

École polytechnique de Louvain

Étude spectroscopique du complexe de van der Waals eau-diazote

Auteur: **Robin GLORIEUX**

Promoteur: **Clément LAUZIN**

Lecteurs: **Benoît HACKENS, Jean VANDER AUWERA**

Année académique 2018–2019

Master [120] : ingénieur civil physicien

Remerciements

J'aimerais exprimer mes remerciements les plus sincères à mon promoteur, le Professeur Clément Lauzin de m'avoir proposé le sujet de ce mémoire et de m'avoir accueilli au sein de son équipe. Je lui suis très reconnaissant pour son aide, ses encouragements, sa patience, son soutien et plus particulièrement pour son temps, sa confiance et ses conseils qui m'ont permis de mener à bien l'écriture de ce projet ambitieux.

En plus de mon promoteur, j'aimerais adressé un remerciement particulier au Professeur N. Moazzen-Ahmadi et à Aaron Barclay de l'Université de Calgary d'avoir fourni le spectre infrarouge à haute résolution du complexe $D_2O - N_2$ et de m'avoir permis de l'étudier.

Je remercie aussi Anne-Constance Imbreckx, doctorante à l'institut IMCN, pour son accueil, son temps, ses conseils et ses corrections ainsi qu'Anthony Roucou pour son expertise. Ils m'ont tous deux permis de mieux comprendre et appréhender mon travail.

J'aimerais aussi remercier tous les membres de l'institut IMCN qui m'ont accueilli chaleureusement et qui m'ont permis de réaliser mon travail dans les meilleures conditions. Je remercie plus particulièrement Marc Daman et Alexis Libert pour leurs encouragements tout au long de mon travail, ainsi que Corentin Félix et Konstantin Moshkunov pour leurs conseils et leurs réponses à mes questions à propos du jet supersonique.

Finalement je suis très reconnaissant envers les Professeurs Benoit Hackens et Jean Vander Auwera qui ont accepté de lire mon mémoire, pour le temps qu'ils y passeront. J'espère que ce travail leur plaira autant qu'il m'a plu de travailler sur celui-ci.

Abstract

[Français]

L'analyse des spectres des complexes moléculaires contenant de l'eau dans les domaines micro-ondes et infrarouges présente un intérêt pour la modélisation du bilan radiatif des radiations solaires dans l'atmosphère terrestre. Celle-ci est composée principalement de diazote ($\sim 78\%$), de dioxygène ($\sim 21\%$) mais aussi d'eau ($< 0.5\%$ à $\sim 5\%$). Les complexes eau-diazote pourrait donc jouer un rôle dans ce bilan radiatif. Ce travail présente l'analyse du spectre infrarouge (aux alentours de $3.59\ \mu\text{m}$) du complexe eau-diazote $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$ dans la région du mode de pliage $\nu_3 = 1$ de la molécule d'eau D_2O dans le complexe. La technique du jet supersonique ainsi que le montage expérimental permettant d'obtenir ce spectre sont brièvement décrits dans ce rapport. Les bases théoriques permettant de comprendre et d'analyser le spectre obtenu sont aussi présentées. Les cinquante-huit transitions énergétiques $K_a = 0 \leftarrow 0$ attribuées sur le spectre ainsi que les hypothèses menant à ces attributions sont également fournies. Les levées de dégénérescences des états rotationnels associées à un mouvement de grande amplitude des entités du complexe ont été trouvées comme fortement dépendantes de l'excitation vibrationnelle intramoléculaire $\nu_3 = 1$ de la molécule D_2O dans le complexe et faiblement dépendante du nombre quantique de moment angulaire total J . L'amplitude de cette levée de dégénérescence due à la rotation interne de la molécule D_2O et à la rotation interne de la molécule N_2 augmente respectivement d'un facteur 1.6 et de minimum deux ordres de grandeur dans le mode de vibration excité $\nu_3 = 1$ du complexe $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$. Ceci indique une diminution de la barrière de potentiel entre les configurations d'équilibre du complexe $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$ dans ce mode. La dynamique intermoléculaire de $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$ s'avère être grandement affectée par la vibration intramoléculaire $\nu_3 = 1$ de D_2O .

[English]

Spectral analysis of water complexes in the microwave and infrared region is of main interest to explain the Earth atmosphere's energy budget due to possible solar radiation absorption of these complexes in the Earth atmosphere. The water-nitrogen complex may have a significant role in this budget because of the high concentration of nitrogen ($\sim 78\%$), dioxygen ($\sim 21\%$) and water ($< 0.5\%$ to $\sim 5\%$) in the air. This work presents the infrared spectral analysis of the water-nitrogen complex $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$ in the bend region $\nu_3 = 1$ (around $3.59\ \mu\text{m}$) of the water molecule D_2O in the complex. The supersonic jet technique is briefly described in this report as the experimental set-up used to obtain the spectra. The theory basis needed to understand and analyse the spectra are also presented. The hypothesis allowing the attribution of fifty-eighth $K_a = 0 \leftarrow 0$ transitions observed on the spectrum are detailed in this thesis. The complex tunneling splittings seemed

to depend strongly on the intramolecular excitation $\nu_3 = 1$ of the D_2O molecule in the complex and weakly on the total angular quantum number J . The splittings associated to D_2O or N_2 permutation rise respectively by at least 1.6 and two orders of magnitude in the $\nu_3 = 1$ bend region of the $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$ complex, indicating a significant decrease of the tunneling potential barrier in this state. The intermolecular dynamic of the complex is highly affected by the intramolecular vibration of the D_2O molecule in the complex.

Liste des symboles et des abbréviations

Notations spécifiques au Chapitre 1 et à l'Annexe A

Abbréviations

LMH	Largeur à mi-hauteur
QCL	Laser à cascade quantique

Indices

$(.)_0$	Gaz dans le réservoir
$(.)_b$	Gaz dans la chambre sous vide
$(.)_S$	À entropie constante

Symboles

γ	Coefficient adiabatique [/]
δQ	Variation de chaleur par unité de masse [J.kg^{-1}]
δW_m	Variation de travail mécanique par unité de masse [J.kg^{-1}]
λ	Libre parcours moyen [m]
ρ	Densité [kg.m^{-3}]
σ	Section efficace de collision [m^2]
R^*	Constante spécifique des gaz parfaits [$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
a	Vitesse du son [m.s^{-1}]
c_P	Capacité calorifique à pression constante [$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
c_V	Capacité calorifique à volume constant [$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
D	Diamètre de l'orifice circulaire ou largeur de l'orifice en fente [m]

dh	Variation d'enthalpie par unité de masse [J.kg ⁻¹]
$f(v_i)$	Distribution de la composante de vitesse v_i [s.m ⁻¹]
g	Constante gravitationnelle [m.s ⁻²]
h	Enthalpie par unité de masse [J.kg ⁻¹]
k_B	Constante de Boltzmann [J.K ⁻¹]
Kn	Nombre de Knudsen [/]
M	Nombre de Mach [/]
M_m	Masse molaire [g.mol ⁻¹]
P	Pression [Pa ou bar]
Q	Quantité de chaleur par unité de masse [J.kg ⁻¹]
R	Constante universelle des gaz parfaits [J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]
T	Température [K]
T_{rot}	Température rotationnelle [K]
T_t	Température translationnelle [K]
T_{vib}	Température vibrationnelle [K]
$T_{\parallel}$	Température translationnelle longitudinale [K]
$T_{\perp}$	Température translationnelle radiale [K]
u	Vitesse du gaz [m.s ⁻¹]
v_i	Vitesse d'une particule dans la direction i [m.s ⁻¹]
$v_{\parallel}$	Composante de vitesse longitudinale [m.s ⁻¹]
$v_{\perp}$	Composante de vitesse radiale [m.s ⁻¹]
W_m	Travail mécanique par unité de masse [J.kg ⁻¹]

