sont en Å, les angles en degrés et les énergies en Hartrees.*

	opt1	opt2	opt3
r_{HCl}	1.283	1.283	1.283
r_{CH}	1.064	1.064	1.064
r_{CC}	1.210	1.211	1.210
R	3.646	3.645	3.646
$\widehat{HCC}$	179.8	180	180
E	-537.5291116	-537.5291078	-537.5291063

ces méthodes et qu'elles permettent de tenir compte de la BSSE pour chaque configuration de la grille et donc d'obtenir des résultats tenant compte complètement de cette erreur.

Nous avons donc effectué un calcul de grille pour le complexe C_2H_2-HCl au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ puisque les résultats obtenus avec le calcul standard étaient satisfaisants. Nous allons présenter le principe sur lequel repose ce calcul avant d'en donner les résultats.

3.6.1 Méthode théorique

Calculs préliminaires

Les calculs au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ étant assez coûteux en temps de calcul, nous avons effectué plusieurs calculs standards d'optimisation de géométrie du complexe afin de déterminer l'importance de la variation de tel ou tel paramètre structural dans la détermination de l'énergie du complexe. Le calcul présenté dans la section 3.3 est celui de l'optimisation la plus "riche" (opt1) puisque toutes les distances interatomiques (H-Cl, C-C, C-H), la distance intermoléculaire (R) et l'angle $\widehat{HCC}$ ont été optimisés. Nous avons effectué deux autres types d'optimisations :

- En n'optimisant que les distances H-Cl et R (opt2).
- En optimisant les distances H-Cl, R et CC (opt3).

La table 3.10 résume les résultats obtenus avec ces trois différents calculs. On peut remarquer que l'optimisation des paramètres de C_2H_2 n'améliore l'énergie totale du système que de 1 cm^{-1} ($0.5 \times 10^{-6} \text{ H}$) et les structures de chaque composant ne sont pas très différentes d'une optimisation à une autre.

De surcroît, il est utile de remarquer que le mouvement de l'élongation H-Cl a lieu le long de l'axe A du complexe et que l'élongation intermoléculaire est le seul mouvement intermoléculaire à avoir lieu sur le même axe. Etant

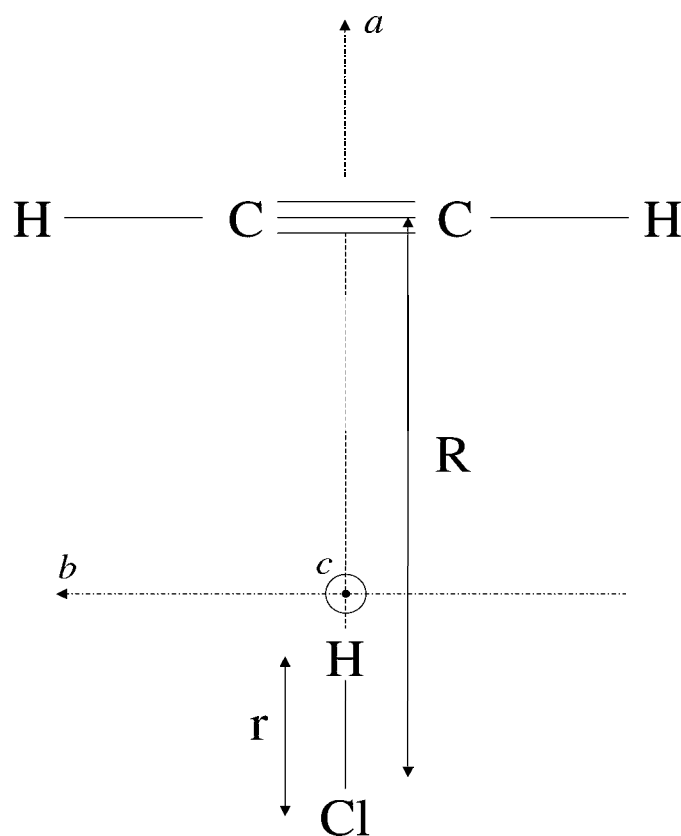


FIG. 3.9 – *Coordonnées suivant lesquelles l'hypersurface de potentielle est explorée. R est la distance entre les centres de masse et r est la distance H-Cl.*

donné que nous voulons nous intéresser surtout au mouvement de H-Cl et à son couplage avec le mouvement intermoléculaire, nous allons explorer l'hypersurface de potentiel uniquement le long de la coordonnée r correspondant à la distance H-Cl et de la coordonnée R correspondant à la distance entre les centres de masses des deux molécules. Nous nous proposons donc de travailler sur une grille à deux dimensions. La figure 3.9 représente ces deux coordonnées et rappelle les axes principaux d'inertie du complexe.

Principe du calcul

Le calcul standard des fréquences harmoniques du complexe donne 92 cm⁻¹ pour l'élongation intermoléculaire ν_{11} et 2925 cm⁻¹ pour l'élongation H-Cl ν_1 . Ces fréquences indiquent que le temps caractéristique de la vibration

intramoléculaire est 30 fois plus rapide que celui de la vibration intermoléculaire. Cette grande différence dans les temps caractéristiques de ces deux vibrations permet de dire que le mouvement intermoléculaire est gouverné par un potentiel effectif moyenné sur le mouvement intramoléculaire de H-Cl plus rapide. Le but de ce travail est de déterminer ce potentiel effectif de l'élongation intermoléculaire et d'établir à quel point l'état vibrationnel dans lequel se trouve le mode ν_1 affecte ce potentiel. De là, nous voulons tirer des informations directement comparables avec les données expérimentales comme le déplacement vibrationnel de ν_1 et la structure vibrationnellement moyennée du complexe. Pour ce faire, nous allons suivre la procédure présentée par Rohrbacher *et al.* [81] qui est une simplification de la méthode initialement proposée par Beswick et Jortner [82] pour traiter la prédissociation vibrationnelle d'un complexe composé d'un atome de gaz rare et d'une molécule diatomique. L'idée est de remplacer C_2H_2 par un atome situé sur le centre de masse et de faire jouer à HCl le rôle de la molécule diatomique. La différence entre les temps caractéristiques des deux vibrations que l'on considère nous permet d'effectuer une séparation de type Born-Oppenheimer entre la coordonnée relative au mouvement lent (R) et celle du mouvement rapide (r). Les coordonnées R et r sont les coordonnées de Jacobi. Ce système de coordonnées a été choisi afin d'éviter les problèmes liés au traitement des couplages cinétiques que l'on aurait rencontrés si on avait choisi, par exemple, la distance H-centre de la liaison CC pour décrire le mouvement intermoléculaire.

Avec ce choix de coordonnées et après avoir effectué leur séparation, on peut écrire le Hamiltonien du système à deux dimensions :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V_{HCl}(r) + W(R, r) \quad (3.10)$$

où $\mu = \frac{M_H M_{Cl}}{M_H + M_{Cl}}$, $m = \frac{M_{HCl} M_{C_2H_2}}{M_{HCl} + M_{C_2H_2}}$, $V_{HCl}(r)$ est le potentiel de la vibration de HCl et $W(R, r)$ représente l'interaction intermoléculaire.

La fonction d'onde s'exprime de la façon suivante :

$$\Psi_{v,l}(r, R) = \chi_v(r) \times \phi_l(R) \quad (3.11)$$

où v est le nombre quantique de vibration du mode ν_1 et l le nombre quantique de vibration du mode ν_{11} . Afin de ne plus avoir qu'à résoudre le problème pour R , on suppose que les fonctions d'onde vibrationnelles de HCl χ_v ne sont pas changées par la complexation. On écrit alors l'équation de Schrödinger de la façon suivante :

$$H \Psi_{v,l}(r, R) = E_{v,l} \Psi_{v,l}(r, R) \quad (3.12)$$

A partir des équations 3.10 et 3.11, l'équation 3.12 devient :

$$\{\mathcal{H} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + W(r, R)\} \chi_v(r) \phi_l(R) = E_{v,l} \chi_v(r) \phi_l(R) \quad (3.13)$$

avec

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_{HCl}(r) \quad (3.14)$$

qui est le Hamiltonien de HCl. Puisque

$$\mathcal{H} \chi_v = E_{HCl}(v) \chi_v \quad (3.15)$$

on obtient :

$$\{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + W_{vv}(R)\} \phi_l(R) = (E_{v,l} - E_{HCl}(v)) \phi_l(R) \quad (3.16)$$

où $W_{vv}(R)$ est le potentiel intermoléculaire moyenné sur la vibration de HCl dans l'état v , c'est-à-dire :

$$W_{vv}(R) = \int_0^\infty \chi_v^*(r) W(r, R) \chi_v(r) dr \quad (3.17)$$

C'est ainsi que l'on obtient un potentiel intermoléculaire à une dimension le long de la coordonnée R moyenné sur le mouvement de H-Cl dans l'état v .

La figure 3.10 schématise l'idée de ce travail. Les différentes propriétés du complexe que nous allons calculer y sont représentées.

En adoptant les notations de la figure 3.10, le déplacement vibrationnel de ν_1 s'obtient de la façon suivante :

$$\Delta\nu_1 = \widetilde{\Delta E_0} - \Delta E \quad (3.18)$$

Stratégie calculatoire

Maintenant que nous avons établi le principe à suivre pour arriver à nos fins, il nous faut pouvoir l'appliquer avec les restrictions imposées par le calcul numérique. A savoir :

- tenir compte des importants temps de calculs requis par le niveau de théorie CCSD(T)/cc-pVTZ,
- sur des ensembles discrets de valeurs de R et r .

La faible variation d'énergie du complexe calculée à partir d'une géométrie entièrement optimisée ou optimisée en "gelant" C_2H_2 à la configuration de la molécule isolée ne justifie pas que nous fassions une optimisation de géométrie à chaque configuration (R_i, r_j) du complexe compte tenu de l'énorme augmentation du temps de calcul que cela engendrerait. Nous avons donc

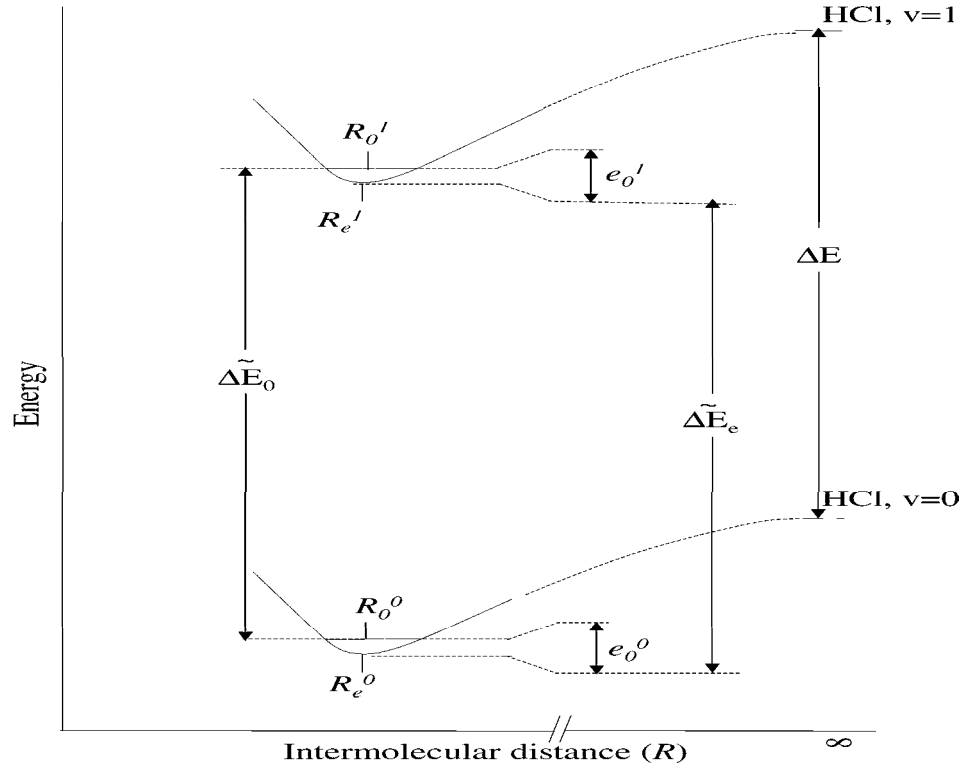


FIG. 3.10 – *Représentation schématique du potentiel intermoléculaire effectif.*

décidé de fixer la molécule C_2H_2 à sa structure du monomère pour toutes les configurations.

Afin d'obtenir les énergies des différents niveaux vibrationnels qui nous intéressent à partir de valeurs discrètes de l'énergie potentielle, on interpole les points calculés par une fonction spline [39]. Les fonctions d'ondes sont obtenues par l'algorithme de Numerov [83] puis l'équation de Schrödinger est exactement résolue numériquement. Cette procédure sera notée SNS dans la suite du texte (Spline+Numerov+Schrödinger).

Il faut maintenant choisir les ensembles discrets $\{r_i\}$ et $\{R_j\}$. Il faut d'une part avoir un nombre de configurations suffisant pour que l'interpolation soit la plus correcte possible et, d'autre part, que ce nombre n'engendre pas des temps de calcul trop importants. Dans ce but, nous avons retenu 16 valeurs de r non équidistantes entre 0.97 et 1.97 Å qui sont représentées sur la figure 3.11. La qualité de ces valeurs a été testée en appliquant la procédure SNS aux points correspondants de la courbe RKR de HCl [84]. Cela a donné une fréquence de 2886.4 cm^{-1} pour la transition $v = 1 \leftarrow v = 0$ en bon accord

TAB. 3.11 – *Résumé des résultats du calcul de grille. Les valeurs en italique correspondent aux résultats du niveau $v=1$, les autres sont les résultats du niveau $v=0$. Les distances sont en Å, les angles en degrés et les fréquences en cm^{-1} .*

	calcul harmonique ^a	calcul anharmonique	anharmonicité +BSSE	anharmonicité +BSSE+couplage	résultats expérimentaux
R_e	3.649	3.649 - <i>3.645</i>		3.681 - <i>3.676</i>	-
R_0	3.649	3.665 - <i>3.660</i>		3.698 - <i>3.693</i>	3.699 ^b
r_e	1.283	1.283		1.282	-
r_0	1.283	1.294 - <i>1.306</i>		1.294 - <i>1.306</i>	-
D_e	804	804		808	810
ν_1	2925	2805	2814.1	2814.9	2806.917
$\Delta\nu_1$	75	89.5	80.4	79.6	79.06
ν_{11}	92	88.0 - <i>90.0</i>		82.4 - <i>84.4</i>	-

^a résultats du calcul standard CCSD(T)/cc-pVTZ.

^b ref. [31]

avec la valeur expérimentale de 2885.9 cm^{-1} .

L'ensemble des distances intermoléculaires $\{R_j\}$ a été choisi de façon identique à la différence près que nous ne disposions pas de courbe de potentiel de référence. Nous avons donc calculé l'énergie du complexe pour plusieurs distances intermoléculaires autour de la distance d'équilibre donnée par le calcul standard (3.649 Å) comprises entre 2.84 et 4.54 Å avec un écart constant de 0.1 Å. De ce premier ensemble, nous avons extrait 7 valeurs de R allant de 3.44 à 4.14 Å qui permettaient de reproduire les énergies des niveaux vibrationnels $l = 0$ et $l = 1$ auxquelles l'ensemble initial conduisait.

Pour chacune des 112 (7×16) configurations nous avons calculé l'énergie du complexe en tenant compte de l'erreur de BSSE suivant la méthode de Boys et Bernardi [48]. Dans la suite du texte, nous appellerons X la valeur calculée sans correction de BSSE de la propriété X et X' sa valeur après la correction de BSSE. En particulier, $W(R_i, r_j)$ est la valeur de l'énergie du complexe à la configuration (R_i, r_j) sans correction de BSSE et $W'(R_i, r_j)$ la valeur corrigée.

3.6.2 Résultats

Tous les résultats que nous avons obtenus sont résumés dans la table 3.11 et nous allons maintenant présenter comment ils ont été obtenus et les commenter.

Structure d'équilibre

La structure d'équilibre du complexe non corrigée de la BSSE était directement donnée par le calcul standard avec $R_e=3.649$ Å et $r_e=1.283$ Å. Une fois la correction de BSSE accomplie on obtient $R'_e=3.681$ Å. Nous avons donc ajouté cette nouvelle distance intermoléculaire d'équilibre dans l'ensemble $\{R\}$ ainsi que les 16 configurations correspondantes $\{R'_e, r_j\}$. La grille finale est donc composée de 128 configurations (8×16).

Courbe de potentiel de HCl

HCl isolé : Le potentiel de HCl isolé a été calculé pour les 16 valeurs de r retenues pour la grille. Après avoir appliqué la procédure SNS, nous avons obtenu une fréquence pour $\nu_1^i=2894.5$ cm⁻¹ (l'exposant i indique que la molécule est isolée). La valeur harmonique de cette fréquence est de 3000.6 cm⁻¹ d'après le calcul standard. Si on compare ces deux valeurs avec les résultats expérimentaux (2885.9 et 2990.9 cm⁻¹ respectivement [73]), on remarque une erreur systématique de 10 cm⁻¹ environ. Cette erreur nous informe sur l'exactitude de notre méthode pour le calcul de cette propriété et nous nous attendons à la même erreur pour le calcul de ν_1 dans le complexe.

HCl dans le complexe : $W(R_e, r)$ est la courbe d'énergie potentielle du complexe le long de r avant la correction de BSSE, c'est-à-dire la courbe de potentiel de HCl dans le complexe. Ainsi, en appliquant la procédure SNS à $W(R_e, r_j)$, on obtient la fréquence anharmonique de l'élongation H-Cl dans le complexe $\nu_1=2805.5$ cm⁻¹ qui conduit à un déplacement vibrationnel vers le rouge $\Delta\nu_1=89.5$ cm⁻¹. Si on utilise maintenant $W'(R'_e, r_j)$, on obtient les valeurs corrigées de la BSSE $\nu'_1=2814.1$ cm⁻¹ et $\Delta\nu'_1=80.4$ cm⁻¹. La comparaison de $\Delta\nu_1$ et de $\Delta\nu'_1$ avec la valeur expérimentale (79.06 cm⁻¹) montre clairement que le calcul anharmonique conduit à une valeur largement surestimée de ce déplacement avec une précision moins bonne que le calcul standard mais que la prise en compte de l'erreur de superposition de base permet d'obtenir une valeur très proche du résultat expérimental. Il en résulte que les effets de l'anharmonicité et de la BSSE se compensent pour la détermination du déplacement vibrationnel de HCl. C'est la raison pour laquelle le calcul standard, qui ne tenait compte d'aucun de ces deux effets, a permis d'obtenir une valeur de 75 cm⁻¹ en bon accord avec le résultat expérimental. Etant donné que ces deux effets se compensent et ont tous les deux des conséquences sur les résultats qui sont loin d'être négligeables, il en

ressort que la prise en compte d'un des deux phénomènes demande la prise en compte de l'autre pour une analyse rigoureuse.

La figure 3.11 permet de comparer les courbes de potentiels que nous avons obtenus pour HCl isolé et pour HCl dans le complexe. Cela permet de préciser l'analyse du déplacement vibrationnel vers le rouge que nous avons faite à partir des premiers résultats. Nous avons proposé que ce déplacement vers les basses fréquences était dû à un aplatissement du fond de la courbe. La figure 3.11 permet de vérifier et d'expliquer cet aplatissement. On voit que la partie répulsive de la courbe est plus raide dans le complexe que dans le monomère alors que la partie attractive croît plus lentement. Ces changements s'expliquent par l'attraction de l'hydrogène de HCl par l'acétylène. Cette attraction s'oppose à la diminution de r (partie répulsive) tandis que son augmentation (partie attractive) est favorisée. Cette modification s'accompagne aussi d'un allongement de la distance d'équilibre r_e entre H et Cl. En effet, on trouvait 1.277 Å pour HCl libre et 1.283 Å pour HCl dans le complexe.

Par l'obtention des fonction d'ondes χ_0 et χ_1 , la procédure SNS permet aussi de calculer les distances d'équilibre H-Cl moyennées sur les deux états de vibration $v=0$ et $v=1$. On obtient $r_0^0 = 1.294$ et $r_0^1 = 1.306$ Å sans différences significatives entre les valeurs obtenues avant ou après correction de la BSSE. Cet allongement de la distance H-Cl par excitation du mode ν_1 est attendu et ne montre pas de différence que HCl soit libre ou complexé.

Courbe de potentiel intermoléculaire

Les valeurs de ΔE et $\widetilde{\Delta E}$ (figure 3.10) sont obtenues à partir des fréquences calculées plus haut. En effet, $\Delta E = \nu_1^i$ et $\widetilde{\Delta E} = \nu_1$. Il nous reste maintenant à déterminer $\widetilde{\Delta E}_0$ qui tiendra compte du couplage entre le mouvement intermoléculaire et le mouvement intramoléculaire.

Comme il vient d'être établi que la correction de BSSE s'imposait pour avoir une bonne description du déplacement vibrationnel du mode ν_1 , nous n'allons maintenant considérer que les résultats corrigés de la BSSE.

Pour chacune des 8 valeurs de R_i , nous avons construit la courbe $W'(R_i, r)$ en interpolant les 16 valeurs de $W'(R_i, r_j)$ puis nous avons calculé numériquement les intégrales de l'équation 3.17. Cela nous a fourni huit valeurs de $W'_{vv}(R)$ pour les deux états vibrationnels du mode ν_1 ($v=0$ et $v=1$). Enfin, nous avons appliqué la procédure SNS aux potentiels effectifs $W'_{00}(R)$ et $W'_{11}(R)$.

C'est ainsi que nous avons obtenu $e_0^0=42.9$ cm⁻¹ et $e_0^1=43.7$ cm⁻¹. Ces deux

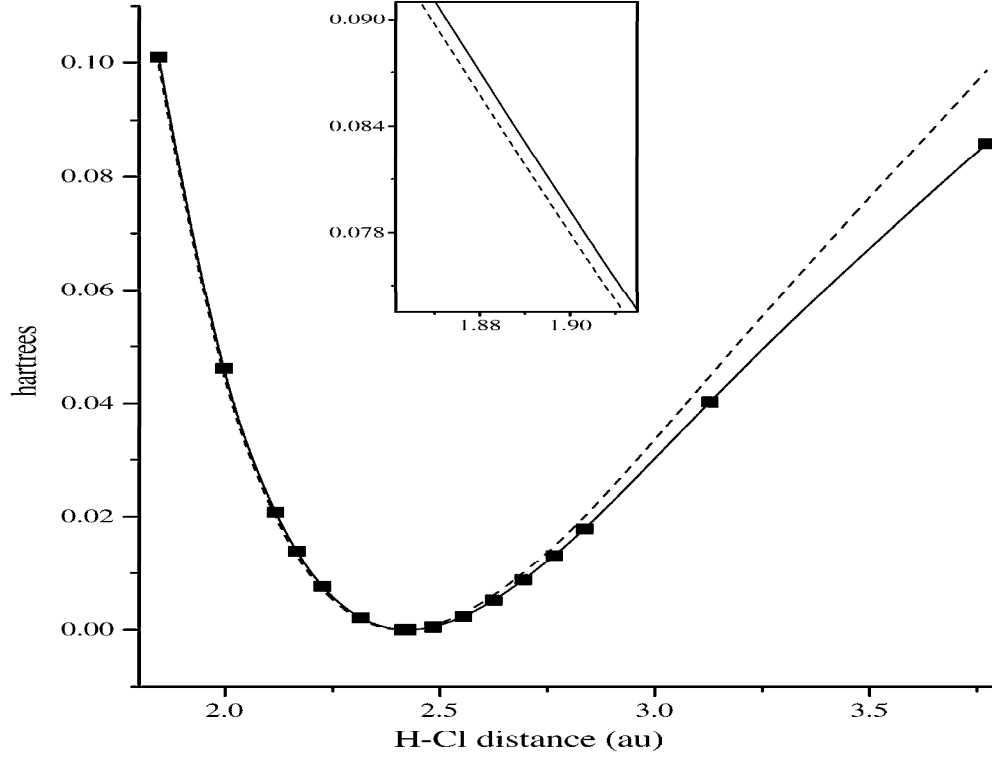


FIG. 3.11 – *Potentiel de HCl isolé (pointillés) et dans le complexe (trait plein). L'insert est un agrandissement de la partie répulsive.*

valeurs très proches nous indiquent que l'effet du couplage entre les modes ν_1 et ν_{11} est faible. Cela peut être la raison pour laquelle nous n'avons pas pu mesurer d'élargissement des raies par prédissociation sur notre spectre expérimental malgré la haute résolution de notre dispositif expérimental.

$\widetilde{\Delta E}_0$ est donné par :

$$\widetilde{\Delta E}_0 = \widetilde{\Delta E} - e_0^0 + e_0^1 \quad (3.19)$$

Cela nous donne $\widetilde{\Delta E}_0 = 2814.9 \text{ cm}^{-1}$ ce qui conduit à un déplacement vibrationnel $\Delta\nu_1 = 79.6 \text{ cm}^{-1}$ qui est en excellent accord avec le résultat expérimental (79.06 cm^{-1}).

La procédure SNS nous donnant aussi les fonctions d'ondes χ_{v0} pour $v=0$ et $v=1$, nous pouvons calculer les distances intermoléculaires moyennées sur le mouvement intramoléculaire dans $v=0$ et dans $v=1$. On obtient $R_0^0 = 3.698 \text{ \AA}$ qui est en très bon accord avec le résultat expérimental ($3.699 \text{ \AA}$ [31]) et $R_0^1 = 3.693 \text{ \AA}$. L'augmentation des constantes rotationnelles B et C qui a été révélée par l'analyse de notre spectre est la signature expérimentale de

ce raccourcissement de la distance intermoléculaire à cause de l'excitation du mode ν_1 . Ce raccourcissement est à mettre en relation avec l'augmentation du moment dipolaire de HCl à cause de l'augmentation de la distance moyenne H-Cl lorsque la vibration est excitée [73]. L'interaction intermoléculaire étant principalement gouvernée par l'interaction électrostatique, elle est plus importante dans $v=1$ que dans $v=0$. Les deux molécules sont donc plus proches lorsque le mode ν_1 est excité.

D'après les valeurs de R_e présentées dans la table 3.11, on peut remarquer que, pour la détermination de la distance intermoléculaire, les effets d'anharmonicité et de BSSE s'ajoutent et que la contribution de la BSSE est deux fois plus grande que celle de l'anharmonicité. Cela souligne l'importance de l'erreur de superposition de base dans la détermination des structures d'équilibre pour des systèmes comme C_2H_2 -HCl.

Le calcul standard nous avait donné une fréquence harmonique du mode ν_{11} de 92 cm^{-1} . Ce dernier travail nous a fourni les fréquences anharmoniques de ce mode lorsque $v=0$ (82.4 cm^{-1}) et lorsque $v=1$ (84.4 cm^{-1}). Le premier point qui peut être noté est que l'anharmonicité de ce mode (environ 10%) est assez importante compte tenu de la grande masse réduite associée à ce mouvement. Dans une très récente étude, Mikulskiene *et al.* [85] ont observé la bande chaude $\nu_1 - \nu_{11} + \nu_{11}$. A partir de l'analyse de la variation de l'intensité de la bande chaude, ils obtinrent une fréquence fondamentale de 83 cm^{-1} en très bon accord avec notre résultat. D'après notre calcul, le centre de bande de la bande chaude était prédit à $2806.9 - 82.4 + 84.4 = 2808.9\text{ cm}^{-1}$ alors qu'ils ont observé cette bande chaude à 2816 cm^{-1} . Cette valeur expérimentale nous indique que notre valeur calculée pour le mode ν_{11} lorsque l'élongation HCl est excitée sous-estime la valeur expérimentale. Cela peut être dû à un couplage entre ces deux modes d'autre nature que le couplage qui a été pris en compte dans nos calculs ou alors qu'il existe une résonance de Fermi entre le niveau d'énergie du premier état excité du mode ν_1 et le niveau de la bande chaude. En effet les deux vibrations sont de même symétrie et l'écart en énergie de 10 cm^{-1} nous permet de soupçonner qu'une telle résonance ait lieu.

Energie de liaison

Le calcul standard nous avait donné une énergie de liaison de 804 cm^{-1} . En réalisant ce calcul de grille avec une correction de BSSE point par point, nous obtenons une énergie de liaison de 808 cm^{-1} . Etant donné que les effets pris en compte dans ce travail ne modifiaient pas substantiellement la valeur

de D_e , nous avons voulu entreprendre le calcul de cette propriété avec une base beaucoup plus grande : la base "augmentée" aug-cc-pVTZ. Cette base, beaucoup plus étendue que la cc-pVTZ, comporte des orbitales diffuses qui permettent de mieux décrire la dispersion qui est l'interaction dont il est le plus difficile à rendre compte. Nous avons donc effectué un calcul d'énergie au niveau CCSD(T)/aug-cc-pVTZ à la géométrie d'équilibre du complexe calculée au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ. Ce calcul a fourni une valeur de l'énergie de liaison de 951 cm^{-1} . Comme il était prévu, l'utilisation de la base augmentée améliore la description de l'interaction de dispersion et la nouvelle valeur obtenue montre que la base employée dans le calcul de grille (cc-pVTZ) ne permet pas d'obtenir une convergence de la valeur de l'énergie de liaison du complexe. Il faut préciser ici que la grande taille de la base augmentée rend les calculs considérablement plus longs et il n'aurait pas été possible de mener à bien ce travail si nous avions utilisé la base augmentée pour toutes les configurations de la grille.

Afin, de pouvoir estimer une valeur limite de l'énergie de liaison, nous avons utilisé les résultats d'une étude très récente de Dunning Jr. [86] qui a étudié en détails la détermination de l'énergie de liaison de différents édifices moléculaires (des complexes les plus faiblement liés aux molécules les plus liées) avec les bases de type cc-pVXZ et aug-cc-pVXZ ($X=2,6$). Avec l'étude du dimère de l'eau $(\text{H}_2\text{O})_2$, il montra que l'utilisation d'une base cc-pVXZ conduisait à un résultat comparable à celui obtenu avec la base aug-cc-pV(X-1)Z. On peut alors supposer que le résultat que nous avons obtenu avec la base cc-pVTZ (800 cm^{-1}) est de même ordre que celui que nous aurions obtenu avec la base aug-cc-pVDZ. Son travail, lui permit aussi de rationaliser l'augmentation de la valeur calculée *ab initio* de l'énergie de liaison avec les bases aug-cc-pVXZ. Pour ce faire, pour tous les systèmes étudiés, il calcula l'énergie de liaison avec une base considérablement grande : la base d-aug-ccpV6Z. Il considéra alors, la valeur obtenu avec cette base comme étant une valeur limite. Pour le complexe Ar-HF, il montra que la base aug-cc-pVDZ conduisait une valeur de D_e représentant 61% de la valeur limite et que la base aug-cc-pVTZ permettait d'obtenir 87% de la valeur limite. Pour le complexe $(\text{H}_2\text{O})_2$, ces mêmes bases conduisaient à 86 et 94 % de la valeur limite, respectivement. Pour $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$, nous avons montré que la liaison intermoléculaire était principalement dominée par l'interaction électrostatique mais que la dispersion n'était pas à négliger. On peut alors considérer que, en terme d'interaction, ce complexe se situe entre Ar-HF (principalement lié par la dispersion) et $(\text{H}_2\text{O})_2$ (principalement lié par l'interaction électrosta-

tique). Ainsi, si on suppose que les 150 cm^{-1} d'amélioration de D_e obtenus avec la base augmentée correspondent comme dans le cas de Ar-HF à 26% de l'énergie de dispersion manquante et qu'il reste encore 13% à évaluer, on obtient une valeur limite de 1025 cm^{-1} . Si, enfin, on utilise les pourcentages obtenus avec $(\text{H}_2\text{O})_2$, la valeur limite devient 1065 cm^{-1} . L'accord entre ces deux valeurs nous autorise à penser que l'énergie de liaison de $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$ doit se trouver entre ces deux valeurs.

3.6.3 Conclusion du calcul de grille

Ce calcul nous a permis d'une part d'améliorer la précision des résultats obtenus avec le calcul standard et d'autre part d'obtenir les valeurs de certains paramètres vibrationnellement moyennés sur les mouvements de vibration considérés qui sont directement comparables avec les résultats expérimentaux. La distance intermoléculaire d'équilibre, la distance H-Cl, les fréquences de vibrations anharmoniques de l'élongation intermoléculaire ν_{11} et le déplacement vibrationnel de l'élongation H-Cl ν_1 ont été obtenus en très bon accord avec les résultats expérimentaux. Ces bons résultats nous confortent quant à la fiabilité de la méthode choisie et des approximations faites.

Outre cette amélioration des résultats calculés pour $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$, ce travail nous a permis d'analyser indépendamment les effets de l'anharmonicité, de l'erreur de superposition de base et du couplage entre les mouvements intramoléculaire et intermoléculaire. Ce dernier effet ne s'est pas révélé très influent sur les résultats. En revanche, les prises en compte de l'anharmonicité et de l'erreur de superposition de base se sont avérées capitales pour la détermination de la structure d'équilibre et du déplacement vibrationnel. Le fait que leurs effets se compensent pour la détermination du déplacement vibrationnel et qu'ils s'ajoutent pour la détermination de la distance intermoléculaire d'équilibre nous ont permis d'expliquer les précisions de ces deux grandeurs obtenues avec le calcul standard.

En ce qui concerne l'énergie de liaison, nous avons vu que si notre niveau de théorie ne nous a pas conduit à une valeur convergée, il était possible de proposer une valeur entre 1025 et 1065 cm^{-1} . Les valeurs obtenues par le biais des résultats expérimentaux ne sont pas en accord en cette limite aussi bien pour la valeur que nous avons obtenue dans le cadre de l'approximation pseudo-diatomique (810 cm^{-1}) que pour la valeur proposée par Miller

et al. (1200 cm⁻¹).

Nous avons donc tenté une expérience qui devait permettre de déterminer l'énergie de liaison de C₂H₂-HCl et nous allons maintenant la présenter.

3.7 Tentative de détermination expérimentale de l'énergie de liaison

Nous avons envisagé d'utiliser l'appareil SAPHIRS [87] afin de déterminer expérimentalement l'énergie de liaison de C₂H₂-HCl. Nous allons très brièvement présenter le principe de cette expérience avant d'expliquer la raison pour laquelle les résultats escomptés n'ont pas pu être obtenus.

3.7.1 Principe de l'expérience

L'expérience consiste à ioniser les espèces formées dans un jet et d'enregistrer leur spectre de masse par la méthode de détection en coïncidence de photo-électrons de seuil et de photo-ions (TPEPICO pour Threshold PhotoElectron - PhotoIon COincidence) développée par Guyon *et al.* [88]. Le double spectromètre de masse à temps de vol combiné au système de détection d'électrons de seuil que nous avons utilisé a été développé par Richard-Viard *et al.* [87]. Le rayonnement synchrotron de l'anneau de stockage SuperACO du LURE est utilisé pour ioniser les espèces. Nous allons présenter le principe de l'expérience dans le cas général d'un complexe AB composé d'une molécule A et d'une molécule B. La figure 3.12 représente les potentiels impliqués dans le processus mis en jeu.

Le potentiel d'ionisation de la molécule isolée A (PI_A sur la figure 3.12) est mesuré. Si on peut déterminer l'énergie nécessaire pour ioniser le complexe et dissocier l'ion formé (énergie E sur la figure 3.12), on peut déterminer l'énergie de liaison du neutre $D_e = E - PI_A$. L'énergie E est l'énergie à laquelle l'intensité de la raie de l'ion A⁺B diminue et qu'apparaît la raie du fragment A⁺ sur le spectre de masse.

3.7.2 Résultats de l'expérience

L'expérience que nous avons réalisée ne nous a pas permis de détecter l'ion (C₂H₂)⁺-HCl et ce quelque soit l'énergie d'ionisation. Nous pouvons cependant expliquer cet échec et en tirer un enseignement général.

Une des conditions de réussite de l'expérience est qu'il existe des transitions

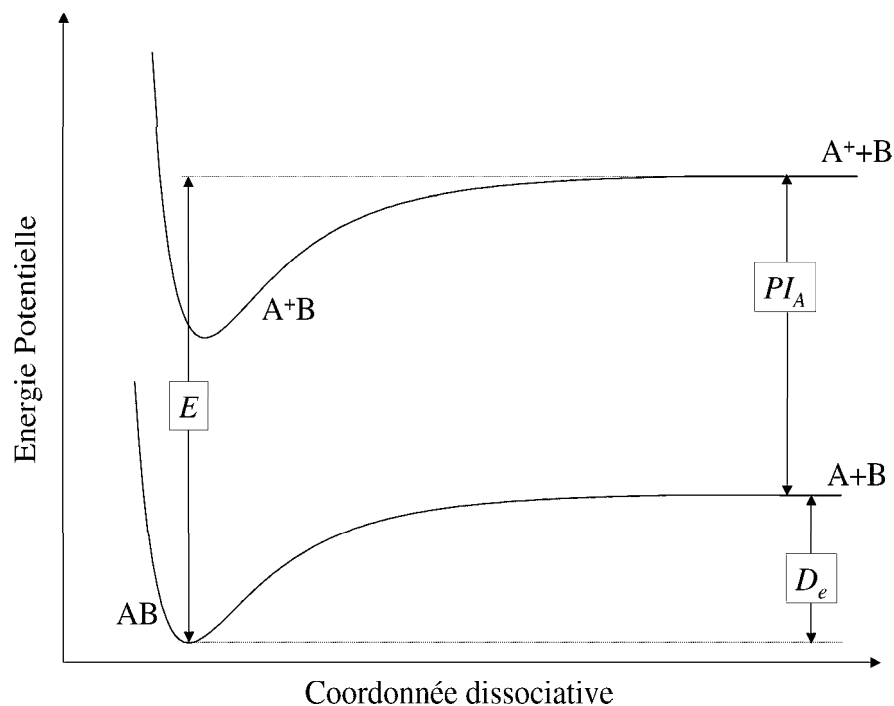


FIG. 3.12 – Potentiel du complexe neutre $A-B$ et de l'ion A^+-B , le long d'une coordonnée dissociative. PI_A est le potentiel d'ionisation de la molécule A isolée, E est l'énergie nécessaire pour ioniser AB et dissocier l'ion formé, D_e est l'énergie de liaison du complexe AB neutre.