Notations spécifiques aux Chapitres 2, 3, 4 et 5

Abbréviations

IR	Infrarouge
LMH	Largeur à mi-hauteur
Groupe MS	Groupe de symétrie moléculaire
Groupe CNP	Groupe de permutation nucléaire complet
Groupe CNPI	Groupe de permutation-inversion nucléaire complet
p	Pair
i	Impair

Indices

$(.)_{Car}$	Cartésien
$(.)_{el}$	Électronique
$(.)_{es}$	De spin électronique
$(.)_{int}$	Interne
$(.)_{ns}$	De spin nucléaire
$(.)_{rot}$	Rotationnel
$(.)_{tot}$	Total
$(.)_{tun}$	De rotation interne
$(.)_{vib}$	Vibrationnel

Symboles

Γ	Représentation de la fonction d'onde [/]
$\Gamma^{(s)}$	Représentation totalement symétrique [/]
Γ^*	Représentation du moment dipolaire électrique [/]
ϵ_0	Permittivité du vide [F.m ⁻¹]
$\epsilon(\tilde{\nu})$	Coefficient d'absorption [mol.m ⁻²]
κ	Paramètre d'asymétrie [/]
μ_A	Composante du moment dipolaire électrique selon l'axe A [/]

$\tilde{\nu}$	Nombre d'onde [cm^{-1}]
ν_0	Origine de bande [cm^{-1}]
ϕ	Fonction d'onde [/]
$\chi^\Gamma[P]$	Caractère de la représentation Γ sous une opération de permutation P [/]
Ψ	Fonction d'onde [/]
$\hat{H}^0$	Hamiltonien moléculaire [/]
$\hat{H}_{rot}$	Hamiltonien d'un rotateur rigide [/]
$\hbar$	Constante de Planck réduite [J.s]
a_i	Coefficients intégraux de la représentation irréductible Γ^i [/]
A	Constante rotationnelle [cm^{-1}]
B	Constante rotationnelle [cm^{-1}]
$\bar{B}$	Constante rotationnelle ($\bar{B} = \frac{B+C}{2}$) [cm^{-1}]
c	Vitesse de la lumière dans le vide [m.s^{-1}]
C	Constante rotationnelle [cm^{-1}]
C^*	Concentration [mol.m^{-3}]
$D^\Gamma[P]$	Représentation matricielle de l'opération de permutation P dans la représentation Γ [/]
g_n	Facteur de dégénérescence (sans la dégénérescence rotationnelle) [/]
g_{ns}	Poids statistique de spin nucléaire
h	Constante de Planck [J.s]
I	Spin nucléaire total [/]
$I_{\alpha\alpha}$	Moment d'inertie par rapport aux axes $\alpha\alpha$ [kg.m^2]
J	Nombre quantique de moment angulaire [/]
$\hat{\mathbf{J}}$	Opérateur de moment angulaire [/]
$\hat{J}_m^\pm$	Opérateurs d'échelle du moment angulaire [/]
$(\hat{J}_a, \hat{J}_b, \hat{J}_c)$	Composantes de $\hat{\mathbf{J}}$ dans le système des axes principaux d'inertie de la molécule [/]
$(\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z)$	Composantes de $\hat{\mathbf{J}}$ dans le système des axes fixés à la molécule [/]
$ J, k, m\rangle$	État d'une toupie symétrique [/]

k	Nombre quantique de moment angulaire [/]
K	Nombre quantique de rotation $K = k $ [/]
k_B	Constante de Boltzmann [$\text{cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
l	longueur du chemin d'absorption [cm]
m	Nombre quantique de moment angulaire [/]
m_I	Nombre quantique de spin nucléaire [/]
N_A	Nombre d'Avogadro [mol^{-1}]
P	Opération de permutation [/]
P^*	Opération de permutation-inversion [/]
Q	Fonction de partition [/]
S	Spin électronique total [/]
T	Température [K]
$\mathbf{G}_{\text{CNP}}$	Groupe de permutation nucléaire complet
$\mathbf{G}_{\text{CNPI}}$	Groupe de permutation-inversion nucléaire complet
$\mathbf{G}_{\text{MS}}$	Groupe de symétrie moléculaire
$\mathbf{G}_8$	Groupe MS des complexes $\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$ et $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$

Notations spectroscopiques

Transitions

Branche R Branche pour laquelle $\Delta J = +1$

Branche P Branche pour laquelle $\Delta J = -1$

Branche Q Branche pour laquelle $\Delta J = 0$

J'' Moment angulaire total de l'état initial d'une transition

J' Moment angulaire total de l'état final d'une transition

$R_0^A(J'')$ Transition R entre les niveaux A pour $K_a = 0 \leftarrow 0$ de l'état initial J'' vers l'état final J' , où $J' = J'' + 1$.

$R_1^B(J'')$ Transition R entre les niveaux B pour $K_a = 1 \leftarrow 1$ de l'état initial J'' vers l'état final J' , où $J' = J'' + 1$.

$P_0^A(J'')$ Transition P entre les niveaux A pour $K_a = 0 \leftarrow 0$ de l'état initial J'' vers l'état final J' , où $J' = J'' - 1$.

$P_1^B(J'')$ Transition P entre les niveaux B pour $K_a = 1 \leftarrow 1$ de l'état initial J'' vers l'état final J' , où $J' = J'' - 1$.

"Splittings"

Durant notre travail, nous avons rencontré trois "splittings" différents des niveaux d'énergie et attribuons un symbole à chacun de ceux-ci :

1. σ : représente le "splitting" des niveaux d'énergie dû à la toupie asymétrique.
2. Δ : représente le "splitting" des niveaux d'énergie dû à la rotation interne de la molécule D_2O dans le complexe. Soit le "splitting" entre les niveaux d'énergie A et B .
3. δ : représente le "splitting" des niveaux d'énergie dû à la rotation interne de la molécule N_2 dans le complexe. Soit le "splitting" entre les niveaux d'énergie A_1 et A_2 ou B_1 et B_2 .

Pour indiquer si ces symboles représentent les "splittings" dans l'état de vibration excité ou fondamental, on rajoutera respectivement un symbole "tilde" : $\tilde{\sigma}$, $\tilde{\Delta}$, $\tilde{\delta}$ ou non : σ , Δ , δ .

Pour indiquer si ces symboles représentent un "splitting" dans le niveau $K_a = 0$ ou $K_a = 1$, on ajoutera respectivement un indice 0 ou 1 : σ_0 , Δ_0 , δ_0 ou σ_1 , Δ_1 , δ_1 .

Pour indiquer si ces symboles représentent un "splitting" dans le niveau $J = 1$, ou $J = 2$, ou $J = 3$, ..., on mettra le nombre quantique de moment angulaire total correspondant entre parenthèse : $\Delta(1)$ ou $\Delta(2)$ ou $\Delta(3)$,...

Finalement, pour indiquer si le "splitting" asymétrique ou celui dû à la rotation interne de N_2 , respectivement : σ ou δ , correspondent à un "splitting" dans les niveaux A ou B , on écrira la lettre du niveau en exposant : σ^A , δ^A ou σ^B , δ^B .

Quelques exemples sont donnés ci-dessous pour aider le lecteur dans la compréhension de ces notations :

- $\tilde{\sigma}_1^A(2)$ représente le "splitting" dû à la toupie asymétrique dans le mode vibrationnel excité pour des niveaux A avec $J = 2$ et $K_a = 1$.
- $\sigma_0^B(1)$ représente le "splitting" dû à la toupie asymétrique dans l'état de vibration fondamental pour des niveaux B avec $J = 1$ et $K_a = 0$.
- $\tilde{\Delta}_0(2)$ représente le "splitting" dû à la rotation interne de la molécule D_2O dans le mode vibrationnel excité pour $J = 2$ et $K_a = 0$.
- $\Delta_0(1)$ représente le "splitting" dû à la rotation interne de la molécule D_2O dans l'état de vibration fondamental pour $J = 1$ et $K_a = 0$.
- $\tilde{\delta}_0^A(2)$ représente le "splitting" dû à la rotation interne de la molécule N_2 dans le mode vibrationnel excité pour des niveaux A avec $J = 2$ et $K_a = 0$.
- $\delta_0^B(1)$ représente le "splitting" dû à la rotation interne de la molécule N_2 dans l'état de vibration fondamental pour des niveaux B avec $J = 1$ et $K_a = 0$.

Table des matières

Remerciements	i
Abstract	ii
Liste des symboles et des abbréviations	iv
Notations spécifiques au Chapitre 1 et à l'Annexe A	iv
Notations spécifiques aux Chapitres 2, 3, 4 et 5	vi
Notations spectroscopiques	ix
Introduction	1
1 Jet supersonique	3
1.1 Description	3
1.1.1 Distribution des vitesses	3
1.1.2 Hypothèses et description	4
1.1.3 Jet effusif	6
1.1.4 Jet supersonique	6
1.1.5 Définition de la vitesse du son et du nombre de Mach	6
1.1.6 Évolution des propriétés thermodynamiques dans l'expansion	7
1.2 Températures dans l'expansion	9
1.3 Montage expérimental	11
1.3.1 Vanne pulsée et orifice	11
1.3.2 Optique	12
1.3.3 Cellule d'absorption multi-passages	13
2 Théorie des groupes et symétries de la molécule $D_2O - N_2$	14
2.1 Groupes de symétrie de la molécule $D_2O - N_2$	15
2.1.1 Groupe ponctuel	15
2.1.2 Groupe de symétrie moléculaire	15
2.2 Représentations irréductibles de la fonction d'onde de $D_2O - N_2$	16
2.2.1 Spin nucléaire	17
2.2.2 Rotations internes	19
2.2.3 Rotation	22
2.2.4 Vibration	28
2.2.5 Électronique	33
2.2.6 Totale	33
2.2.7 Tableau des représentations irréductibles de $D_2O - N_2$	34

3	État de l'art	36
3.1	Structure du complexe	36
3.2	Transitions calculées et mesurées	37
4	Préambule théorique et premiers résultats	44
4.1	Intensité d'une transition	44
4.2	Règles de sélection	46
4.3	Type de transition	48
4.4	Toupie asymétrique	49
5	Analyse du spectre et attribution	53
5.1	Analyse du spectre	53
5.2	Attribution	57
5.2.1	Scénario 1	57
5.2.2	Scénario 2	71
	Conclusion et perspectives	79
	Annexes	85
A	Jet supersonique	86
A.1	Description thermodynamique	86
A.1.1	Définition de la vitesse du son et du nombre de Mach	86
A.1.2	Expansion en système ouvert	87
A.1.3	Expansion isentropique	89
A.2	Ondes de choc	94
A.3	Jet planaire	95
B	Tables des valeurs des "splittings" de la toupie asymétrique calculés	97
C	Codes Matlab	98
C.1	Calcul et simulation des niveaux d'énergie d'une toupie asymétrique	98
C.1.1	Fonction <code>FinalParameters.m</code>	98
C.1.2	Fonction <code>EnergyGraph.m</code>	99
C.1.3	Fonction <code>EnergyLevels.m</code>	103
C.1.4	Fonction <code>Umatrice.m</code>	103
C.1.5	Fonction <code>HamiltonienRR.m</code>	104
C.1.6	Fonction <code>SplittingKa1.m</code>	105
C.2	Calcul des combinaisons de différence	107
C.2.1	Fonction <code>CombinaisonDifference.m</code>	107
C.3	Simulation des transitions	109
C.3.1	Fonction <code>Transitiongauss.m</code>	109
C.3.2	Fonction <code>Wigner3j.m</code>	118