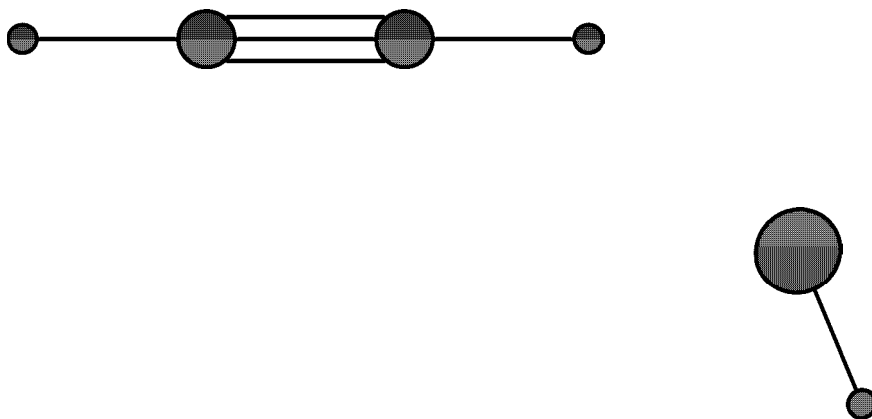


FIG. 3.13 – Structure d'équilibre du complexe $(C_2H_2)^+-HCl$.

verticales d'ionisation qui arrivent dans une configuration stable de l'ion. Dans le cas de $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$, la première ionisation du complexe consiste à éjecter un électron π de l'acétylène. La distribution de charge est fondamentalement modifiée et la nature de la liaison intermoléculaire n'est pas du tout la même dans le neutre et dans l'ion. En effet, dans le neutre, nous avons établi que la liaison intermoléculaire est gouvernée surtout par l'interaction entre le dipôle de HCl et le quadrupôle de C_2H_2 . Dans l'ion, l'interaction dominante sera celle entre le dipôle de HCl avec la charge positive de l'acétylène. Pour que cette interaction soit attractive il faut que le dipôle se retourne. Nous avons vérifié cela en appliquant la méthode du recuit simulé pour obtenir la géométrie d'équilibre de l'ion $(\text{C}_2\text{H}_2)^+\text{-HCl}$. La géométrie ainsi obtenue est représentée sur la figure 3.13.

Ainsi, la configuration d'équilibre du neutre est répulsive dans l'ion. Cependant, nous espérons que certaines des géométries que le complexe atteint dans les mouvements intermoléculaires de points zéro correspondent à des géométries liées de l'ion comme il est schématiquement représenté dans la figure 3.14.

Nous avons effectué des calculs *ab initio* afin de déterminer si une situation telle que celle représentée dans la figure 3.14 était possible pour $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$. Ces calculs, effectués au niveau MP2/cc-pVTZ, consistaient à calculer l'énergie de l'ion pour plusieurs structures que le complexe peut adopter lorsqu'il est dans l'état vibrationnel fondamental des vibrations intermoléculaires du neutre. La figure 3.15 présente graphiquement les résultats de ces calculs. On y constate que quelque soit la vibration intermoléculaire considérée, l'énergie de l'ion est toujours largement au dessus de son énergie de dissociation (entre 0.4 et 0.5 eV). Cela montre que dès que $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$ est ionisé, il se dissocie instantanément en $(\text{C}_2\text{H}_2)^+$ et HCl. Ces calculs expliquent non seulement la raison pour laquelle l'expérience n'a pas pu être menée à bien mais ils soulignent aussi que les expériences qui s'intéressent à des complexes de petites tailles dont l'ionisation peut entraîner un changement fondamental dans la liaison intermoléculaire doivent être considérées et analysées avec une grande précaution. Il faut cependant préciser que cette méthode expérimentale s'est révélée très puissante pour l'étude d'autres complexes. Le groupe de Martrenchard *et al.*, qui nous a offert l'opportunité de tenter cette expérience, a utilisé cette technique avec succès pour étudier entre autre des phénomènes de réactivité dans des complexes de van der Waals [89, 90].

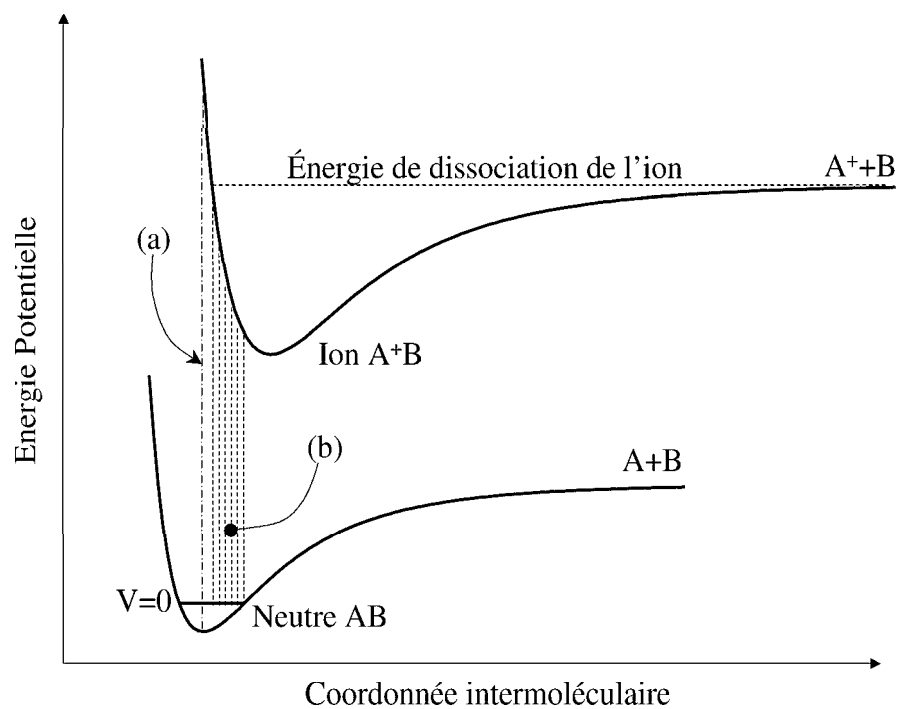


FIG. 3.14 – Exemple d'une coordonnée intermoléculaire suivant laquelle la structure d'équilibre du neutre est dissociative dans l'ion (a) mais dont une partie des structures explorées par le mouvement de point zéro du neutre sont liées dans l'ion (b).

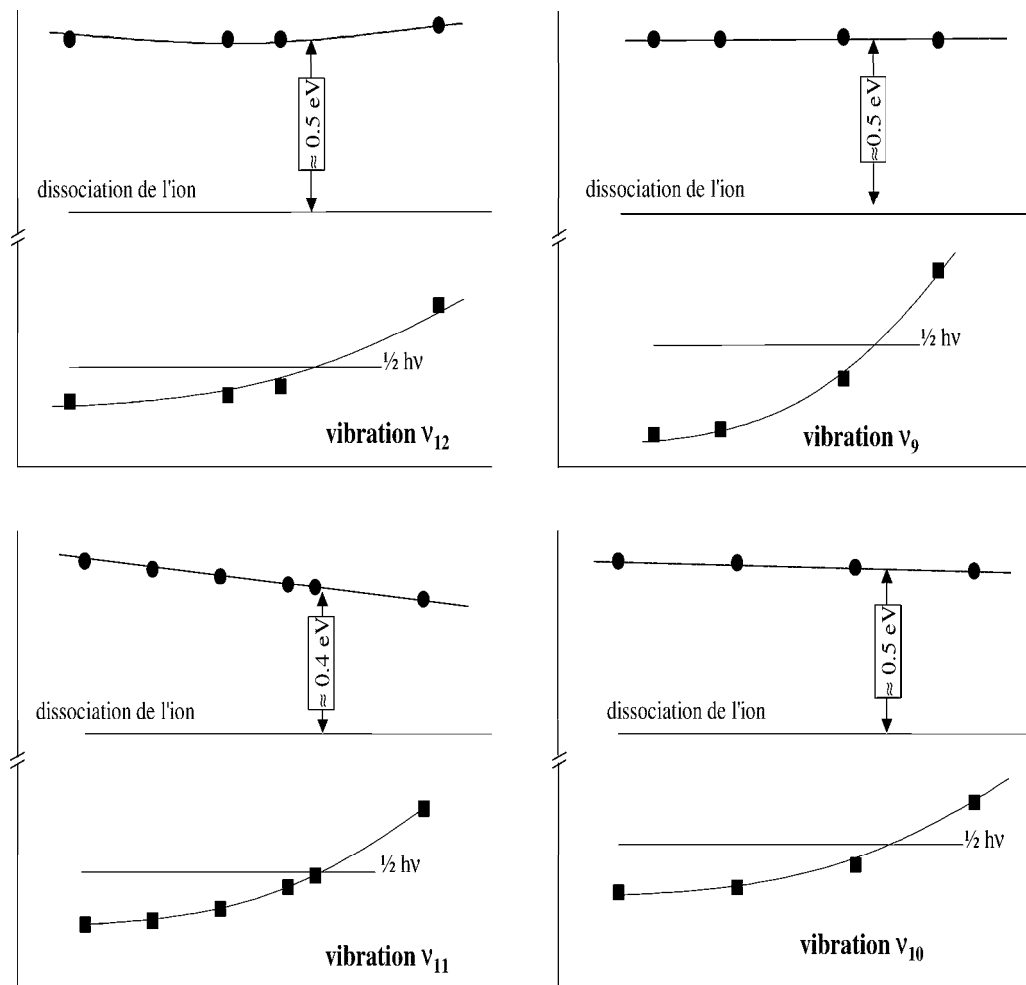


FIG. 3.15 – *Energie de C_2H_2 -HCl neutre et de l'ion $(C_2H_2)^+-HCl$ pour différentes structures adoptées par le neutre lors des mouvements intermoléculaires de point zéro. On peut remarquer que l'énergie de l'ion est largement au-dessus (entre 0.4 et 0.5 eV) de son énergie de dissociation.*

3.8 Discussion sur la valeur de l'énergie de liaison

Comme nous venons de le voir, nous n'avons pu obtenir une mesure directe de l'énergie de liaison du complexe. De surcroît, les valeurs qui ont été estimées à partir des résultats expérimentaux, aussi bien dans notre travail que dans l'étude de Miller [72], ne sont en accord ni entre elles ni avec la valeur limite que nous proposons à partir de nos calculs *ab initio*.

En ce qui concerne notre estimation de D_e , le problème peut venir soit des approximations faites dans le modèle pseudo-diatomique soit des formes de potentiels que nous avons utilisées pour modéliser le potentiel intermoléculaire.

TAB. 3.12 – *Décomposition de l'énergie des fragments produits par la dissociation de C_2H_2-HCl due à l'excitation du mode ν_4 [72]. Les énergies sont exprimées en cm^{-1}*

énergie d'excitation du complexe	3279
énergie cinétique moyenne des fragments	183
énergie vibrationnelle moyenne dans le fragment C_2H_2	1974
énergie rotationnelle moyenne dans le fragment C_2H_2	48
énergie vibrationnelle moyenne dans le fragment HCl	-
énergie rotationnelle moyenne dans le fragment HCl	244

laire. Nous pensons par exemple que la description de la répulsion par un terme variant autrement qu'en R^{-12} pourrait améliorer l'estimation de D_e . Pour tenter de comprendre la valeur estimée par Miller [72], il nous faut entrer un peu plus dans les détails du mécanisme de prédissociation proposé dans ce travail.

Son expérience consiste à exciter vibrationnellement le complexe C_2H_2-HCl dans le mode d'élongation asymétrique C-H ν_4 puis de mesurer l'énergie des fragments issus de la dissociation du complexe par une détection bolométrique. A partir de la dépendance de l'énergie des fragments avec l'état initialement excité dans le complexe, il décompose l'énergie des fragments comme indiqué dans le tableau 3.12.

En supposant que l'énergie vibrationnelle du fragment C_2H_2 est stockée dans la vibration d'élongation C-C (ν_3), les auteurs concluent que l'énergie de liaison du complexe est de 830 cm^{-1} . Cette valeur de l'énergie de liaison du complexe sous-entend que la prédissociation du complexe est due à l'excitation du mode ν_3 par transfert d'énergie vibrationnelle de ν_4 vers ν_3 .

Au delà du grand écart qui existe entre notre valeur de D_e et celle proposée dans le travail de Miller *et al.* [72], certains points nous font douter quant à l'analyse des résultats expérimentaux qui conduisent à cette valeur.

Le premier point concerne la symétrie du complexe. La géométrie en T fait que le mouvement d'élongation C-C est perpendiculaire à la direction de la dissociation. On peut alors s'étonner que cette vibration induise la dissociation du complexe. Toujours du point de vue de la symétrie, le couplage entre le mode ν_4 et le mode ν_3 est assez faible. Un transfert d'énergie de ν_4 vers ν_3 efficace à 100% est donc assez étonnant.

On peut remarquer sur le tableau 3.8 que le mode d'élongation CC ν_3 est, avec les modes de pliage CH hors plan, celui dont la fréquence est la moins modifiée par la complexation et le déplacement calculé ne vaut que 4 cm^{-1} . On peut aussi remarquer que le déplacement de cette vibration dans le spectre

infrarouge du complexe en matrice de Andrews [62] ne vaut que 0.8 cm^{-1} . Cela indique que la vibration n'est presque pas influencée par la liaison intermoléculaire. Réciproquement, il semble très peu probable que l'excitation de ce mode puisse jouer un rôle dans la dynamique de $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$ au point d'entraîner la rupture de la liaison intermoléculaire.

En revanche, des considérations de même ordre (tant du point de vue des symétries que du point de vue des fréquences) nous font porter notre attention sur les modes de pliage CH dans le plan ν_5 et ν_7 . En effet, nous avons déjà remarqué que ces deux modes ont les fréquences les plus déplacées de toutes les vibrations de l'acétylène. Cela indique que le couplage entre ν_4 et les modes de pliage est assez efficace. D'autre part, nous avons expliqué le déplacement vibrationnel vers le bleu des modes ν_5 et ν_7 à cause de l'encombrement stérique de l'atome d'hydrogène de HCl qui "repousse" les hydrogènes de l'acétylène. Le mouvement de ces hydrogènes va donc créer une "gêne" dans la liaison intermoléculaire. Nous pensons donc qu'il est possible que ces modes ν_5 et ν_7 puissent prendre part au processus de prédissociation du complexe lorsqu'il est initialement excité dans le mode ν_4 . Nous sommes cantonnés à émettre des hypothèses au sujet de cette prédissociation et il semble nécessaire que l'étude de ce complexe soit approfondie aussi bien expérimentalement que théoriquement. Du point de vue théorique, le groupe du Laboratoire de Chimie Théorique du CEA à Saclay envisage d'étudier par les méthodes de dynamique moléculaire classique les mécanismes de transfert d'énergie vibrationnelle dans le complexe. Expérimentalement, il semblerait intéressant d'étudier les conséquences de l'excitation vibrationnelle d'autres modes intramoléculaires que ν_1 et ν_4 . On pense évidemment ici à l'étude du mode ν_7 (le pliage asymétrique CH). Des études tant spectroscopiques que dynamiques de $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$ excité dans cette vibration pourrait vérifier si les conjectures qui viennent d'être faites peuvent se confirmer. Dans un premier temps, on peut imaginer que des expériences de spectroscopie infrarouge du mode ν_7 pourraient d'une part fournir la valeur anharmonique de sa fréquence dans le complexe ce qui permettrait de vérifier si l'implication de ce mode dans le mécanisme de prédissociation par excitation initiale du mode ν_4 est possible d'un point de vue énergétique. Dans la mesure où la résolution de l'appareil utilisé le permettrait, il serait aussi intéressant d'étudier les profils des raies afin d'obtenir les durées de vie de prédissociation du complexe excité dans cette vibration.

Chapitre 4

LE COMPLEXE C₂H₄-HCl

Comme pour le complexe C₂H₂-HCl, nous allons d'abord présenter les études antérieures à la notre sur le complexe C₂H₄-HCl afin de présenter les raisons qui nous ont motivées pour mener le même genre de travail que pour le complexe C₂H₂-HCl. Nous présenterons ensuite les résultats préliminaires que nous avons obtenus sur ce complexe.

4.1 Etudes antérieures - Motivations

Tout comme pour le complexe C₂H₂-HCl, le niveau vibrationnel fondamental de C₂H₄-HCl a été étudié par Legon *et al.* [91] et les fréquences de vibration du complexe en matrice ont été obtenues par Andrews *et al.* [92]. La figure 4.1 représente la structure du complexe dans son état vibrationnel fondamental qui a été établie par Legon [91], le tableau 4.1 résume les résultats de l'étude micro-onde. Le déplacement vibrationnel du mode ν_1 d'élongation H-Cl de C₂H₄-HCl piégé en matrice est de 137 cm⁻¹ [92].

Deux études de Casassa *et al.* [93, 94] se sont portées sur le complexe C₂H₄-

TAB. 4.1 – *Distance intermoléculaire (Å) et constantes spectroscopiques (MHz) établies par Legon et al. pour le niveau $v=0$ de C₂H₄-H³⁵Cl et C₂H₄-H³⁷Cl. Les chiffres entre parenthèses présentent la précision de la détermination de la constante dans l'unité du dernier chiffre.*

	C ₂ H ₄ -H ³⁵ Cl	C ₂ H ₄ -H ³⁷ Cl
<i>R</i>	3.724(a)	3.724(a)
<i>A</i>	25457(349)	25618(335)
<i>B</i>	2308.143(3)	2254.141(3)
<i>C</i>	22167.970(3)	2120.248(3)
Δ_J	7.2×10 ⁻³ (2)	6.7×10 ⁻³ (2)
Δ_{Jk}	282×10 ⁻³ (5)	268×10 ⁻³ (4)

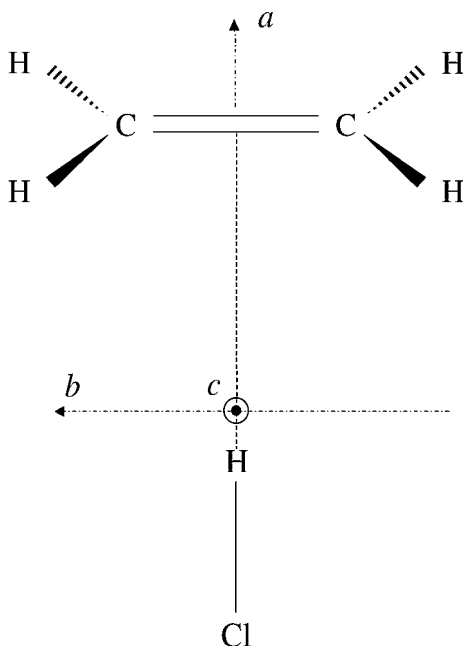


FIG. 4.1 – *Géométrie et axes principaux d'inertie du complexe C_2H_4-HCl [91].*

HCl . La première est une étude expérimentale de photodissociation du complexe par prédissociation vibrationnelle dans le premier état excité du mode de vibration ν_8 corrélé au mode d'inversion CH_2 de C_2H_2 (Les vibrations du complexes sont présentées sur la figure 4.2). Il mesura un déplacement vibrationnel vers le bleu de 15 cm^{-1} pour cette vibration et il exploita l'ensemble de ses résultats expérimentaux pour obtenir une énergie de liaison de 375 cm^{-1} . Dans le deuxième travail, il étudia les effets d'inhomogénéités de natures variées sur les spectres de photodissociation des complexes C_2H_4-HCl , C_2H_4-HF et $(C_2H_4)_2$.

Les études théoriques citées dans le chapitre précédent [64, 65, 66, 67, 68, 69, 70] présentent aussi des calculs sur C_2H_4-HCl .

Nous avons étudié le complexe C_2H_4-HCl pour deux raisons :

- Les études susmentionnées ont révélé que la nature de la liaison intermoléculaire dans ce complexe était très proche de celle de C_2H_2-HCl . En effet, les composantes des quadrupôles de C_2H_2 et C_2H_4 dans la direction de HCl sont très proches dans les deux molécules. L'interaction électrostatique sera donc à peu près de même intensité dans les deux complexes et ce sera surtout l'interaction de dispersion qui changera dans C_2H_4-HCl par rapport à C_2H_2-HCl . Nous voulions donc étudier

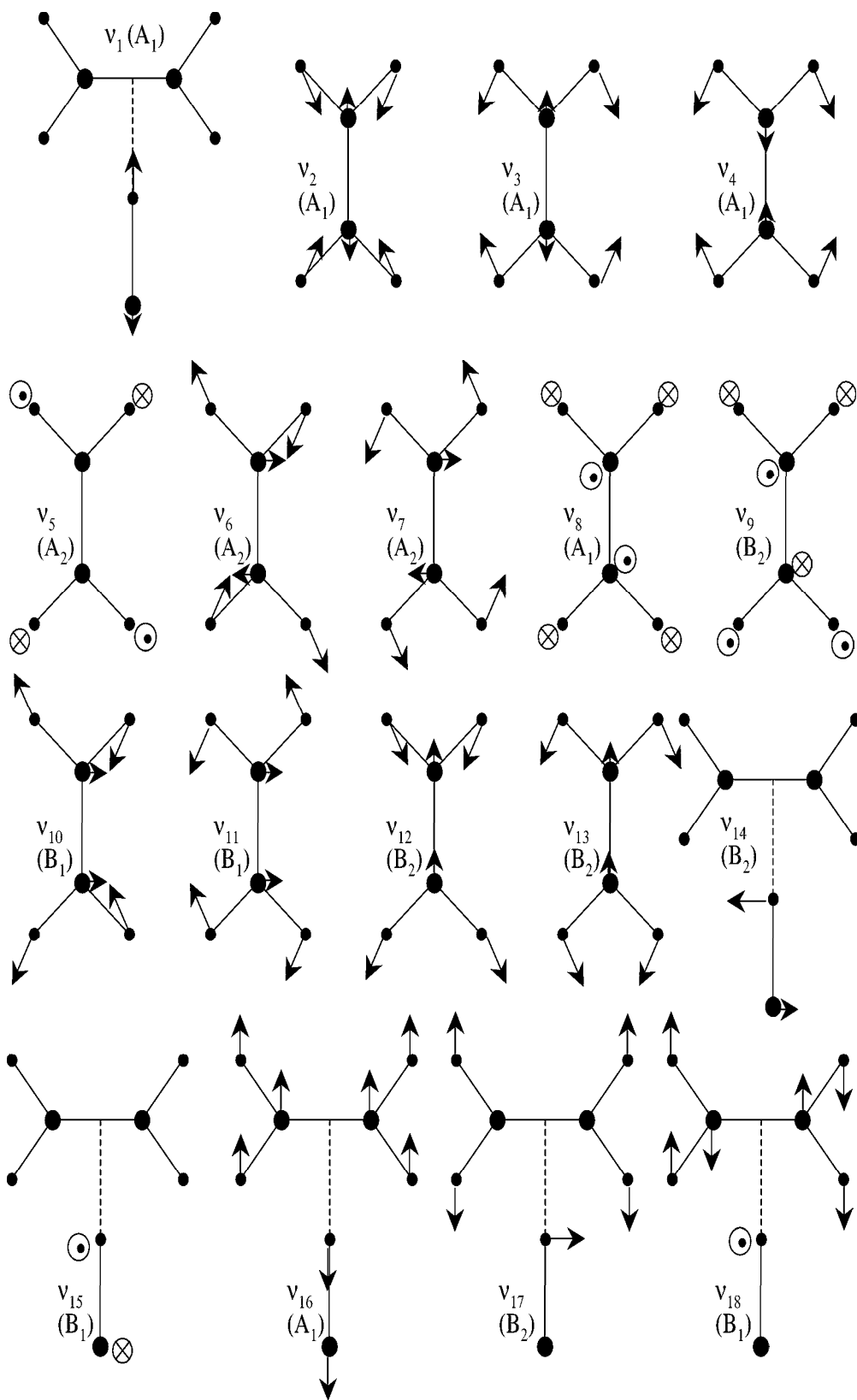


FIG. 4.2 – Vibrations du complexe C_2H_4-HCl . Les symétries des vibrations sont indiquées entre parenthèses.

expérimentalement $\text{C}_2\text{H}_4\text{-HCl}$ par absorption infrarouge à haute résolution du mode ν_1 d'élongation HCl afin de déterminer si les conclusions que nous avons tirées de l'étude du complexe $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$ pouvaient s'appliquer à $\text{C}_2\text{H}_4\text{-HCl}$.

- Des études systématiques de certaines catégories de complexes en ne variant qu'un des deux monomères permettent d'établir des tendances dans l'évolution des propriétés de ces systèmes en fonction de la nature de la liaison intermoléculaire. On peut par exemple citer le travail de Lisy *et al.* sur les complexes formés de HF avec N_2 , C_2H_2 , C_2H_4 et C_3H_6 [95] ou celui de Legon *et al.* [96].

Notre travail sur $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$ a montré que l'étude des niveaux vibrationnellement excités pouvaient enrichir substantiellement les résultats fournis par les études en micro-onde et aboutir à des informations très précises sur la liaison intermoléculaire. Cela était en partie dû au choix de la vibration étudiée. Il apparaît donc que l'étude de cette vibration dans plusieurs complexes formés avec HCl, en confrontant les résultats entre eux ainsi qu'avec les résultats très nombreux obtenus sur les complexes formés avec HF, sera une précieuse source d'informations.

4.2 Etude expérimentale de l'élongation H-Cl dans $\text{C}_2\text{H}_4\text{-HCl}$

4.2.1 Production du complexe

La production du complexe $\text{C}_2\text{H}_4\text{-HCl}$ s'est avérée beaucoup plus difficile que celle de $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$. Il semble que cela soit dû au fait que C_2H_4 est très favorable à la polymérisation. En effet les concentrations relatives de HCl et de C_2H_4 sont très critiques pour l'observation d'un signal d'absorption et dès que la concentration de HCl est inférieure à celle de C_2H_4 il est impossible de détecter la moindre absorption. Ce genre de comportement avait été signalé dans l'étude de Casassa *et al.* [93]. Pour avoir un signal, nous avons donc dû limiter la concentration de C_2H_4 pour éviter au maximum la formation de polymères. Nous avons obtenu les meilleures absorptions avec un mélange de 1.5% de C_2H_4 et 3% de HCl dans de l'argon. De plus, le fait de remplacer l'argon par de l'hélium changeait grandement l'intensité des absorptions. Cela indique que les conditions de jet sont très critiques pour la formation du complexe $\text{C}_2\text{H}_4\text{-HCl}$.

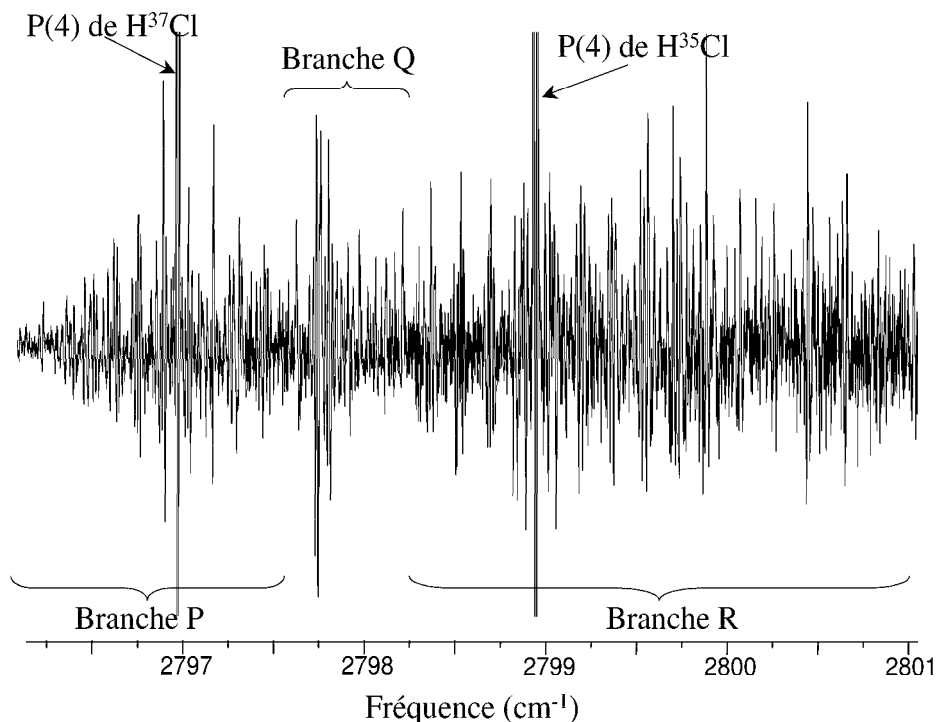


FIG. 4.3 – *Spectre d'absorption du mode de vibration ν_1 de C_2H_4-HCl .*

4.2.2 Présentation du spectre

Le spectre d'absorption du mode ν_1 de C_2H_4-HCl que nous avons observé s'étend de 2796 à 2801 cm^{-1} . Il est présenté sur la figure 4.3.

Dès le premier coup d'œil, certains points peuvent être relevés :

- La qualité du rapport signal/bruit de ce spectre est inférieure à celle du spectre de C_2H_2-HCl . Malgré nos efforts pour améliorer ce rapport en travaillant sur le mélange en amont du jet, nous n'avons pu obtenir un résultat aussi bon qu'avec C_2H_2-HCl . C'est ici la manifestation des difficultés à produire ce complexe dans le jet dont nous venons de parler.
- La densité de raies est beaucoup plus importante que celle du spectre de C_2H_2-HCl . Cela est dû au fait que les constantes rotationnelles B et C sont plus faibles dans C_2H_4-HCl que dans C_2H_2-HCl . L'écart entre les raies est donc plus faible. Cela a pour conséquence de rendre l'analyse spectrale plus difficile.
- Même si l'utilisation de la détection synchrone ne permet pas de restituer son intensité réelle, la branche Q est plus facilement repérable dans ce spectre que dans celui de C_2H_2-HCl . Comme on peut mieux extraire les absorptions de cette branche du fond du signal on peut en déduire qu'elle est plus étalée dans ce complexe. L'étalement des branches Q est

en général associé aux variations des constantes spectroscopiques d'un état vibrationnel à un autre. On s'attend donc à ce que les constantes varient plus pour $\text{C}_2\text{H}_4\text{-HCl}$ que pour $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$.

- Tout comme pour $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$, on observe des paquets de raies régulièrement espacés qui sont typiques d'une bande de vibration de type *A* comme attendu.
- A l'intérieur de ces paquets de raies, on observe une raie centrale plus intense que les autres comme il est présenté sur la figure 4.4. Cela est dû à la statistique de spin qui est différente de celle de $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$. Elle prévoit dans le cas de complexe que le rapport d'intensité de raies de K_a pair sur celui de raies K_a impair soit 5/3. Les raies intenses au centre de chaque paquet de raies sont donc les raies de K_a nul. Cette constatation nous a été d'une grande aide pour l'attribution du spectre.
- A cause de trous dans le balayage de la diode, le domaine de fréquence inférieure à 2796 cm^{-1} n'a pas pu, pour l'instant, être exploré. C'est pourquoi le spectre présenté sur la figure 4.3 n'est pas symétrique par rapport à la branche *Q*. Il s'ensuit que nous ne disposons pas de l'intégralité de la branche *P* de $\text{C}_2\text{H}_4\text{-H}^{35}\text{Cl}$ et surtout, que même si notre enregistrement doit contenir des raies de l'isotope $\text{C}_2\text{H}_4\text{-H}^{37}\text{Cl}$, la plupart des absorptions de cet isotope se situent dans une région spectrale à laquelle nous n'avons pas pu accéder. L'observation des deux isotopes est d'une grande aide pour l'attribution et pour l'analyse du spectre. Voilà donc encore une raison qui rendra le dépouillement du spectre difficile.

A cause des raisons qui viennent d'être évoquées et parce que l'observation de ce spectre est très récente, nous n'avons pas pu effectuer une analyse spectrale aussi complète que pour $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$. Cependant le début d'attribution que nous avons fait nous a permis de déterminer les constantes rotationnelles du premier niveau vibrationnellement excité du mode ν_1 que nous allons maintenant présenter et analyser. Comme nous sommes, pour l'instant, de fait limités à étudier l'isotope $\text{C}_2\text{H}_4\text{-H}^{35}\text{Cl}$, nous omettrons dans la suite de préciser la nature isotopique du complexe et nous le désignerons par $\text{C}_2\text{H}_4\text{-HCl}$.

4.2.3 Analyse spectrale

Comme nous venons de le dire, nous n'avons pas attribué toutes les raies du spectre que nous avons observé. L'attribution que nous avons jusque là

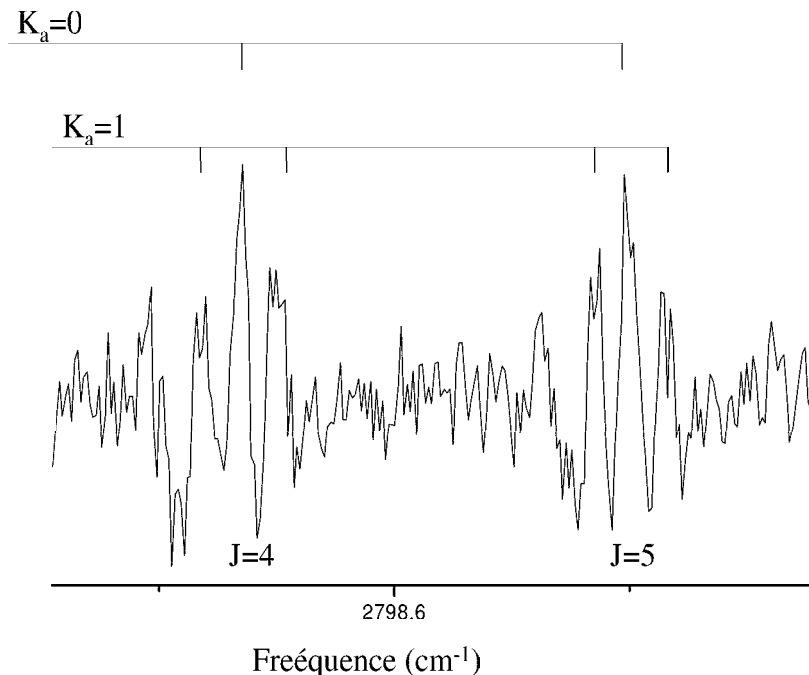


FIG. 4.4 – *Effet de la statistique de spin sur les intensité des raies $R(4)$ et $R(5)$ de la bande ν_1 de C_2H_4-HCl .*

effectuée porte sur les premiers J des branches P et R . Nous avons attribué avec certitude, les raies de K_a nul pour $J=0$ à 9 dans les branches P et R et quelques raies de $K_a=1$. L'attribution de ces raies a été faite grâce à leur grande intensité due à la statistique de spin et nous l'avons confirmée en utilisant les règles de combinaisons de différence d'ordre 2. La liste des raies attribuées est présentée dans l'annexe B.

A cause du faible nombre de raies attribuées avec certitude, nous nous sommes limités à déterminer les constantes A , B , C du niveau $v=1$ en fixant les constantes du niveau fondamental ainsi que les constantes de distorsion centrifuge de $v=1$ aux valeurs obtenues par Legon *et al.* [91]. Les valeurs des constantes que nous avons déterminées sont présentées dans le tableau 4.2.

Les variations des constantes rotationnelles de C_2H_4-HCl présentées table 4.2 peuvent être interprétées de la même manière que celle de C_2H_2-HCl . On remarque que les constantes B et C augmentent lorsque ν_1 est excité de son état fondamental vers le premier état excité. Cette augmentation témoigne du raccourcissement de la distance intermoléculaire dans le niveau excité qui s'explique tout comme pour C_2H_2-HCl par une augmentation de l'interaction due à l'augmentation du moment dipolaire de HCl dans l'état excité.

TAB. 4.2 – Constantes rotationnelles en cm^{-1} du niveau $v=0$ et $v=1$ du complexe $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$

	v=0 [91]	v=1
A	0.846911	0.848(1)
B	0.076991	0.07851(9)
C	0.072315	0.07303(8)
Δ_I	0.233×10^{-6}	-
Δ_{JK}	0.942×10^{-5}	-
ν_1	-	2797.7536(9)

La fréquence du mode ν_1 est $2797.7536(9) \text{ cm}^{-1}$ et le déplacement vibrationnel du mode ν_1 vaut 88.224 cm^{-1} . Ce déplacement est interprété exactement de la même manière que dans $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$. Dans $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$, ce déplacement vaut 79.060 cm^{-1} . Le fait que le déplacement de $\text{C}_2\text{H}_4\text{-HCl}$ soit plus important indique que la modification de la courbe de potentiel de HCl dans le complexe est d'autant plus grande. On en conclut donc, forts de l'analyse faite sur $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$, que l'interaction est plus grande dans $\text{C}_2\text{H}_4\text{-HCl}$. Si on compare notre valeur du déplacement vibrationnel de ν_1 avec celle observée en matrice (137 cm^{-1} [92]) on remarque que les effets de matrices perturbent grandement le complexe. Il faut donc s'armer de beaucoup de précaution avant de tirer des informations sur la liaison intermoléculaire à partir de résultats fournis par des études de piégeages de complexes en matrice.