Introduction

L'absorption des radiations solaires par l'atmosphère et la surface terrestre joue un rôle principal pour le climat sur la terre et est surtout modulée par les nuages [1]. Pourtant, les interactions entre ces radiations et les nuages font partie des procédés les moins bien compris parmi les phénomènes contrôlant le climat [1, 2]. En effet, les mesures enregistrées dans l'atmosphère et à la surface de la terre montrent une différence significative avec les modèles théoriques expliquant l'absorption atmosphérique, ce qui traduit un réel problème de compréhension qui ne date pas d'hier [1–4]. Dans le contexte actuel du réchauffement climatique, il semble pourtant impératif de comprendre les phénomènes modulant le climat terrestre. Il est bien connu que l'eau est le gaz absorbeur le plus important dans l'atmosphère terrestre et que ce gaz est responsable de plus ou moins 60 % de l'absorption des radiations solaires, dans le domaine visible et infrarouge proche (longueurs d'onde inférieures à 4 μm) [5, 6]. Dans cette gamme spectrale, le spectre d'absorption est dominé par les transitions d'élongation du lien O – H de la molécule d'eau [5]. Afin d'expliquer les anomalies dans les modèles théoriques de l'absorption des radiations solaires, les complexes de van der Waals faiblement liés contenant de l'eau ont été suggérés [7–9]. Les concentrations dans l'atmosphère des complexes de molécules d'eau liées à d'autres espèces comme du CO_2 , N_2 , O_2 , Ar et de l'eau elle-même ont été calculées [10, 11]. Des calculs ont montré que le complexe eau-diazote devrait être le plus abondant dans l'atmosphère terrestre [10, 12–14] dû à sa liaison relativement forte et à sa forte concentration dans l'air. C'est pourquoi les études du complexe $\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$ sont particulièrement abondantes dans le domaine de la spectroscopie infrarouge et micro-ondes pour observer respectivement l'absorption due aux transitions vibrationnelles et rotationnelles de ce complexe [15–21]. Mais avant de pouvoir étudier spectroscopiquement ces complexes, encore faut-il les produire. La méthode choisie lors de ce mémoire est le jet supersonique. Cela consiste à détendre un gaz d'un réservoir à haute pression dans une chambre à basse pression à travers un petit orifice. La détente permet d'assurer de basses températures, nécessaires à la formation de complexes moléculaires. Le gaz sera donc isolé et assez froid que pour comprendre le spectre de celui-ci [22, 23]. Enfin, si les complexes ont été produits et qu'un spectre est obtenu, il est nécessaire d'avoir des bases en mécanique quantique et plus spécifiquement en théorie des groupes pour la compréhension de ce spectre.

Le but de ce mémoire est d'analyser et de comprendre le spectre infrarouge (aux alentours de 3.59 μm) du complexe de van der Waals $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$ excité vibrationnellement dans la région du mode de pliage $\nu_3 = 1$ de la molécule d'eau D_2O .

Le spectre ayant été obtenu en utilisant la méthode du jet supersonique, le Chapitre 1 détaillera brièvement la théorie propre à cette technique ainsi que le montage expérimental ayant permis de produire le spectre. Le Chapitre 2 détaillera les notions théoriques de la théorie des groupes nécessaires pour l'analyse du spectre. Celles-ci seront appliquées

à la fonction d'onde du complexe. Dans le Chapitre 3, les études menées précédemment sur le complexe détenant des informations pertinentes pour notre travail seront détaillées. Ensuite, dans le Chapitre 4, quelques notions théoriques sur l'intensité d'une transition énergétique et sur les règles de sélection seront décrites et appliquées au complexe $\text{D}_2\text{O}-\text{N}_2$. Le Chapitre 5 décrira notre analyse du spectre ainsi que les résultats de notre attribution des différentes raies spectrales. Les hypothèses menées le long de notre étude et la finalité de celles-ci seront discutées au sein du Chapitre 5. Finalement, nous conclurons notre travail et donnerons les perspectives futures associées à celui-ci.

Chapitre 1

Jet supersonique

Il y a 30 ans, Levy *et al.* [24] démontraient à la communauté scientifique les avantages du jet supersonique pour refroidir la molécule NO_2 en phase gazeuse. Depuis lors, le jet supersonique est devenu incontournable dans le domaine de la spectroscopie moléculaire. Dans un jet supersonique, un gaz est détendu à partir d'un réservoir à haute pression dans une chambre à vide à basse pression à travers un orifice de diamètre assez petit. Un grand nombre de collisions va avoir lieu durant la première étape de l'expansion. Suite à cela, les vitesses des molécules vont s'uniformiser dans une direction et atteindre une vitesse supersonique. Le nombre de collisions va diminuer fortement et on se trouve alors dans un régime sans collisions. Le résultat de cette uniformisation est une diminution drastique de la température du flux de gaz. Cette propriété permet une grande simplification des spectres moléculaires grâce à la diminution des températures rotationnelles des molécules dans l'expansion [22, 25]. Il va également être possible d'étudier des complexes moléculaires qui se constituent par interactions à longue distance lors de l'expansion. C'est pourquoi le jet supersonique a connu un tel essor ces dernières années et ne cesse d'être utilisé et amélioré dans le domaine de la spectroscopie moléculaire.

Ce chapitre introduit les concepts de base du jet supersonique. Tout d'abord, la distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann est introduite ainsi qu'une brève description des caractéristiques du jet supersonique. L'évolution des températures dans l'expansion sera ensuite étudiée. Finalement, le montage expérimental qui a permis d'obtenir le spectre de $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$ sera brièvement décrit.

1.1 Description

1.1.1 Distribution des vitesses

La distribution des vitesses d'un gaz parfait de masse molaire M_m placé dans un réservoir à température T est donnée par la distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann [26]. L'expression mathématique de la distribution des vitesses d'un gaz se déplaçant dans la direction i à une vitesse v_i (une dimension) est donnée par l'Equation 1.1.1.

$$f(v_i) = \sqrt{\frac{M_m}{2\pi RT}} \exp \left[-\frac{M_m v_i^2}{2RT} \right] \quad (1.1.1)$$

où $R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ est la constante universelle des gaz parfaits. Les distributions des vitesses à $T = 300 \text{ K}$ pour différents éléments (He, Ne, Ar, Kr) et celles pour l'argon

placé dans un réservoir à différentes températures (50 K, 100 K, 300 K, 1000 K) sont représentées sur la Figure 1.1.