La valeur de A peut être comparée à la valeur de C de C_2H_4 isolé (0.829 cm^{-1} [97]). Tout comme pour $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$ dont la valeur de A était comparée à celle de B dans C_2H_2 isolé, on remarque que $A_{\text{complexe}} > C_{\text{C}_2\text{H}_4}$. L'interprétation est la même que pour $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$. On aurait $A_{\text{complexe}} = C_{\text{C}_2\text{H}_4}$ si l'éthylène était inchangé par la complexation et si la structure du complexe était rigide avec le composant HCl fixé sur l'axe principal d'inertie. On a vu précédemment que c'est surtout le deuxième point qui explique l'inégalité. Elle est due aux mouvements de pliages intermoléculaires de point zéro qui font que le complexe n'est pas rigidement en "T". Plus l'interaction intermoléculaire est forte, plus on s'attend à ce que la liaison soit directrice. C'est-à-dire qu'on s'attend à ce que l'amplitude du pliage intermoléculaire soit faible (mouvement de plus en plus rigide) et que la valeur de A du complexe se rapproche de la valeur la valeur de C de C_2H_4 . Ainsi, puisqu'on a établi que l'interaction intermoléculaire est plus forte lorsque ν_1 est excité, on peut s'attendre à ce que la valeur de A du complexe diminue. Malheureusement, A est la constante la moins précisément déterminée à partir de l'analyse des vibrations de type A et on ne peut statuer sur sa variation étant

donné que les valeurs que nous avons déterminées ne sont pas modifiées au-delà des incertitudes que nous avons obtenues pour leur détermination. Cela est dû au fait que nous ne pouvons observer que des raies ayant un K_a faible (0 et 1 dans notre cas).

Nous voyons qu’au stade où en est ce travail nous ne pouvons pas étudier quantitativement les différences de comportement entre les constantes de C_2H_4-HCl et celles de C_2H_2-HCl . En effet, les incertitudes des valeurs de B et C de C_2H_4-HCl sont beaucoup plus grandes que celles de C_2H_2-HCl . Une attribution plus complète du spectre sera effectuée afin d’améliorer ces incertitudes ce qui permettra de comparer les variations des constantes d’un complexe à l’autre afin de pouvoir apprécier à quel point des changements dans la nature et l’intensité de la force intermoléculaire affectent les résultats expérimentaux. Nous voudrions aussi déterminer les constantes de distorsion centrifuge de l’état vibrationnellement excité qui sont très utiles pour caractériser la liaison intermoléculaire en terme d’énergie de liaison et de fréquences de l’élongation intermoléculaire comme nous l’avons montré avec C_2H_2-HCl .

4.3 Calculs *ab initio*

Nous avons effectué pour C_2H_4-HCl des calculs *ab initio* afin de déterminer la structure et les fréquences harmoniques des vibrations du complexe. Les calculs sur les monomères et sur le complexe ont été faits au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ étant donné les bons résultats que nous avons obtenus avec ce niveau de théorie sur C_2H_2-HCl .

Les résultats de l’optimisation de géométrie du complexe sont présentés dans le tableau 4.3 avec les résultats des optimisations de géométrie des monomères. Nous avons calculé les fréquences harmoniques de vibration du complexe et les résultats sont présentés sur le tableau 4.5. On remarque que les déplacements vibrationnels des modes ν_1 (élongation H-Cl) et ν_8 (inversion CH_2) calculés sont en bon accord avec ceux qui ont été mesurés dans ce travail pour le mode ν_1 et dans l’étude de Casassa [93] pour ν_8 . D’autre part, on peut souligner que les modes intramoléculaires de C_2H_4 les plus déplacés sont les modes impliquant un mouvement des atomes d’hydrogène dans la direction de HCl. Ce comportement est identique à celui constaté dans le cas de C_2H_2-HCl .

L’énergie de liaison du complexe a été calculée en tenant compte de l’erreur de superposition de base. Sa valeur est présentée table 4.4 et vaut $D_e=830\text{ cm}^{-1}$. Cette valeur est supérieure à celle du complexe C_2H_2-HCl (808 cm^{-1})

TAB. 4.3 – *Optimisation de géométrie de HCl, C₂H₄ et du complexe C₂H₂-HCl au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ. Les distances sont en Å , les angles sont en degré. Les valeurs entre parenthèses sont les valeurs expérimentales. α est l'angle formé entre les plans formés par les deux groupes CH₂ de C₂H₄ .*

	C ₂ H ₄	HCl	C ₂ H ₄ -HCl
r_{HCl}	-	1.2773 (1.2745)	1.284
r_{CC}	1.337 (1.339)	-	1.339
r_{CH}	1.083 (1.087)	-	1.083
θ_{CCH}	121.4 (121.3)	-	121.4
α	180	-	179.6
R	-	-	3.645 (3.724)

TAB. 4.4 – *Energie de liaison du complexe C₂H₄-HCl calculée au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ exprimée en cm⁻¹. ΔE est l'énergie non-corrigée de la BSSE*

ΔE	985
BSSE	155
D_e	830
ZPE	401
D_0	429

ce qui est confirmé par notre observation expérimentale d'un déplacement vibrationnel du mode ν_1 plus important pour C₂H₄-HCl que pour C₂H₂-HCl . En tenant compte de l'énergie de point zéro, on obtient $D_0=429$ cm⁻¹ . On peut remarquer que notre valeur calculée de D_0 est en accord avec la valeur de 375 cm⁻¹ issue des résultats expérimentaux de Casassa [93].

4.4 Synthèse des résultats préliminaires sur C₂H₄-HCl

Comme nous l'avons déjà dit, l'analyse du spectre infrarouge de la bande ν_1 de C₂H₄-HCl n'est pas finie et les résultats obtenus jusque là ne nous permettent pas d'accéder à autant d'informations que pour C₂H₂-HCl. Cela dit, il est tout de même possible de faire un certain nombre de remarques et de tenter de les analyser en nous servant des conclusions que nous avons tirées de notre étude sur C₂H₂-HCl.

Tout d'abord, on peut souligner que l'analyse du spectre observé confirme que l'interaction intermoléculaire est de plus forte intensité dans ce complexe que dans C₂H₂-HCl :

- Une meilleure amplification de la branche Q du spectre indique que les variations des constantes moléculaires par l'excitation vibrationnelle doivent être plus importantes. Nous avons relié ces variations pour les constantes rotationnelles à l'augmentation des forces intermoléculaires dans le cas de C₂H₂-HCl. Pour les constantes de distorsion centrifuge, les variations sont plutôt à relier au couplage entre les modes de vibrations intermoléculaires et le mode intramoléculaire excité. Même si nous n'avons pas encore déterminé les constantes rotationnelles avec la même précision que celles de C₂H₂-HCl et que la variation des constantes de distorsion centrifuge n'a pas encore été déterminée, cette constatation expérimentale permet de prévoir que l'interaction intermoléculaire est plus importante dans C₂H₄-HCl.
- D'une façon plus quantitative, cette augmentation de l'interaction est mise en évidence par un déplacement vibrationnel vers le rouge plus important pour la vibration ν_1 .

L'attribution du spectre est en cours de progression et nous espérons pouvoir mener une analyse aussi complète que pour le complexe C₂H₂-HCl.

L'augmentation de l'interaction par rapport à C₂H₂-HCl est confirmée par les résultats des calculs *ab initio* qui aboutissent à une énergie de liaison D_e plus importante pour C₂H₄-HCl. Il semble intéressant de souligner que si l'énergie de liaison à l'équilibre est plus grande, la valeur calculée de D_0 est sensiblement plus faible dans C₂H₄-HCl que dans C₂H₂-HCl (429 cm⁻¹ dans C₂H₄-HCl vs. 460 cm⁻¹ pour C₂H₂-HCl). Cette différence est confirmée par les résultats expérimentaux de Legon *et al.* qui donnent une distance intermoléculaire plus grande dans C₂H₄-HCl que dans C₂H₂-HCl (3.724 Å vs. 3.699 Å). Cela nous indique que l'anharmonicité des modes intermoléculaires est

plus importante dans $\text{C}_2\text{H}_4\text{-HCl}$. Puisque les valeurs de R_e obtenues pour les deux complexes sont assez proches et que la différence $R_0 - R_e$ est une mesure directe des effets d'anharmonicité.

Un dernier point nous paraît important d'être souligné. La valeur calculée de D_0 est en bon accord avec celle obtenue expérimentalement par Casassa *et al.* [93]. Le fait que la valeur expérimentale ait été obtenue en excitant un mode correspondant à des mouvements des hydrogènes de C_2H_4 dans la direction de HCl nous conforte dans l'idée que ces mouvements sont importants dans la prédissociation de ce genre de complexes. En effet, pour tenter de comprendre l'écart entre la valeur de D_0 de Miller [72] et la notre pour $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$, nous avons pensé qu'il fallait introduire dans le mécanisme de prédissociation les mouvements de pliage CH dans le plan du complexe. Les résultats obtenus pour $\text{C}_2\text{H}_4\text{-HCl}$ semblent confirmer nos propositions puisque les atomes H de C_2H_4 se comportent dans $\text{C}_2\text{H}_4\text{-HCl}$ de la même façon que ceux de C_2H_2 dans $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$:

- L'optimisation de géométrie nous indique que C_2H_4 n'est plus plan dans le complexe mais que les hydrogènes sont repoussés par HCl tout comme pour $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$ où C_2H_2 n'est plus linéaire.
- Le mode ν_8 de $\text{C}_2\text{H}_4\text{-HCl}$ est le mode de C_2H_4 le plus déplacé par la complexation comme les modes ν_5 et ν_7 de $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$ que nous pensons intéressant d'étudier expérimentalement et qui correspondent au même type de déplacement des hydrogènes de la molécule $\text{C}_2\text{H}_{2\text{ ou }4}$.

Quatrième partie

**CONCLUSIONS ET
PERSPECTIVES**

Conclusions

L'ensemble des études que nous avons faites sur le complexe $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$ nous a permis d'obtenir de nombreuses informations sur ce complexe. La coopération expérience - théorie s'est avérée très fructueuse et permet d'avoir une vision assez globale du système.

En résumé de cette étude, nous pouvons rappeler les principaux résultats obtenus :

- Grâce à notre dispositif expérimental nous avons pu observer le spectre du mode ν_1 d'élongation H-Cl avec une sensibilité et une résolution assez performantes pour résoudre complètement sa structure rotationnelle.
- L'analyse de ce spectre a permis d'obtenir, au delà des informations spectroscopiques et structurales, des renseignements sur la liaison hydrogène :
 - (a) Les variations des constantes spectroscopiques B et C sont dues à un raccourcissement de la liaison intermoléculaire provoqué par l'augmentation de l'interaction lorsque ν_1 est excité.
 - (b) Le déplacement de la vibration vers le rouge a été interprété de façon qualitative par une modification de la surface de potentiel de HCl par la complexation.
 - (c) La détermination des constantes de distorsion centrifuge a permis d'utiliser un modèle de constante de force pour l'élongation intermoléculaire à partir duquel nous avons pu estimer la valeur de l'énergie de liaison du complexe en nous aidant des méthodes de chimie théorique d'exploration globale de surface de potentiel intermoléculaire.
 - (d) L'application de ces méthodes nous a aussi permis de décrire de façon quantitative le déplacement vibrationnel vers le rouge de la fréquence du mode ν_1 en terme d'augmentation de l'interaction avec le nombre quantique de vibration.
- Avec les calculs *ab initio* standards, nous avons pu compléter et confirmer notre analyse des résultats expérimentaux :
 - (a) La détermination des fréquences harmoniques de tous les modes de vibration du complexe nous a permis de comparer leur perturbation due à la complexation.

- (b) La structure d'équilibre calculée nous a informé sur les modifications des constituants du complexe.
- (c) L'énergie de liaison calculée en tenant compte de la correction de l'erreur de superposition de base validant l'estimation faite à partir de nos résultats expérimentaux, a mis en évidence un désaccord entre nos valeurs et celle proposée par Miller *et al.* [72].
- Ces calculs standards ont aussi permis de vérifier que la méthode CCSD(T) alliée à un choix de base assez étendue (cc-pVTZ) donnait entière satisfaction par rapport aux autres niveaux de théorie [64, 65, 66, 67, 68, 69, 70].

Après ces premiers résultats, nous avons poursuivie l'étude théorique afin de tester à quel point les calculs *ab initio* pouvaient être précis dans la détermination des propriétés du complexe. Nous voulions aussi tester les effets de la prise en compte complète de l'anharmonicité et de l'erreur de superposition de base. Nous avons donc entrepris le calcul du potentiel effectif anharmonique du mouvement d'élongation intermoléculaire moyenné sur le mouvement intramoléculaire d'élongation H-Cl. Ce travail a fourni des résultats très précis pour toutes les propriétés du complexe que nous pouvions comparer avec l'expérience (structure d'équilibre vibrationnellement moyennée sur l'élongation intermoléculaire, déplacement de la fréquence du mode ν_1 , fréquence anharmonique du mouvement d'élongation intermoléculaire en tenant compte du couplage avec le mode ν_1). Outre cette réussite de l'amélioration de la précision, la méthode utilisée nous a permis d'analyser l'importance des effets pris en compte et d'en tirer un certain nombre d'enseignements pour une description précise et rigoureuse des propriétés de systèmes semblables à C_2H_2-HCl :

- La prise en compte de l'anharmonicité demande nécessairement la prise en compte de l'erreur de superposition de base complète aussi bien pour la détermination de la structure d'équilibre du complexe que pour la détermination des fréquences.
- Les méthodes de facteurs correctifs employées pour se soustraire des différentes erreurs liées à la méthode de calcul (anharmonicité, corrélation ...) ne sont pas adaptées pour traiter les vibrations de ces systèmes (aussi bien intermoléculaires qu'intramoléculaires).
- L'analyse indépendante des effets considérés a permis de mieux appréhender les résultats des calculs *ab initio* standards qui peuvent sembler un peu "opaques" pour les non-spécialistes. Par exemple, le fait que

l'anharmonicité et l'erreur de superposition de base ont des effets qui se compensent dans la détermination du déplacement vibrationnel du mode ν_1 explique pourquoi le calcul standard a donné une valeur assez satisfaisante : puisque le calcul standard ne tient compte d'aucun des deux effets, les erreurs commises se compensent partiellement.

Au sujet de l'énergie de liaison, il manque des données expérimentales pour conclure sur la valeur de cette propriété. Nous avons le sentiment que les modes de pliages CH dans le plan ont un rôle à jouer dans la prédissociation de ce complexe par excitation du mode d'élongation asymétrique CH. Nous avons proposé des expériences qui semblent intéressantes pour confirmer ou infirmer ce sentiment.

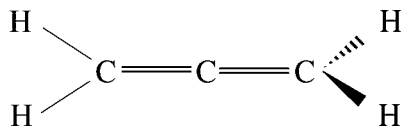
Les résultats préliminaires que nous avons obtenus sur le complexe $\text{C}_2\text{H}_4\text{-HCl}$ nous indiquent que l'interaction qui lie ce complexe est plus forte que dans $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$ mais qu'elle influence de la même manière les propriétés mesurées (déplacement vibrationnel, constantes spectroscopiques) ou calculées (structure des monomères dans le complexe). L'accord de l'énergie de liaison que nous avons calculée avec celle obtenue expérimentalement par Casassa *et al.* [93] nous conforte dans l'analyse que nous avons faite du désaccord entre notre valeur de l'énergie de liaison de $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$ et celle proposée par Miller [72]. Enfin, l'anharmonicité des modes intermoléculaires de $\text{C}_2\text{H}_4\text{-HCl}$ semble être plus importante dans $\text{C}_2\text{H}_4\text{-HCl}$ que pour $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$. Il pourrait être intéressant d'étudier cette anharmonicité de façon théorique comme nous l'avons fait avec $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HCl}$ par notre calcul de grille.

Perspectives

Il nous semble intéressant de continuer le même type d'études que celles que nous avons présentées ici en faisant varier la molécule avec laquelle HCl va se complexer. Pour un futur assez proche nous pensons à deux molécules qui pourraient être de bons candidats : le 1,2-propadiène et le divinylacétylène. Les structures de ces deux molécules sont présentées sur la figure 4.5.

Ces molécules attirent notre attention parce qu'elles offrent à HCl plusieurs "sites de complexation". Le 1,2-propadiène propose deux sites équivalents avec ces deux doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ tandis que le divinylacétylène offre trois sites dont deux sont équivalents (les deux doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$) et le troi-

(a) 1,2-PROPADIENE C_3H_4



(b) DIVINYLACETYLENE C_6H_6

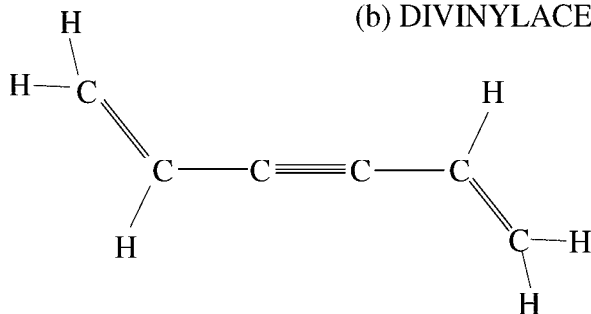


FIG. 4.5 – Structures du 1,2-propadiène (a) et du divinylacétylène (b).

sième est différent (la triple liaison $C\equiv C$). La spectroscopie infrarouge du mode d'élongation H-Cl pourra nous informer sur d'éventuels "effets de sites" : compétition entre sites différents, effet tunnel entre sites équivalents, isomérisation, formation préférentielle de complexes formés avec plusieurs molécules HCl.

Pour terminer, nous aimerions présenter une tendance singulière de la variation du déplacement vibrationnel du mode d'élongation H-Cl dans différents complexes en fonction de l'affinité protonique du partenaire de la complexation. Cette variation est présentée sur la figure 4.6.

Pour les complexes avec les gaz rares, N_2 et CO_2 on remarque que l'évolution du déplacement vibrationnel est assez faible et semble linéaire. En revanche, pour les complexes suivants (dimère de HCl, $CO-HCl$...) on observe une augmentation brutale de l'accroissement de la courbe. Cette courbe, qui consiste à tracer deux valeurs expérimentales l'une en fonction de l'autre est purement empirique. Cependant nous nous demandons si elle ne traduit pas un changement de "régime" dans l'interaction moléculaire puisque la transition de comportement se produit entre les complexes que l'on a l'habitude d'appeler les complexes de van der Waals et ceux que l'on appelle les complexes

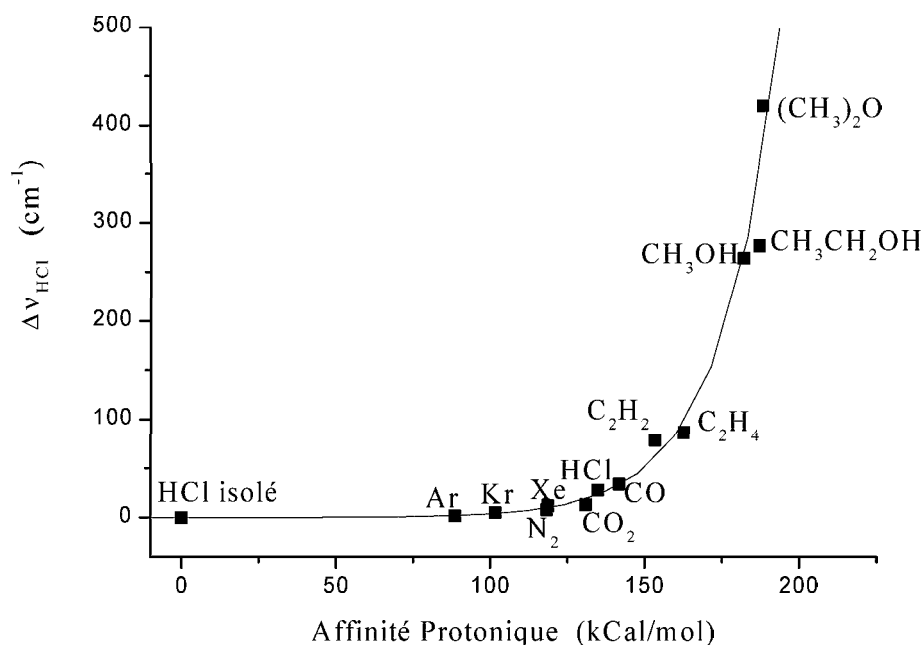


FIG. 4.6 – Evolution du déplacement vibrationnel du mode d'élongation H-Cl dans différents complexes en fonction de l'affinité protonique de la deuxième molécule.