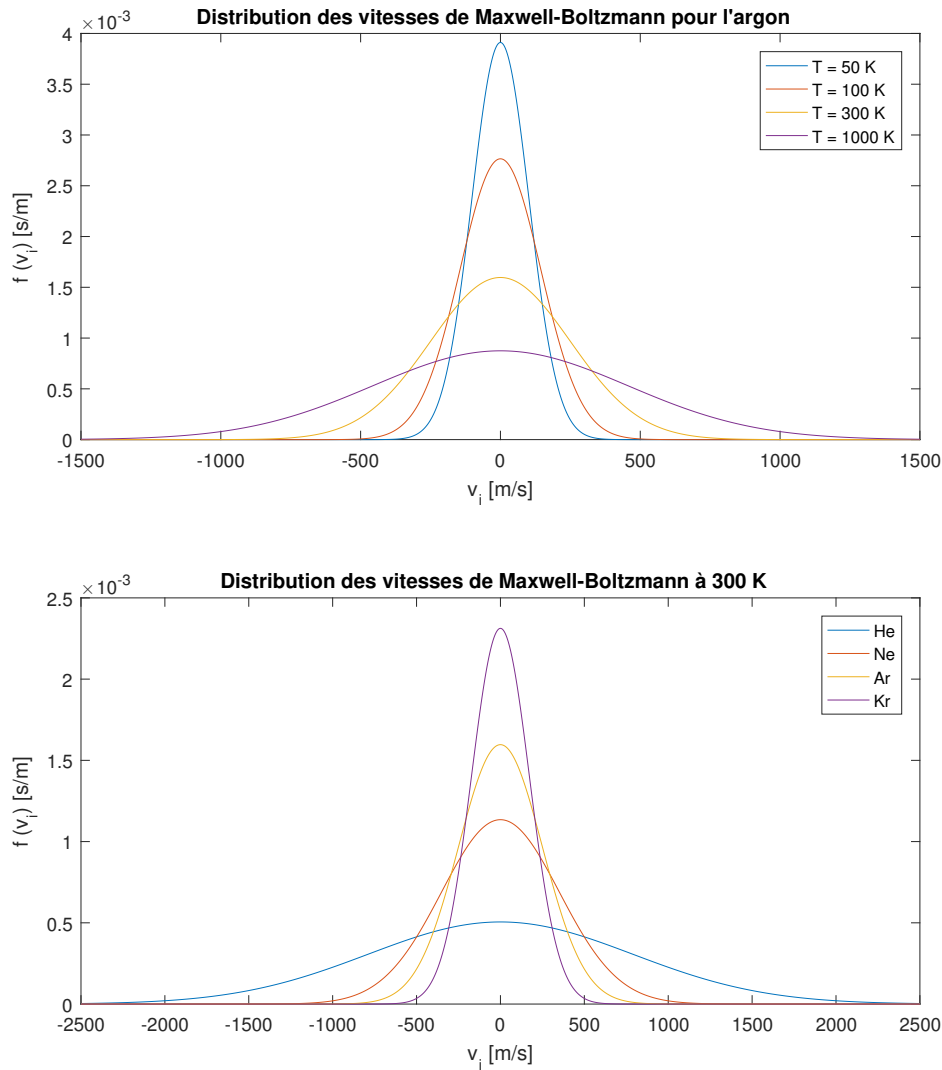


FIGURE 1.1 – Distributions des vitesses de Maxwell-Boltzmann (à une dimension) pour un gaz d'argon à différentes températures : 50 K, 100 K, 300 K, 1000 K (en haut) et celles pour différents atomes (He, Ne, Ar, Kr) à 300 K (en bas).

Sur cette figure, on observe une diminution de la largeur à mi-hauteur (LMH) de la distribution des vitesses avec une baisse de la température du gaz, ainsi qu'avec une augmentation de la masse molaire du gaz. Autrement dit, pour une même masse, si la LMH de la distribution est réduite d'une quelconque façon, la température du gaz va diminuer. C'est ce principe qui est utilisé dans un jet supersonique.

1.1.2 Hypothèses et description

Comme illustré sur la Figure 1.2, considérons un système isolé, composé d'un réservoir de gaz et d'une chambre à vide, reliés par un orifice de diamètre D . La pression, température

et densité du gaz dans le réservoir et du gaz résiduel dans la chambre à vide sont respectivement P_0, T_0, ρ_0 et P_b, T_b, ρ_b . On définit également la vitesse moyenne du gaz dans la direction x : u . Si l'orifice est fermé, le gaz est dans le réservoir et ne s'écoule pas, la direction et la norme des vitesses des molécules sont aléatoires, la vitesse moyenne du gaz dans la direction x est égale à 0 : $u_0 \approx 0$. Une fois l'orifice ouvert, la différence de pression entre la chambre sous vide et le réservoir : $P_b - P_0 \ll 0$ va causer l'écoulement du gaz à travers l'orifice de diamètre D , et l'expansion de celui-ci dans la chambre sous vide. La vitesse moyenne du gaz dans la direction x va, de ce fait, augmenter et sera égale à u . Le gaz en expansion va former un flux dont la pression, température et densité locales sont P, T et ρ .

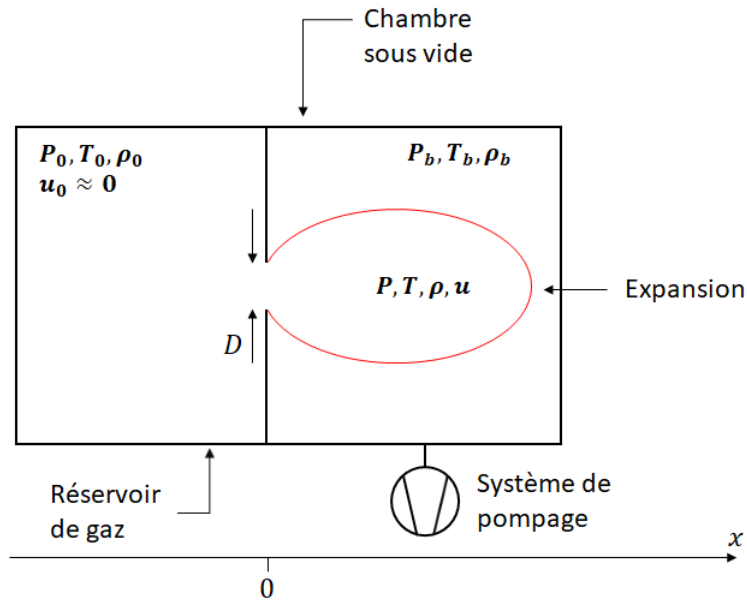


FIGURE 1.2 – Schéma de l'expansion d'un gaz à partir d'un réservoir dans une chambre maintenue sous vide grâce à un système de pompage. Le gaz se dilate dans la chambre sous vide à travers un orifice de diamètre D . Image reproduite à partir de la référence [27].

Ce type d'expansion de gaz comprend deux cas limites, qui dépendent du libre parcours moyen des molécules de gaz, défini comme λ_0 , et du diamètre de l'orifice D . Le libre parcours moyen des molécules de gaz est donné par l'Equation 1.1.2.

$$\lambda_0 = \frac{k_B T_0}{\sqrt{2} P_0 \sigma} \quad (1.1.2)$$

avec $k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ la constante de Boltzmann et σ la section efficace de collision. Pour caractériser le régime du flux de fluide en fonction du diamètre D de l'orifice, un nombre adimensionnel a été défini, le nombre de Knudsen. Celui-ci est égal au rapport entre le libre parcours moyen des molécules λ_0 et D , qui représente soit le diamètre de l'orifice circulaire dans le cas d'un jet axisymétrique, soit la largeur de la fente pour un jet en fente (décrit dans l'Annexe A.3) :

$$Kn = \frac{\lambda_0}{D} \quad (1.1.3)$$

1.1.3 Jet effusif

Dans le cas d'un jet effusif, $D < \lambda_0$ ($Kn \gg 1$). Les molécules de gaz ne subissent pas de collisions quand elles passent à travers l'orifice. La distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann des molécules reste inchangée lors du passage à travers celui-ci [25]. Les molécules de gaz gardent leurs propriétés thermiques lors de l'expansion.

1.1.4 Jet supersonique

Lorsque le libre parcours moyen des molécules est plus petit que le diamètre (ou la largeur) de l'orifice : $\lambda_0 < D$ ($Kn \ll 1$), l'expansion est dite supersonique. Lors de l'expansion, les molécules de gaz subissent un grand nombre de collisions au niveau de l'orifice et de son voisinage extérieur. Ces collisions vont permettre des échanges d'énergie entre les molécules, ce qui va entraîner l'établissement d'un état d'équilibre entre les différents degrés de liberté internes des molécules et une modification de la distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann. Moyennant certaines hypothèses, cette détente peut être considérée comme isentropique et donc décrite par la thermodynamique (voir Annexe A.1).

Par exemple, vérifions le fait que l'on puisse obtenir un jet supersonique avec les paramètres suivants : $D = 1\text{mm}$, $P_0 = 2\text{ bar}$, $T_0 = 298.15\text{ K}$ et $\sigma \approx 1.58 \times 10^{-20}\text{ m}^2$ pour un jet d'atomes d'argon¹. l'Equation 1.1.2 donne $\lambda_0 \approx 9.2 \times 10^{-7}\text{ m}$ et l'Equation 1.1.3 donne $Kn \approx 9.2 \times 10^{-4}$. Ce résultat montre que cette configuration donne lieu à un jet supersonique.

1.1.5 Définition de la vitesse du son et du nombre de Mach

Lors d'une transformation adiabatique et isentropique, la vitesse du son peut être définie comme la propagation d'une petite perturbation de pression dans le fluide et est donnée par l'Equation 1.1.4.

$$a = \sqrt{\left(\frac{dP}{d\rho}\right)_s} \quad (1.1.4)$$

Le nombre de Mach est, quant à lui, défini comme le rapport entre la vitesse moyenne locale de l'écoulement, u , et la vitesse locale du son, a , [25] :

$$M = \frac{u}{a} \quad (1.1.5)$$

Trois types d'écoulement peuvent être identifiés en fonction du nombre de Mach : l'écoulement en régime supersonique si $M > 1$, celui en régime sonique si $M = 1$ et celui en régime subsonique si $M < 1$. Le régime supersonique pourra donc être atteint si la vitesse moyenne de l'écoulement augmente suffisamment ou si la vitesse du son diminue suffisamment également. Si la vitesse du son devient plus basse que la vitesse moyenne de l'écoulement, le jet obtenu est un jet supersonique.

1. En considérant que les atomes d'argon sont sphériques, la section efficace de collision peut être approximée comme $\sigma = \pi r^2$ avec $r = 71\text{ pm}$, le rayon atomique de l'argon.

1.1.6 Évolution des propriétés thermodynamiques dans l'expansion

Le développement permettant d'obtenir les équations décrivant l'évolution des propriétés thermodynamiques dans une expansion supersonique est décrit dans l'Annexe A.1. Dans ce développement, on apprend que la vitesse moyenne de l'écoulement augmente dans l'expansion mais par contre que la vitesse du son diminue. L'évolution des vitesses relatives u/u_{max} et a/a_0 peut être obtenue en fonction de la distance parcourue au-delà de l'orifice x/D et est montrée sur la Figure 1.3 pour un jet en fente et un jet axisymétrique, ainsi que pour différents types de gaz (coefficient adiabatique γ).

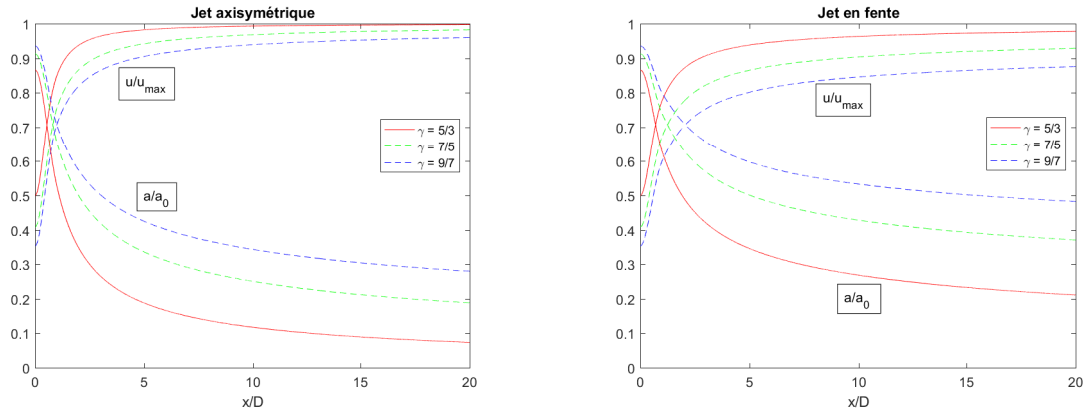


FIGURE 1.3 – Évolution de la vitesse relative du flux u/u_{max} et de la vitesse relative du son a/a_0 en fonction de la distance au-delà de l'orifice pour différentes valeurs de γ dans le cas d'un orifice circulaire (à gauche), et d'un orifice en fente (à droite). γ vaut $\frac{5}{3}$ pour un gaz parfait monoatomique, $\frac{7}{5}$ pour un gaz parfait diatomique (en ignorant les vibrations) et $\frac{9}{7}$ pour un gaz parfait polyatomique.

Après inspection de cette figure, on peut voir que la vitesse maximale du flux pour un jet axisymétrique est atteinte lorsque $\frac{x}{D} \approx 10$, c'est à dire $M = 15$ pour un gaz monoatomique (voir Annexe A.1, Figure A.4). Toutefois, en pratique, le nombre de Mach augmente jusqu'à des valeurs beaucoup plus élevées à cause de la diminution de la densité du flux qui réduit la vitesse du son.

L'évolution des rapports des propriétés thermodynamiques T/T_0 , ρ/ρ_0 , P/P_0 peut être obtenue en fonction de la distance parcourue dans l'expansion et est illustrée à la Figure 1.4 pour un gaz monoatomique et un jet axisymétrique (à gauche) et planaire (à droite).

Enfin, l'évolution de la distribution des vitesses des molécules de gaz en expansion dans la direction x est illustrée à la Figure 1.5, pour un gaz d'argon.

Dans le réservoir de gaz, les normes et directions des vitesses des molécules sont aléatoires. Le nombre de molécules dont le mouvement est dirigé dans une direction particulière est le même que celui des molécules dont le mouvement est dirigé dans la direction opposée. La distribution des vitesses des molécules dans une direction particulière aura donc la forme d'une gaussienne centrée en 0. Lors de l'expansion du gaz, la distribution des vitesses gardera la forme d'une gaussienne, toutefois, la largeur de celle-ci rétrécira plus le nombre de Mach sera grand. Comme expliqué dans la Section 1.1.1, cela aura pour effet de refroidir le gaz en expansion. Nous verrons que le rétrécissement de la distribution des vitesses est relié plus spécifiquement à la température translationnelle T_t du gaz.