à liaison hydrogène.

Nous sommes conscients que l'affinité protonique est une grandeur caractéristique d'un comportement covalent puisque qu'elle traduit la facilité avec laquelle une molécule B va réagir pour devenir l'ion BH^+ . Utiliser cette grandeur pour décrire une interaction non-covalente peut donc paraître sans fondement et nous nous gardons bien de tirer des conclusions de cette courbe. Nous en sommes au stade où nous nous demandons si l'affinité protonique ne pourrait pas être un témoin de la facilité qu'aurait une molécule d'attirer vers elle une charge "plutôt positive" (l'atome H de HCl) en modifiant certaines propriétés de HCl avec un certain nombre de conséquences comme par exemple l'augmentation de la distance H-Cl ou une plus grande directivité de la liaison intermoléculaire.

Cinquième partie

ANNEXES

Annexe A

Etude du diméthylether

A.1 Présentation du diméthylether

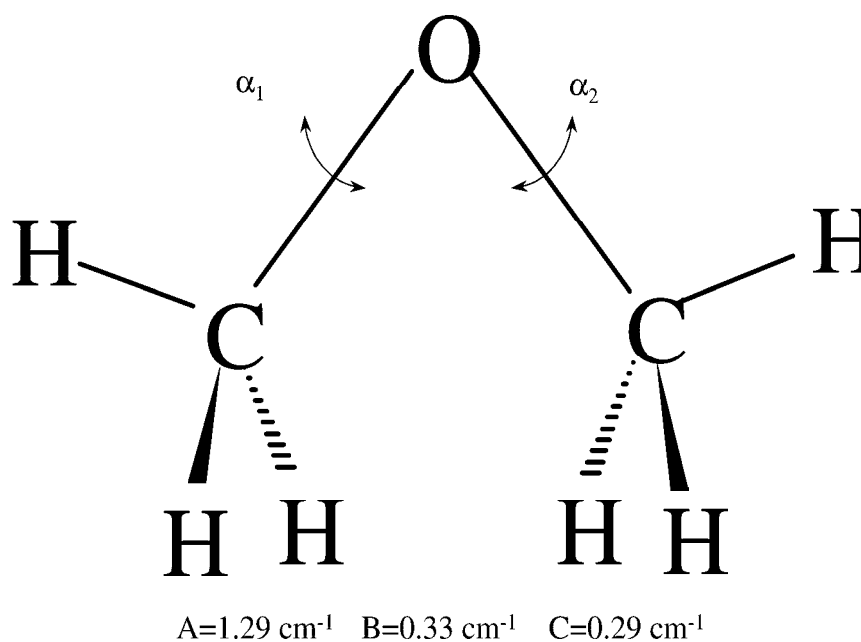


FIG. A.1 – *Structure d'équilibre du diméthylether et constantes rotationnelles. Les angles α_i représentent les angles de torsion.*

Les molécules présentant des mouvements de grande amplitude intéressent grandement les spectroscopistes. En effet, les atomes impliqués dans ces vibrations peuvent osciller loin de leur position d'équilibre et peuvent même se mouvoir quasi-librement dans la molécule. Ces vibrations ne peuvent être en général décrites correctement par les méthodes dédiées aux vibrations de petites amplitudes [35, 98] et pour développer des modèles pouvant décrire

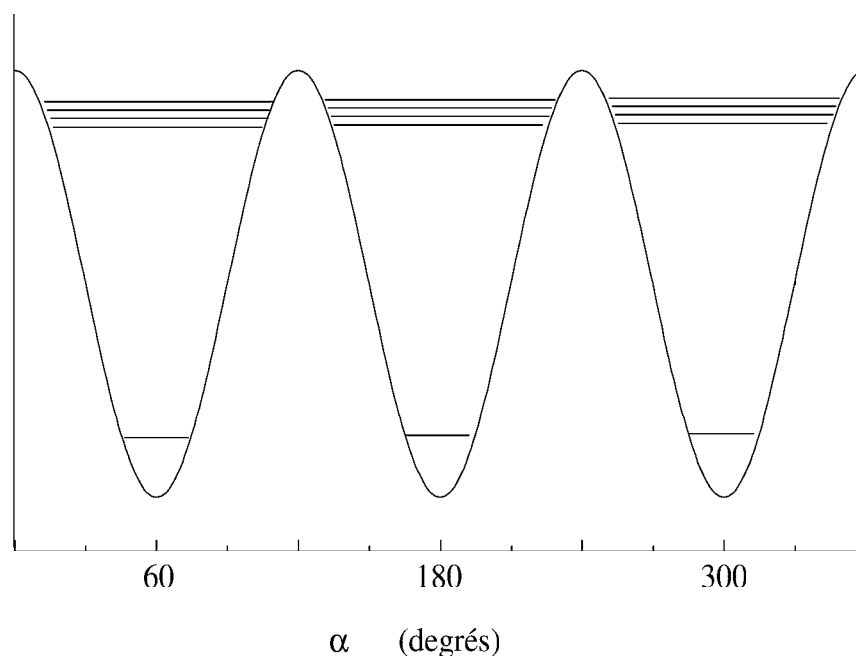


FIG. A.2 – *Potentiel de torsion du diméthylether*. Ce potentiel est tracé le long de la coordonnée de torsion autour de l'axe C_{3v} des groupes méthyles.

ces mouvements et des potentiels effectifs pour l'analyse des spectres à haute résolution de ces molécules, des données spectroscopiques sont nécessaires. Les principaux phénomènes qui sont liés à ces mouvements de grande amplitude et qui ont de l'influence sur les spectres sont les levées de dégénérescence par effet tunnel [99], des couplages importants entre les vibrations de grande amplitude et la rotation globale de la molécule [100]. Outre l'étude de ces phénomènes, de nombreuses molécules présentant des mouvements de grande amplitude sont responsables d'absorptions dans les spectres infrarouges atmosphériques et de nombreux aspects de ces spectres restent pour l'instant inexpliqués. L'étude de spectres en laboratoire de telles espèces pourra donc aider à une meilleure compréhension des spectres atmosphériques [101].

Le diméthylether (figure A.1) est une molécule de symétrie C_{2v} qui possède deux groupes méthyles CH_3 qui peuvent tourner autour de leur axe C_{3v} . Ces mouvements de torsion sont considérés comme des mouvements de grande amplitude. Suivant la température, cette torsion peut être assimilée à une rotation libre (haute température) ou à une rotation gênée (basse température) suivant que l'on se trouve dans le potentiel de torsion (figure A.2) au dessus (rotation libre) ou en dessous (rotation gênée) de la barrière. Lorsque l'on est dans un puits de ce potentiel (rotation gênée), l'effet tunnel à deux

dimensions entre les différents minima du potentiel peut lever les dégénérescences des niveaux de torsion-rotation ce qui entraînera des dédoublements de raies sur les spectres infrarouge ou micro-onde de cette molécule. L'importance de ces dédoublements sera d'autant plus grande que l'énergie de la molécule sera proche du haut de la barrière [102, 103]. Ces effets ont été étudiés dans le domaine des micro-ondes et ont permis de déterminer la hauteur de la barrière de torsion à $909.05 \pm 0.49 \text{ cm}^{-1}$ [104]. Des calculs *ab initio* ont déterminés cette hauteur de barrière à 1045 cm^{-1} [105] et 868 cm^{-1} . Les dédoublements de raies ont aussi été étudiés dans l'infrarouge lointain [106] et ont fournis une hauteur de barrière de 943 cm^{-1} . On peut donc considérer que la hauteur de la barrière est aux alentours de 900 cm^{-1} .

Dans le domaine de l'infrarouge, les spectres du diméthylether en solutions [107], en matrices [108], et en phase cristalline [109, 110] ont été étudiés. En phase gazeuse, seule une étude de spectroscopie Raman [111] s'était intéressée à cette molécule. La résolution de l'époque ne permettait pas d'observer les structures rotationnelles des vibrations. En collaboration avec Laurent Couderc (LPPM - Orsay), nous avons donc entrepris l'étude des vibrations de déformation CH_3 du diméthylether. Notre dispositif, par ses performances en terme de résolution, de sensibilité et de refroidissement des espèces étudiées semblait idéal pour l'étude de ces bandes de vibrations très proches (5 bandes actives à quelques cm^{-1} les unes des autres) et peu intenses. Les 21 vibrations du diméthylether sont énumérées dans le tableau A.1.

A.2 Etude du diméthylether dans la région 1400 - 1500 cm^{-1}

Aux températures rotationnelles et vibrationnelles des espèces produites dans notre jet (quelques dizaines de Kelvin) nous ne pouvions pas observer des dédoublements de raies dues à l'effet tunnel à deux dimensions puisque les niveaux peuplés sont au fond des puits du potentiel de torsion. Le dédoublement, dans ce cas, doit être de l'ordre de 10^{-5} cm^{-1} ce qui est bien en dessous de notre résolution (de l'ordre de 10^{-3} cm^{-1}). Cependant, l'enregistrement des spectres infrarouges des modes de déformation CH_3 du diméthylether à haute résolution pouvait être un bon point de départ pour d'autres études qui se seraient intéressées à l'influence des mouvements de grande amplitude sur ces modes. Nous avons donc enregistré les absorptions de ces modes qui se trouvent dans la région $1400\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$: ν_3 , ν_4 , ν_{13} , ν_{18} et ν_{19} (ν_9 n'étant pas active en infrarouge).

TAB. A.1 – *Les vibrations du diméthylether .*

élongation symétrique CH	ν_1
élongation symétrique CH ₂	ν_2
pliage symétrique HCH ₂	ν_3
pliage symétrique HCH	ν_4
balancement CH ₃	ν_5
élongation symétrique CO	ν_6
pliage COC	ν_7
élongation asymétrique CH ₂	ν_8
pliage asymétrique HCH	ν_9
balancement CH ₃	ν_{10}
torsion CH ₃	ν_{11}
élongation asymétrique CH ₂	ν_{12}
pliage symétrique HCH	ν_{13}
balancement CH ₃	ν_{14}
torsion CH ₃	ν_{15}
élongation asymétrique CH	ν_{16}
élongation symétrique CH ₂	ν_{17}
pliage asymétrique HCH	ν_{18}
pliage asymétrique HCH	ν_{19}
balancement CH ₃	ν_{20}
élongation asymétrique CO	ν_{21}

Les spectres ont été enregistrés en faisant varier la concentration du diméthylether et la nature du gaz porteur (Ar, He) dans le jet afin de faire varier la température rotationnelle des molécules. On voit sur la figure A.3 qu'une même portion du spectre est plus froide avec un mélange de 3% de diméthylether dans l'hélium (fig. A.3(C)) qu'avec un mélange de 30% de diméthylether dans l'argon (fig. A.3(B)). En effet, on remarque qu'il y a moins de raies (moins de niveaux rotationnels peuplés) et une variation des intensités relatives (distributions des populations des niveaux rotationnels peuplés différentes) dans le spectre de la figure A.3(B). On estime à priori la température des molécules dans le jet autour de 20 - 30 K.

Malgré ce refroidissement et la haute résolution des spectres enregistrés, deux difficultés majeures se sont présentées et ont pour l'instant empêché l'attribution des transitions enregistrées :

- Les bandes observées sont dans la même région que les absorptions de l'eau atmosphérique. Ceci explique les régions du spectre où il n'y a aucune absorption (figure A.3(A)). Pour une grande partie de ces régions, elles correspondent aux régions d'absorption de l'eau et le signal de la diode, qui effectue un parcours d'environ 3 mètres dans l'air avant

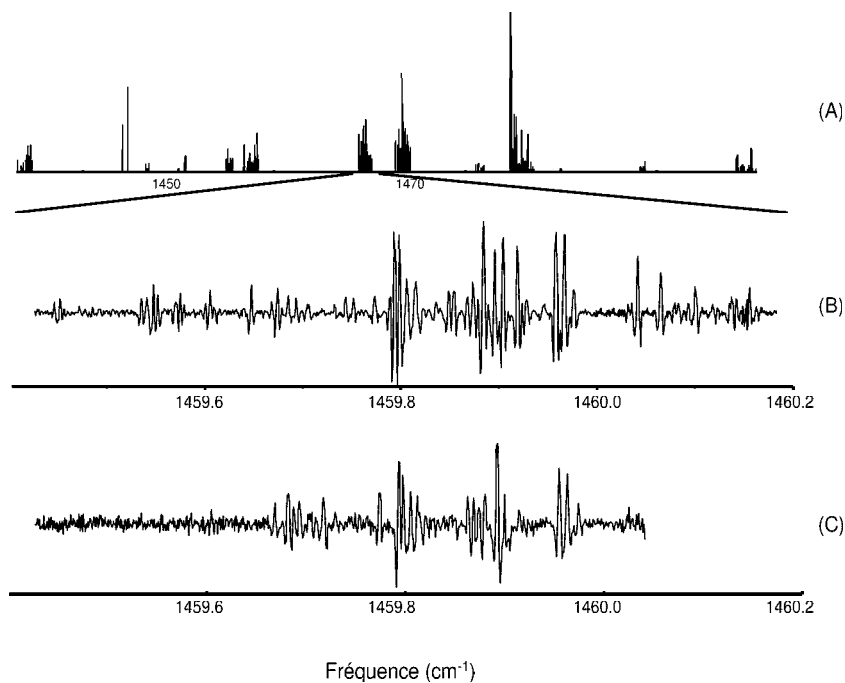


FIG. A.3 – Spectres du diméthylether obtenu avec notre dispositif expérimental. (A) Vue d’ensemble des absorptions enregistrées représentées en bâtons. (B) Extrait du spectre avec un mélange de 30% de diméthylether dans l’argon. (C) Extrait du spectre avec un mélange de 3% de diméthylether dans l’hélium.

d’entrer dans l’enceinte à vide, est entièrement absorbé avant d’être détecté. Les autres zones sans raies correspondent à des trous de la diode qui n’ont pas pu être balayés.

- Les cinq bandes de déformation CH_3 sont très proches les unes des autres et leurs structures rotationnelles se recouvrent complètement. Ceci rend les spectres très denses et l’analyse très difficile. Il est quasiment impossible de suivre une progression rotationnelle sur plus de quelques dixièmes de cm^{-1} dans cette région.

Pour avoir plus d’informations sur ces spectres, nous avons demandé à Michel Herman d’enregistrer dans la même région spectrale le spectre du diméthylether avec son dispositif expérimental couplant un interféromètre à Transformée de Fourier et un jet “multi-trou” (que nous appellerons dans la suite “jet+TF”). La figure A.4 présente le spectre qui a été obtenu avec ce dispositif. Les zones que nous n’avons pas pu explorer avec la diode l’ont été avec l’interféromètre mais le problème des absorptions de l’eau n’a pas pu être résolu et le recouvrement des structures rotationnelles empêchait tou-

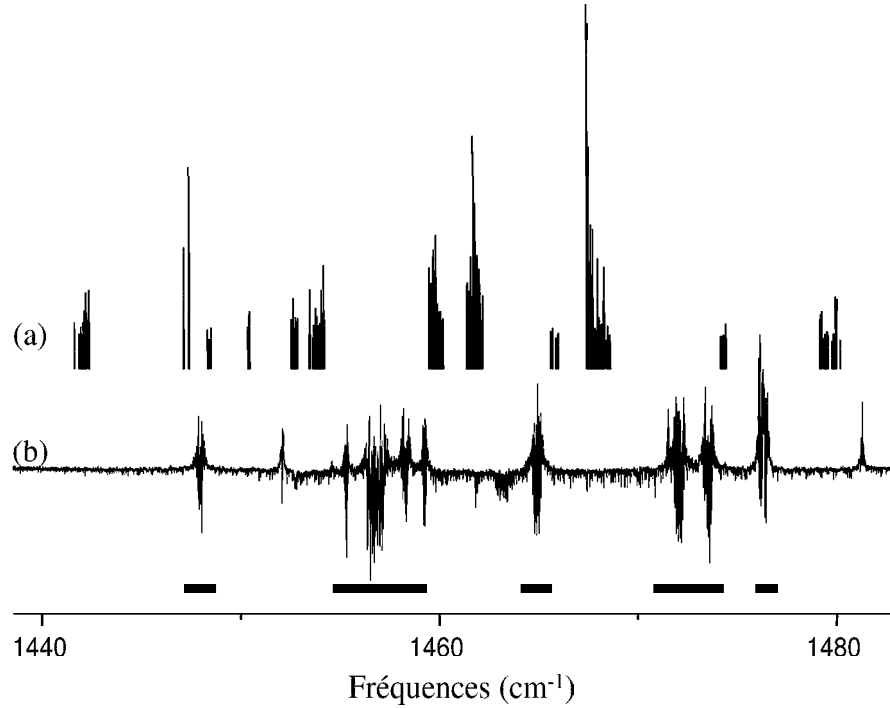


FIG. A.4 – *Comparaison du spectre enregistré avec (a) notre dispositif (représentation en bâtons) et (b) le dispositif “jet+TF”. Les zones marquées par les lignes noires sont les régions d’absorption de l’eau atmosphérique.*

jours l’attribution.

Pour s’affranchir des complications dues aux structures rotationnelles nous avons voulu nous aider des spectres enregistrés en matrice d’argon enregistrés par Lassègues *et al.* [108] et de spectres que nous avons enregistrés dans des matrices d’azote et en phase gazeuse à température ambiante avec le concours de Mme Legay. Ces spectres nous ont confirmés la proximité des bandes de vibration que nous étudions mais ne nous ont pas permis d’extrapoler des fréquences de vibration en matrice vers les fréquences en phase gazeuse. En effet, en comparant le spectre que nous avons enregistré en matrice d’azote à ceux obtenus par Lassègues *et al.* [108] en matrice d’argon (figure A.5), nous constatons que les absorptions ne se décalent pas toutes dans le même sens d’une matrice à l’autre. Cela permet de penser qu’il en sera de même en passant des matrices à la phase gazeuse.

D’autre part, en enregistrant les spectres en matrice d’azote à différentes températures, nous avons observé une évolution singulière de l’intensité de certaines raies avec la température que nous n’avons pas pu expliquer. Ces raies sont marquées d’une astérisque sur la figure A.6.