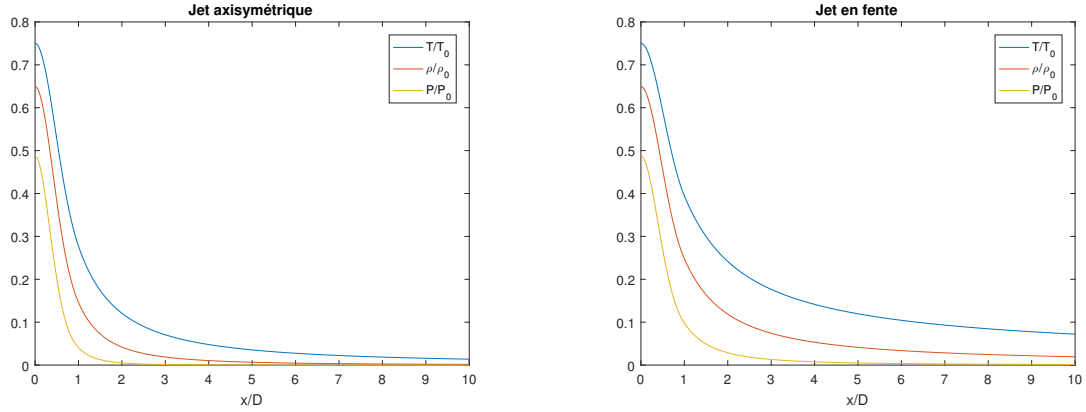


FIGURE 1.4 – Évolution des grandeurs thermodynamiques d'un jet $T/T_0, \rho/\rho_0, P/P_0$ en fonction de la distance au-delà de l'orifice dans le cas d'un orifice circulaire (à gauche) et d'un orifice en fente (à droite).

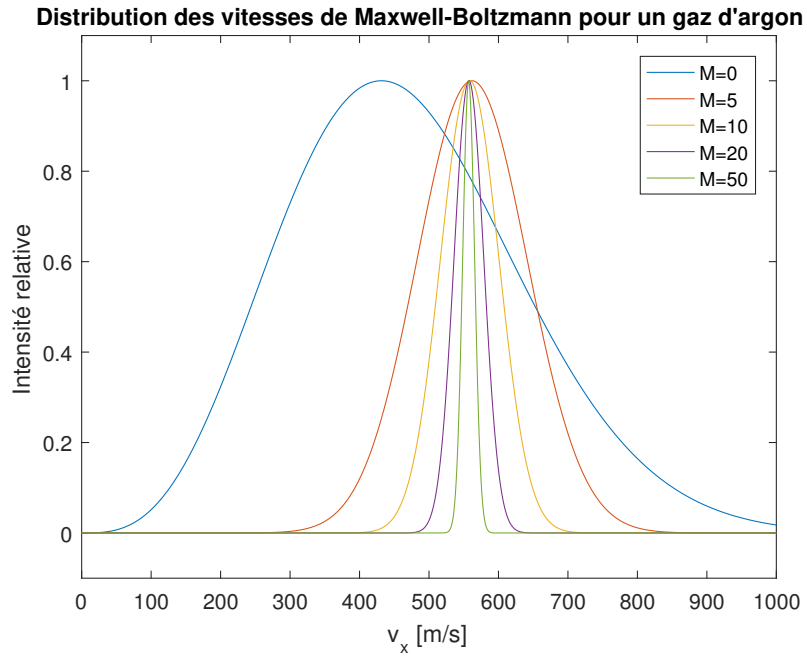


FIGURE 1.5 – Distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann (à une dimension) pour un gaz d'argon en expansion dans la direction x , pour différentes valeurs du nombre de Mach.

1.2 Températures dans l'expansion

L'expansion supersonique permet de refroidir les degrés de liberté translationnels et internes (rotationnels et vibrationnels) des molécules de gaz. Afin de mieux décrire l'évolution des températures dans l'expansion, nous faisons plusieurs hypothèses. L'écart énergétique entre les niveaux associés aux différents degrés de liberté des molécules nous permet de faire l'hypothèse que ceux-ci sont indépendants [25], ce qui signifie que chaque degré de liberté d'une molécule est refroidi indépendamment des autres. Une température est associée à chacun de ceux-ci : translationnelle (T_t), rotationnelle (T_{rot}) et vibrationnelle (T_{vib}). Une autre bonne approximation est de considérer l'expansion supersonique comme une expansion à symétrie sphérique [25] (pour un jet circulaire) se propageant dans la direction x et dont la source ponctuelle se trouve au point x_0 , comme illustré sur la Figure 1.6. Sur cette figure, une ligne de courant est aussi représentée. Ces lignes représentent les trajectoires des molécules dans l'écoulement.

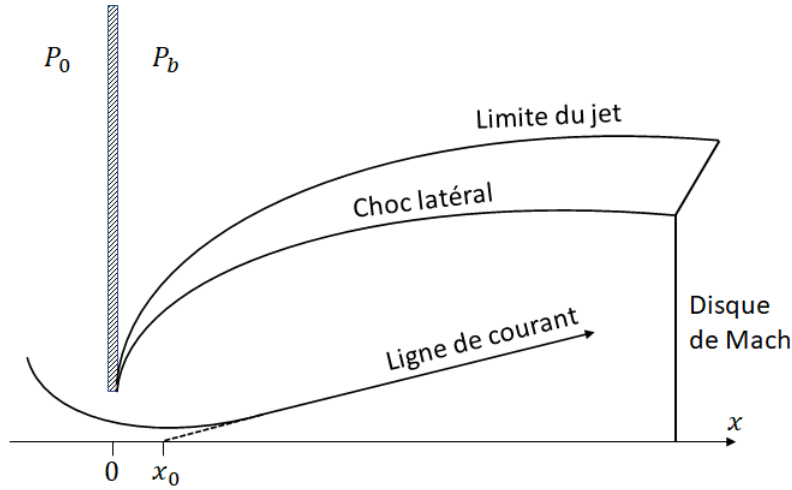


FIGURE 1.6 – Lignes de courant d'une expansion supersonique se propageant dans la direction x , dont la source ponctuelle se trouve au point x_0 . Image adaptée à partir de la Référence [28].

Les lignes de courant ne se propagent pas selon un axe complètement parallèle à l'axe x . Deux températures translationnelles peuvent être définies : la température translationnelle longitudinale $T_{\parallel}$ et la température translationnelle radiale $T_{\perp}$. Elles sont associées respectivement aux composantes de vitesse longitudinales $v_{\parallel}$ et radiales $v_{\perp}$ des molécules de gaz par rapport aux lignes de courant. L'évolution des températures dans la chambre à vide peut maintenant être décrite en considérant un modèle approximatif, appelé le "*sudden freeze model*" [25, 29], expliqué ci-dessous.

Selon le "*sudden freeze model*", deux régions distinctes peuvent être identifiées à la sortie de l'orifice : la région continue et la région moléculaire libre. Ces deux régions sont séparées par la surface de séparation ("quitting surface"). Dans ce modèle, le passage d'une région à une autre est considéré comme instantané. Une illustration de ces différentes régions est donnée à la Figure 1.7.