Ces variations d’intensité ne peuvent ni correspondre à la manifestation de

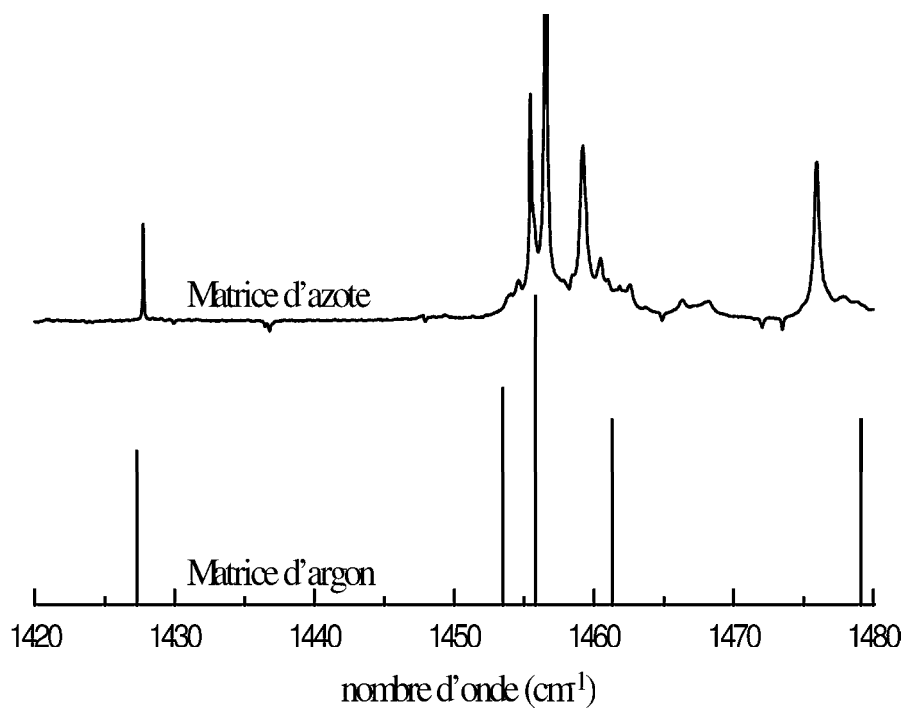


FIG. A.5 – Comparaison des spectres d'absorptions du diméthylether en matrice d'azote et en matrice d'argon [108] (représentation en bâtons).

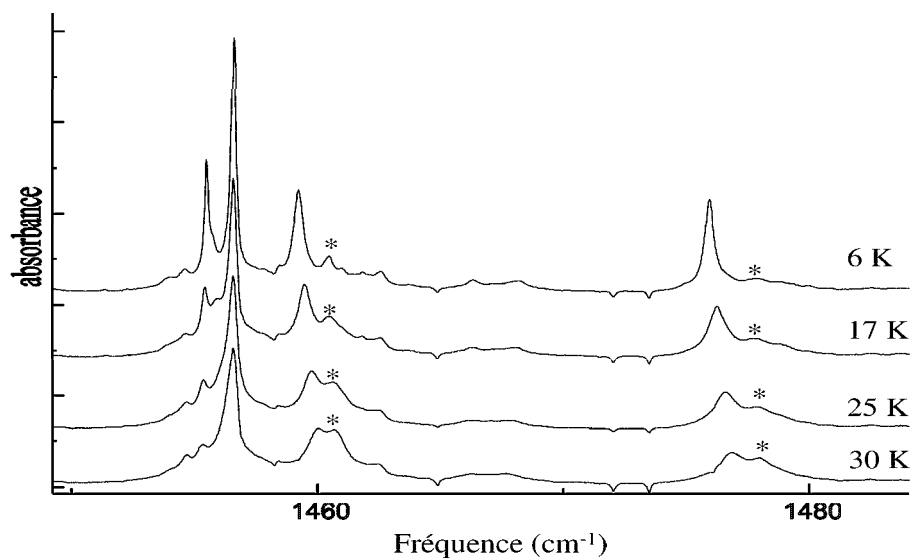


FIG. A.6 – Evolution avec la température du spectre d'absorption du diméthylether piégé en matrice d'azote.

ν_{18} : déformation HCH asymétrique, bande de type A

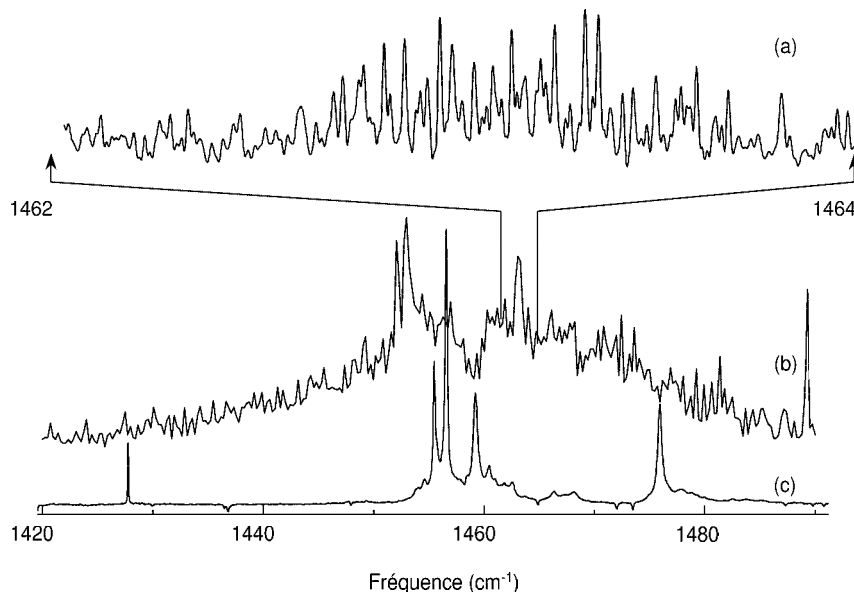


FIG. A.7 – Possibilité d’un début d’attribution d’une des bandes de vibration-rotation des modes de déformation CH_3 . (a) Spectre enregistré en jet. (b) Spectre enregistré en phase gazeuse à température ambiante. (c) Spectre enregistré en matrice d’azote.

sites secondaires du diméthylether dans la matrice puisqu’elles sont réversibles, ni à de la rotation de la molécule piégée puisque les matrices d’azote sont trop rigides pour permettre à une molécule de cette taille de tourner. L’analyse des spectres enregistrés en phase gazeuse dans la région $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ n’a donc toujours pas pu être faite. Cependant en comparant, les spectres en phase gazeuse à température ambiante, en matrice et en jet, il semble qu’une structure puisse être attribuée à la branche Q de la bande ν_{18} (figure A.7) mais les recouvrements des structures rotationnelles n’ont pas permis jusqu’à présent de suivre la progression rotationnelle de cette bande. Néanmoins, ce premier indice pourrait être un point de départ pour une attribution plus complète.

A.3 Attributions d’autres bandes d’absorption

Le spectre enregistré avec le dispositif “jet+TF” s’étend de 800 à 3000 cm^{-1} . La figure A.8 représente les bandes de vibrations enregistrées avec ce dispositif. On peut y remarquer que les absorptions de la région $1400\text{--}1500$

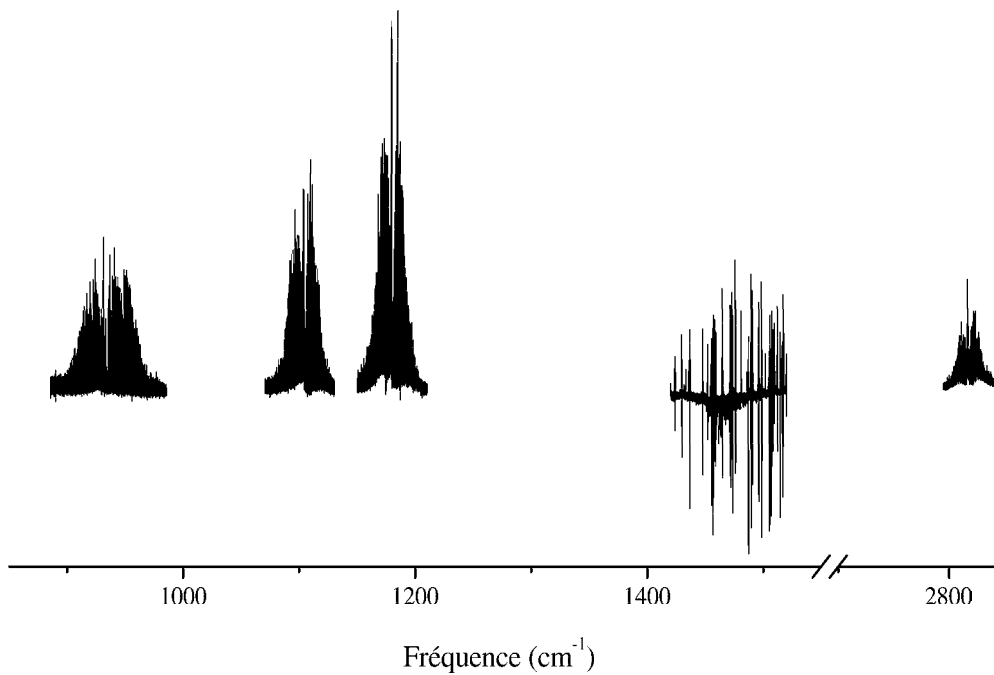


FIG. A.8 – Les bandes de vibration du diméthylether enregistrés avec le dispositif “jet+TF” entre 800 et 3000 cm^{-1} .

cm^{-1} sont les plus faibles tandis que les autres exhibent des structures rotationnelles intenses et reconnaissables.

Nous avons pu attribuer les autres bandes de vibration-rotation du diméthylether et le tableau A.2 présente les résultats obtenus.

TAB. A.2 – Constantes moléculaires du diméthylether déterminées par l’analyse des spectres enregistrés avec le dispositif “jet+TF”.

	$\nu=0$	ν_6	ν_{17}	ν_{21}
A	1.293871	1.29246(2)	1.2938(4)	1.27594(1)
B	0.335449	0.333508(5)	0.3335(3)	0.334536(8)
C	0.296432	0.294679(5)	0.2955(5)	0.295171(8)
$\Delta_K(\times 10^6)$	11.813	9.9(5)	11.813	11.813
$\Delta_{JK}(\times 10^6)$	-0.865362	-0.82(6)	-0.865362	-0.7(1)
$\Delta_J(\times 10^6)$	0.303400	0.297(8)	-4(2)	0.32(2)
$\delta_K(\times 10^6)$	-0.443331	-0.3(5)	-0.443331	2(1)
$\delta_J(\times 10^6)$	0.059210	0.057(7)	3(2)	0.04(1)
centre de bande	-	933.906(2)	2817.385(2)	1103.9508(2)
nb de raies	-	764	72	462
RMS	-	1.6×10^{-3}	5.9×10^{-3}	1.7×10^{-3}

Annexe B

Listes des raies observées

**Fréquences des raies attribuées de la bande ν_1 de C₂H₂-
H³⁵Cl.**

J'	KA'	KC'	V'	J''	KA''	KC''	V''	OBS.	CAL.	DIF.
2	0	2	1	1	0	1	0	2807.24072	2807.24324	-0.0025
3	0	3	1	2	0	2	0	2807.40796	2807.40946	-0.0015
4	0	4	1	3	0	3	0	2807.57568	2807.57776	-0.0021
5	0	5	1	4	0	4	0	2807.74487	2807.74812	-0.0032
6	0	6	1	5	0	5	0	2807.91968	2807.92048	-0.0008
7	0	7	1	6	0	6	0	2808.09375	2808.09483	-0.0011
8	0	8	1	7	0	7	0	2808.27051	2808.27112	-0.0006
9	0	9	1	8	0	8	0	2808.44653	2808.44931	-0.0028
10	0	10	1	9	0	9	0	2808.62866	2808.62938	-0.0007
11	0	11	1	10	0	10	0	2808.81201	2808.81128	0.0007
12	0	12	1	11	0	11	0	2808.99439	2808.99497	-0.0006
13	0	13	1	12	0	12	0	2809.17847	2809.18042	-0.0019
14	0	14	1	13	0	13	0	2809.36987	2809.36758	0.0023
15	0	15	1	14	0	14	0	2809.55933	2809.55644	0.0029
16	0	16	1	15	0	15	0	2809.74902	2809.74695	0.0021
17	0	17	1	16	0	16	0	2809.93604	2809.93909	-0.0031
18	0	18	1	17	0	17	0	2810.13208	2810.13283	-0.0008
2	1	2	1	1	1	1	0	2807.23584	2807.23399	0.0019
2	1	1	1	1	1	0	0	2807.24707	2807.24581	0.0013
3	1	3	1	2	1	2	0	2807.39844	2807.39719	0.0012
3	1	2	1	2	1	1	0	2807.41724	2807.41511	0.0021
4	1	4	1	3	1	3	0	2807.56299	2807.56247	0.0005
4	1	3	1	3	1	2	0	2807.58740	2807.58662	0.0008
5	1	5	1	4	1	4	0	2807.72803	2807.72982	-0.0018
5	1	4	1	4	1	3	0	2807.75855	2807.76032	-0.0018
6	1	6	1	5	1	5	0	2807.89770	2807.89922	-0.0015
6	1	5	1	5	1	4	0	2807.93640	2807.93619	0.0002
7	1	7	1	6	1	6	0	2808.06665	2808.07065	-0.0040
7	1	6	1	6	1	5	0	2808.11450	2808.11423	0.0003
8	1	8	1	7	1	7	0	2808.24341	2808.24410	-0.0007
8	1	7	1	7	1	6	0	2808.29590	2808.29441	0.0015
9	1	9	1	8	1	8	0	2808.41968	2808.41957	0.0001
9	1	8	1	8	1	7	0	2808.47827	2808.47673	0.0015
10	1	10	1	9	1	9	0	2808.59863	2808.59703	0.0016
10	1	9	1	9	1	8	0	2808.66187	2808.66115	0.0007
11	1	11	1	10	1	10	0	2808.77612	2808.77646	-0.0003
11	1	10	1	10	1	9	0	2808.84937	2808.84767	0.0017
12	1	12	1	11	1	11	0	2808.95703	2808.95787	-0.0008
12	1	11	1	11	1	10	0	2809.03491	2809.03628	-0.0014
13	1	13	1	12	1	12	0	2809.14014	2809.14122	-0.0011
13	1	12	1	12	1	11	0	2809.22974	2809.22694	0.0028

suite

J'	KA'	KC'	V'	J''	KA''	KC''	V''	OBS.	CAL.	DIF.
14	1	14	1	13	1	13	0	2809.33008	2809.32651	0.0036
14	1	13	1	13	1	12	0	2809.42212	2809.41964	0.0025
15	1	15	1	14	1	14	0	2809.51514	2809.51372	0.0014
15	1	14	1	14	1	13	0	2809.61743	2809.61435	0.0031
16	1	16	1	15	1	15	0	2809.70313	2809.70285	0.0003
16	1	15	1	15	1	14	0	2809.81226	2809.81107	0.0012
17	1	17	1	16	1	16	0	2809.89307	2809.89386	-0.0008
17	1	16	1	16	1	15	0	2810.01099	2810.00975	0.0012
18	1	18	1	17	1	17	0	2810.08740	2810.08676	0.0006
18	1	17	1	17	1	16	0	2810.20654	2810.21039	-0.0038
4	3	2	1	3	3	1	0	2807.54663	2807.54739	-0.0008
4	3	1	1	3	3	0	0	2807.54663	2807.54739	-0.0008
5	3	3	1	4	3	2	0	2807.71411	2807.71790	-0.0038
5	3	2	1	4	3	1	0	2807.71411	2807.71790	-0.0038
11	3	8	1	10	3	7	0	2808.78540	2808.78692	-0.0015
11	3	9	1	10	3	8	0	2808.78540	2808.78684	-0.0014
12	3	9	1	11	3	8	0	2808.97119	2808.97273	-0.0015
12	3	10	1	11	3	9	0	2808.97119	2808.97260	-0.0014
13	3	10	1	12	3	9	0	2809.16089	2809.16071	0.0002
13	3	11	1	12	3	10	0	2809.16089	2809.16052	0.0004
14	3	11	1	13	3	10	0	2809.35230	2809.35088	0.0014
14	3	12	1	13	3	11	0	2809.35230	2809.35060	0.0017
15	3	12	1	14	3	11	0	2809.54517	2809.54323	0.0019
15	3	13	1	14	3	12	0	2809.54517	2809.54283	0.0023
16	3	13	1	15	3	12	0	2809.73779	2809.73775	0.0000
16	3	14	1	15	3	13	0	2809.73779	2809.73719	0.0006
17	3	14	1	16	3	13	0	2809.93604	2809.93445	0.0016
17	3	15	1	16	3	14	0	2809.93604	2809.93369	0.0024
18	3	15	1	17	3	14	0	2810.13208	2810.13334	-0.0013
18	3	16	1	17	3	15	0	2810.13208	2810.13230	-0.0002
3	0	3	1	4	0	4	0	2806.29053	2806.29134	-0.0008
4	0	4	1	5	0	5	0	2806.14014	2806.14051	-0.0004
5	0	5	1	6	0	6	0	2805.99072	2805.99199	-0.0013
8	0	8	1	9	0	9	0	2805.55786	2805.56047	-0.0026
9	0	9	1	10	0	10	0	2805.41894	2805.42138	-0.0024
10	0	10	1	11	0	11	0	2805.28491	2805.28468	0.0002
11	0	11	1	12	0	12	0	2805.15015	2805.15040	-0.0002
12	0	12	1	13	0	13	0	2805.01758	2805.01854	-0.0010
14	0	14	1	15	0	15	0	2804.76294	2804.76215	0.0008
15	0	15	1	16	0	16	0	2804.63892	2804.63762	0.0013
16	0	16	1	17	0	17	0	2804.51475	2804.51554	-0.0008
17	0	17	1	18	0	18	0	2804.39502	2804.39591	-0.0009

suite

J'	KA'	KC'	V'	J''	KA''	KC''	V''	OBS.	CAL.	DIF.
1	1	1	1	2	1	2	0	2806.60083	2806.60219	-0.0014
1	1	0	1	2	1	1	0	2806.58936	2806.59088	-0.0015
2	1	2	1	3	1	3	0	2806.45068	2806.44956	0.0011
2	1	1	1	3	1	2	0	2806.43408	2806.43278	0.0013
3	1	3	1	4	1	4	0	2806.29883	2806.29907	-0.0002
3	1	2	1	4	1	3	0	2806.27881	2806.27696	0.0018
4	1	4	1	5	1	5	0	2806.15186	2806.15074	0.0011
4	1	3	1	5	1	4	0	2806.12500	2806.12342	0.0016
5	1	5	1	6	1	6	0	2806.00415	2806.00459	-0.0004
5	1	4	1	6	1	5	0	2805.97046	2805.97219	-0.0017
6	1	6	1	7	1	7	0	2805.86133	2805.86061	0.0007
6	1	5	1	7	1	6	0	2805.82300	2805.82326	-0.0003
8	1	8	1	9	1	9	0	2805.57666	2805.57922	-0.0026
8	1	7	1	9	1	8	0	2805.52930	2805.53236	-0.0031
9	1	9	1	10	1	10	0	2805.44116	2805.44183	-0.0007
9	1	8	1	10	1	9	0	2805.38916	2805.39041	-0.0012
10	1	10	1	11	1	11	0	2805.30689	2805.30665	0.0002
10	1	9	1	11	1	10	0	2805.25269	2805.25080	0.0019
11	1	11	1	12	1	12	0	2805.17432	2805.17369	0.0006
11	1	10	1	12	1	11	0	2805.11499	2805.11356	0.0014
12	1	12	1	13	1	13	0	2805.04321	2805.04296	0.0003
12	1	11	1	13	1	12	0	2804.97754	2804.97867	-0.0011
13	1	13	1	14	1	14	0	2804.91357	2804.91445	-0.0009
13	1	12	1	14	1	13	0	2804.84790	2804.84616	0.0017
14	1	14	1	15	1	15	0	2804.78955	2804.78818	0.0014
14	1	13	1	15	1	14	0	2804.71802	2804.71603	0.0020
15	1	15	1	16	1	16	0	2804.66528	2804.66415	0.0011
15	1	14	1	16	1	15	0	2804.58960	2804.58829	0.0013
16	1	16	1	17	1	17	0	2804.54370	2804.54237	0.0013
16	1	15	1	17	1	16	0	2804.46362	2804.46295	0.0007
17	1	17	1	18	1	18	0	2804.42065	2804.42283	-0.0022
17	1	16	1	18	1	17	0	2804.34082	2804.34002	0.0008
3	3	1	1	4	3	2	0	2806.26221	2806.26274	-0.0005
3	3	0	1	4	3	1	0	2806.26221	2806.26274	-0.0005
4	3	2	1	5	3	3	0	2806.11157	2806.11213	-0.0006
4	3	1	1	5	3	2	0	2806.11157	2806.11213	-0.0006
5	3	3	1	6	3	4	0	2805.96143	2805.96376	-0.0023
5	3	2	1	6	3	3	0	2805.96143	2805.96376	-0.0023
12	3	10	1	13	3	11	0	2804.98706	2804.98791	-0.0009
12	3	9	1	13	3	10	0	2804.98706	2804.98777	-0.0007
14	3	12	1	15	3	13	0	2804.73144	2804.72941	0.0020
14	3	11	1	15	3	12	0	2804.73144	2804.72913	0.0023

[illegible]

**Fréquences des raies attribuées de la bande ν_1 de C₂H₂-
H³⁷Cl.**

J'	KA'	KC'	V'	J''	KA''	KC''	V''	OBS.	CAL.	DIF.
4	0	4	1	3	0	3	0	2805.48366	2805.48618	-0.0025
5	0	5	1	4	0	4	0	2805.65564	2805.65292	0.0027
8	0	8	1	7	0	7	0	2806.16528	2806.16510	0.0002
9	0	9	1	8	0	8	0	2806.34058	2806.33972	0.0009
10	0	10	1	9	0	9	0	2806.51465	2806.51623	-0.0016
3	1	2	1	2	1	1	0	2805.32910	2805.32679	0.0023
4	1	4	1	3	1	3	0	2805.47266	2805.47180	0.0009
4	1	3	1	3	1	2	0	2805.49463	2805.49442	0.0002
5	1	5	1	4	1	4	0	2805.63623	2805.63576	0.0005
6	1	6	1	5	1	5	0	2805.80273	2805.80179	0.0009
7	1	6	1	6	1	5	0	2806.01098	2806.01009	0.0009
8	1	7	1	7	1	6	0	2806.18701	2806.18620	0.0008
9	1	9	1	8	1	8	0	2806.31226	2806.31217	0.0001
9	1	8	1	8	1	7	0	2806.36572	2806.36440	0.0013
10	1	10	1	9	1	9	0	2806.48511	2806.48635	-0.0012
10	1	9	1	9	1	8	0	2806.54565	2806.54468	0.0010
14	1	14	1	13	1	13	0	2807.19556	2807.20306	-0.0075
14	1	13	1	13	1	12	0	2807.29053	2807.28625	0.0043
15	1	15	1	14	1	14	0	2807.38037	2807.38718	-0.0068
15	1	14	1	14	1	13	0	2807.47526	2807.47669	-0.0014
16	1	15	1	15	1	14	0	2807.66943	2807.66911	0.0003
9	2	8	1	8	2	7	0	2806.32886	2806.32833	0.0005
4	3	2	1	3	3	1	0	2805.45679	2805.45727	-0.0005
4	3	1	1	3	3	0	0	2805.45679	2805.45727	-0.0005
5	3	3	1	4	3	2	0	2805.62377	2805.62396	-0.0002
5	3	2	1	4	3	1	0	2805.62377	2805.62396	-0.0002
6	3	4	1	5	3	3	0	2805.79443	2805.79279	0.0016
6	3	3	1	5	3	2	0	2805.79443	2805.79279	0.0016
4	0	4	1	5	0	5	0	2804.07983	2804.08084	-0.0010
5	0	5	1	6	0	6	0	2803.93848	2803.93576	0.0027
6	0	6	1	7	0	7	0	2803.79224	2803.79299	-0.0007
7	0	7	1	8	0	8	0	2803.65210	2803.65254	-0.0004
8	0	8	1	9	0	9	0	2803.51440	2803.51445	0.0000
9	0	9	1	10	0	10	0	2803.37958	2803.37872	0.0009
10	0	10	1	11	0	11	0	2803.24268	2803.24539	-0.0027
3	1	3	1	4	1	4	0	2804.23657	2804.23588	0.0007
3	1	2	1	4	1	3	0	2804.21606	2804.21423	0.0018
4	1	4	1	5	1	5	0	2804.09253	2804.09103	0.0015
4	1	3	1	5	1	4	0	2804.06543	2804.06413	0.0013
5	1	5	1	6	1	6	0	2803.95117	2803.94836	0.0028
5	1	4	1	6	1	5	0	2803.91797	2803.91626	0.0017

[illegible]

Fréquences des raies attribuées de la bande ν_1 de C₂H₄-H³⁵Cl.

[illegible]

Bibliographie

- [1] Chemical Reviews : van der Waals Molecules, **88**(6), (1988).
- [2] Chemical Reviews : van der Waals Molecules II, **94**(7), (1994).
- [3] A. Weber, editor. *Structure and Dynamics of Weakly Bound Molecular Complexes*, Acquafredda di Maratea, Italie, (1986).
- [4] C. Gée. Thèse de l'Université d'Orsay (1997).
- [5] G. Grégoire. Thèse de l'Université d'Orsay (1999).
- [6] S. Craciun. Thèse de l'Université de Grenoble I (1999).
- [7] K. Le Barbu. Thèse de l'Université d'Orsay (1999).
- [8] A. Gerschel. *Liaisons intermoléculaires*. CNRS éditions, Paris, (1995).
- [9] D. F. Smith. *J. Mol. Spectrosc.*, **3** :473, (1959).
- [10] D. H. Rank, B. S. Rao, T. A. Wiggins. *J. Chem. Phys.*, **37** :2511, (1962).
- [11] D. H. Rank, P. Sitaram, W. A. Glickman, T. A. Wiggins. *J. Chem. Phys.*, **39** :2673, (1963).
- [12] A. R. W. Mc Kellar, H. L. Welsh. *Can. J. Phys.*, **52** :1082, (1974).
- [13] A. R. W. Mc Kellar. *Far. Disc. Chem. Soc.*, **73** :89, (1982).
- [14] G. D. Hayman, J. Hodge, B. J. Howard, J. S. Muentner, T. R. Dyke. *Chem. Phys. Lett.*, **118** :12, (1985).
- [15] R. E. Miller, R. O. Watts. *Chem. Phys. Lett.*, **105** :409, (1984).
- [16] C. M. Lovejoy, M. D. Schuder, D. J. Nesbitt. *J. Chem. Phys.*, **85**(9) :4890, (1986).
- [17] B. J. Howard, A. S. Pine. *Chem. Phys. Lett.*, **122** :1, (1985).
- [18] D. H. Levy. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **31** :197, (1980).
- [19] D. H. Levy. *Adv. Chem. Phys.*, **47** :323, (1981).
- [20] A.C. Legon. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **34** :273, (1983).
- [21] C. K. N. Patel, A. C. Tam. *Rev. Mod. Phys.*, **53** :517, (1981).

- [22] R. E. Miller. *J. Phys. Chem.*, **90** :3301, (1986).
- [23] D. Ray, R. L. Robinson, D. H. Gwo, R. J. Saykally. *J. Chem. Phys.*, **84** :1171, (1986).
- [24] P. Asselin, P. Soulard, M. E. Alikhani, J. P. Perchard. *Chem. Phys.*, **256** :195, (2000).
- [25] C. M. Lovejoy, D. J. Nesbitt. *Rev. Sci. Instrum.*, **58** :807, (1987).
- [26] R. J. Saykally. *Acc. Chem. Res.*, **22**(9) :295, (1989).
- [27] P. Çarçabal, M. Broquier, M. Chevalier, A. Picard-Bersellini, V. Brenner, P. Millié. *J. Chem. Phys.*, **113**(12) :4876, (2000).
- [28] P. Çarçabal, V. Brenner, N. Habelstadt, P. Millié. *Chem. Phys. Lett.*, in press :-, (2000).
- [29] M. E. Sanz, J. C. Lopez, J. L. Alonso. *Phys. Chem. A*, **101**(21) :3681, (1998).
- [30] M. Broquier, M. Chevalier, A. Picard-Bersellini. *Molecular Physics*, **91** :123, (1997).
- [31] A. C. Legon, P. D. Aldrich, W. H. Flygare. *J. Chem. Phys.*, **75**(2) :625, (1981).
- [32] D. J. Nesbitt. *Chem. Rev.*, **88**(6) :843, (1988).
- [33] M. P. Casassa. *Chem. Rev.*, **88** :815, (1988).
- [34] K. R. Leopold, G. T. Fraser, S. E. Novick, W. Klemperer. *Chem. Rev.*, **94** :1807, (1994).
- [35] I. Kleiner. *J. Chim. Phys.*, **95** :1831, (1998).
- [36] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure*, volume II : Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. D. Van Nostrand, New York, (1945).
- [37] E. B. Wilson Jr., J. C. Decius, P. C. Cross. *Molecular Vibrations*. Mc Graw - Hill, New York, (1955).
- [38] J. M. Hollas. *Symmetry in Molecules*. Chapman & Hall, New York, (1972).
- [39] M. Atteia, M. Pradel. *Eléments d'analyse Numérique*. Cepadues Editions, Toulouse, (1990).
- [40] J. K. G. Watson. *J. Chem. Phys.*, **46** :1935, (1967).
- [41] A. J. Stone. *The Theory of Intermolecular Forces*. Clarendon Press, Oxford, (1996).

- [42] A. R. W. McKellar, Z. Lu. *J. Mol. Spectrosc.*, **161** :542, (1993).
- [43] M. S. Child, D. J. Nesbitt. *Chem. Phys. Lett.*, **149**(4) :404, (1988).
- [44] D. J. Nesbitt, M. S. Child, D. C. Clary. *J. Chem. Phys.*, **90**(9) :4855, (1989).
- [45] D. J. Nesbitt, M. S. Child. *J. Chem. Phys.*, **98**(1) :478, (1993).
- [46] D. J. Millen. *Can. J. Chem. A*, **90** :1477, (1985).
- [47] J. L. Rivail. *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*. Editions du CNRS, Paris, (1990).
- [48] S. F. Boys, F. Bernardi. *Mol. Phys.*, **19** :553, (1970).
- [49] P. Claverie. *Intermolecular Interactions from diatomic to biopolymers*. Wiley, New York, (1978).
- [50] V. Brenner, P. Millié. *Z. Phys. D : At., Mol., Clusters*, **30** :327, (1994).
- [51] P. Millié, V. Brenner. *J. Chim. Phys.*, **92** :428, (1995).
- [52] V. Brenner. Thèse de l'Université d'Orsay (1993).
- [53] V. Brenner, A. Zehnacker-Rentien, F. Lahmani, P. Millié. *J. Chem. Phys.*, **97** :10570, (1993).
- [54] F. Piuzzi. Thèse de l'Université d'Orsay (1995).
- [55] P. J. Kirckpatrick. *Stat. Phys.*, **34** :975, (1984).
- [56] W. H. Bress, B. P. Flannery, S. A. Terkolsky, W. T. Wetterling. *Numerical Recipes, The art of scientific computing*. University Press, Cambridge, (1978).
- [57] G. Scoles, editor. *Atomic and Molecular Beams*, volume 1. Oxford University Press, Oxford - New York, (1988).
- [58] O. F. Hagena. *Surf. Sci.*, **106** :101, (1981).
- [59] M. Sulkes, C. Jouvét, S. Rice. *Chem. Phys. Lett.*, **87** :515, (1982).
- [60] K. Veeken, J. Reuss. *Appl. Phys. B*, **48** :117, (1985).
- [61] P. W. Milonni, J. H. Eberly. *Lasers*. Wiley Interscience, New York, (1988).
- [62] L. Andrews, G. L. Johnson, B. J. Kelsall. *J. Phys. Chem.*, **86** :3374, (1982).
- [63] Z. S. Huang, R. E. Miller. *J. Chem. Phys.*, **86** :6059, (1987).
- [64] A. Hinchliffe. *Chem. Phys. Lett.*, **85**(5) :531, (1982).
- [65] J. A. Pople, M. J. Frisch, J. E. del Bene. *Chem. Phys. Lett.*, **91**(3) :185, (1982).

- [66] W. B. de Almeida, A. Hinchliffe. *Chem. Phys.*, **137** :143, (1989).
- [67] G. B. Bacskay, D. I. Kerdraon, N. S. Hush. *Chem. Phys.*, **144** :53, (1990).
- [68] G. B. Bacskay. *Mol. Phys.*, **77(1)** :61, (1992).
- [69] R. C. M. U. Araujo, J. P. B. da Silva, N. M. Ramos. *Spectrochim. Acta A*, **51(5)** :821, (1995).
- [70] R. C. M. U. Araujo, N. M. Ramos. *J. Mol. Struct.*, **366** :233, (1996).
- [71] D. C. Dayton, P. A. Block, R. E. Miller. *J. Phys. Chem.*, **95(7)** :2881, (1991).
- [72] L. Oudejans, R. E. Miller. *J. Phys. Chem. A*, **103** :4791, (1999).
- [73] D. H. Rank, B. S. Rao, T. A. Wiggins. *J. Mol. Spectrosc.*, **17** :122, (1965).
- [74] Gaussian 94, Revision E.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (1995).
- [75] T. H. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.*, **90** :1007, (1989).
- [76] D. E. Woon, T. H. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.*, **98** :1358, (1993).
- [77] B. C. Smith, J. S. Winn. *J. Chem. Phys.*, **89** :4638, (1988).
- [78] Y. Kabbadj, M. Herman, G. di Lonardo, L. Fusina, J. W. C. Johns. *J. Mol. Spectrosc.*, **150** :535, (1991).
- [79] C. H. Townes, A. L. Schawlow. *Microwave Spectroscopy*. Mc Graw - Hill, New York, (1955).
- [80] S. J. Harris, S. E. Novick, W. Klemperer. *J. Chem. Phys.*, **60** :3208, (1974).
- [81] A. Rohrbacher, N. Habelstadt, K. C. Janda. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **51**, (2000).
- [82] J. A. Beswick, J. Jortner. *Chem. Phys. Lett.*, **49** :13, (1978).
- [83] J. M. Batt. *J. Comp. Phys.*, **1** :382, (1967).

- [84] F. G. Smith. *J. Quant. Spectrosc. Transfer.*, **13** :717, (1973).
- [85] B. Mikulskiene, communication privée.
- [86] T. H. Dunning Jr. *J. Phys. Chem. A*, **104** :9062.
- [87] M. Richard-Viard, Delboulbe A., M. Vervloet. *Chem. Phys.*, **209** :159, (1996).
- [88] P. M. Guyon, T. Baer, L. F. A. Ferreira, I. Nenner, A. Tabché-Fouhailé, R. Botter, T. R. Govers. *J. Phys. B*, **11** :L141, (1978).
- [89] S. Martrenchard-Bara, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét, D. Solgadi, M. Vervoet, G. Grégoire, I. Dimicoli. *Chem. Phys. Lett.*, **310** :173, (1999).
- [90] C. Dedonder-Lardeux, I. Dimicoli, C. Jouvét, S. Martrenchard-Bara, M. Richard-Viard, D. Solgadi, M. Vervoet. *Chem. Phys. Lett.*, **240** :97, (1995).
- [91] P. D. Aldrich, A. C. Legon, W. H. Flygare. *J. Chem. Phys.*, **75**(5) :2126, (1981).
- [92] L. Andrews, G. L. Johnson, B. J. Kelsall. *J. Chem. Phys.*, **76**(12) :5767, (1982).
- [93] M. P. Casassa, C. M. Western, F. G. Celii, D. E. Brinza, K. C. Janda. *J. Chem. Phys.*, **79**(7) :3227, (1983).
- [94] M. P. Casassa, C. M. Western, K. C. Janda. *J. Chem. Phys.*, **81**(11) :4950, (1984).
- [95] K. D. Kolenbrander, J. M. Lisy. *J. Chem. Phys.*, **85**(5) :2463, (1986).
- [96] A. C. Legon, D. J. Millen. *Chem. Soc. Rev.*, **16** :467, (1987).
- [97] H. C. Allen, E. K. Plyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **80** :5807, (1958).
- [98] P. Y. Ayala, H. B. Schlegel. *J. Chem. Phys.*, **108**(6) :2314, (1997).
- [99] J. R. Durig, Y. S. Li, P. Groner. *J. Mol. Spectrosc.*, **62** :159, (1976).
- [100] Z. D. Sun. *J. Phys. B. : At. Mol. Opt. Phys.*, **30** :5271, (1997).
- [101] Claire Cottaz. Thèse de l'Université d'Orsay (2000), (2000).
- [102] J. D. Swallen, C. C. Costain. *J. Chem. Phys.*, **31**(6) :1562, (1959).
- [103] R. J. Myers, Z. E. B. Wilson. *J. Chem. Phys.*, **33**(1) :186, (1960).
- [104] J. R. Durig, Y. S. Li, P. Groner. *J. Mol. Spectrosc.*, **62** :159, (1976).
- [105] D. Cremer, J. S. Binkley, J. A. Pople. *J. Am. Chem. Soc.*, **96** :6900, (1974).

-
- [106] P. Groner, J. R. Durig. *J. Chem. Phys.*, **66**(5) :1856, (1977).
- [107] J. P. Perchard, M. T. Forel, M. L. Josien. *J. Chim. Phys.*, **61** :632, (1964).
- [108] J. C. Lassègues, Y. Grenié, M. T. Forel. *C. R. Acad. Sc. Paris*, **271**(B) :421, (1970).
- [109] R. G. Snyder, G. Zerbi. *Spectrochimica Acta*, **23**(A) :391, (1967).
- [110] A. Allan, D. C. Mc Kean, J. P. Perchard, M. L. Jossien. *Spectrochimica Acta*, **27**(A) :1409, (1970).
- [111] R. C. Taylor, G. L. Vidalle. *J. Chem. Phys.*, **26**(1) :122, (1956).