1. C'est dans la première région (région continue), appelée zone de refroidissement, que les molécules de gaz subissent un grand nombre de collisions. Dans cette zone, on fait l'hypothèse que le flux suit le *modèle idéal continu*, c'est-à-dire qu'on considère

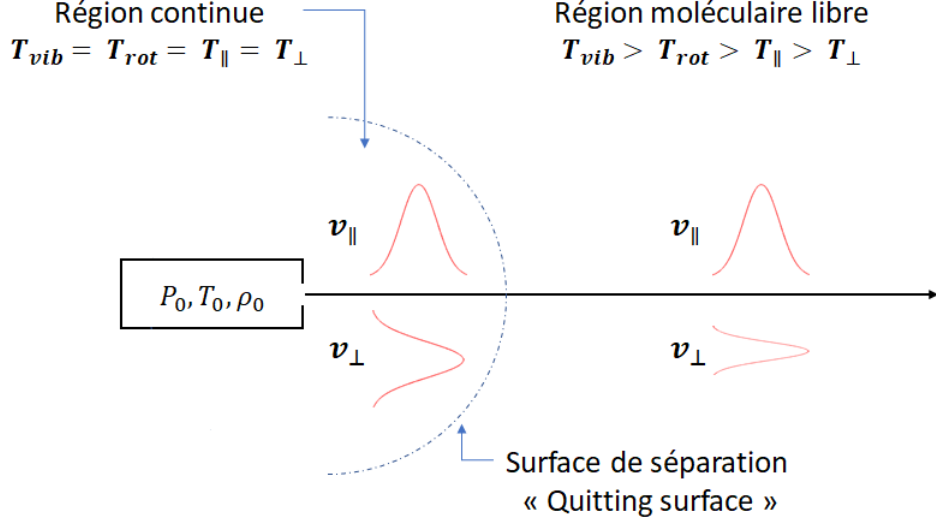


FIGURE 1.7 – Illustration de l'évolution des distributions des vitesses $v_{\parallel}$, $v_{\perp}$ et des températures dans les différentes régions d'une expansion supersonique. Image adaptée des références [22, 27].

l'écoulement comme adiabatique, stationnaire et compressible [30]. De plus, si le réservoir de gaz se trouve à suffisamment haute pression, les transferts de chaleur au flux et la viscosité du flux peuvent être négligés. Le flux est donc aussi considéré comme isentropique [22]. Finalement, on fait l'hypothèse que le nombre de collisions est suffisant pour permettre de refroidir tous les degrés de liberté des molécules.

La région continue est appelée zone de refroidissement parce que c'est dans cette région que la distribution des vitesses $v_{\parallel}$ et $v_{\perp}$ se resserre durant l'expansion isentropique. Cela est dû aux nombreuses collisions entre particules qui permettent aux différents degrés de liberté des molécules de s'équilibrer. En effet, comme expliqué dans l'Annexe A.1.2, les nombreuses collisions transforment l'énergie thermique aléatoire des molécules en énergie cinétique dirigée. De ce fait, la température translationnelle diminue et un équilibre s'établit tel que $T_{\parallel} = T_{\perp}$. En plus d'un refroidissement translationnel, les nombreuses collisions permettent des échanges d'énergie entre les molécules, ce qui permet de refroidir leurs degrés de liberté internes. En effet, les degrés de liberté translationnels "froids" des molécules vont échanger de l'énergie avec les degrés de libertés internes (rotationnels et vibrationnels) "chauds" grâce aux échanges d'énergie. Il va alors s'établir un état d'équilibre où la température des différents degrés de liberté sera égale : $T_{vib} = T_{rot} = T_{\parallel} = T_{\perp}$.

Comme dit plus haut, le modèle idéal continu est un modèle approximatif. En réalité, l'hypothèse que le nombre de collisions dans cette zone permet d'atteindre l'équilibre total n'est pas entièrement correcte, celui-ci n'est jamais vraiment atteint [25]. En effet, le nombre de collisions intermoléculaires n'est pas suffisant pour équilibrer la température rotationnelle et vibrationnelle avec la température translationnelle (d'autant plus que la diminution de la densité moléculaire dans l'expansion induit une baisse de la fréquence de collision). Cela provient du fait que les différences d'énergie entre les niveaux d'énergie rotationnelle et vibrationnelle sont plus grandes et qu'il faudrait donc plus de collisions pour permettre la relaxation complète de ces degrés de liberté. La relaxation vibrationnelle est encore plus lente que la relaxation

rotationnelle car les écarts entre les niveaux d'énergie vibrationnelle sont plus grands que les écarts entre les niveaux d'énergie rotationnelle.

2. Au-delà de la zone de refroidissement et de la surface de séparation se trouve la région moléculaire libre. Le nombre de collisions entre particules tend vers zéro dans cette région (le libre parcours moyen des molécules devient grand), ce qui signifie qu'il n'y a plus d'échanges d'énergie entre les molécules du gaz. L'approximation d'une expansion suivant le modèle continu n'est plus valide [22]. Après la surface de séparation, le nombre de collisions est si rare que la distribution des vitesses translationnelles longitudinales ne varie plus dans la région moléculaire libre : $T_{\parallel}$ est dite "gelée". Par contre la distribution des vitesses radiales $v_{\perp}$ continue de diminuer à cause de la ségrégation géométrique naturelle : les molécules ayant une vitesse radiale $v_{\perp}$ élevée s'éloignent plus rapidement d'une ligne de courant considérée. Ainsi, pour un petit élément de volume de gaz le long d'une ligne de courant, la distribution des vitesses radiales se resserre [25]. Enfin, les échanges d'énergie entre molécules n'étant plus permis à cause du nombre trop faible de collisions, l'équilibre entre les degrés de liberté est rompu et $T_{vib} > T_{rot} > T_{\parallel} > T_{\perp}$.

Cette région est particulièrement intéressante dans le cas de notre travail car l'énergie thermique des molécules y est très faible (elle a été convertie en énergie cinétique dans la région continue). Les basses températures et l'absence de collisions après une certaine distance sont des conditions permettant l'étude des complexes de van der Waals formés préalablement pendant un temps relativement long [22]. La taille et l'existence de cette zone va aussi dépendre des phénomènes d'ondes de choc créés lors de l'expansion. Ceux-ci sont décrits dans l'Annexe A.2.

Différentes méthodes existent pour déterminer les températures dans une expansion supersonique, par exemple, la température translationnelle longitudinale $T_{\parallel}$ peut être déterminée par des mesures de temps de vol et les températures rotationnelle et vibrationnelle par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier [22].

1.3 Montage expérimental

Le montage expérimental décrit brièvement dans cette section est celui qui a permis l'obtention du spectre infrarouge (IR) du complexe $D_2O - N_2$ que nous étudions. Il a été réalisé au Canada, à l'Université de Calgary [31].

Sur la Figure 1.8, un schéma du montage expérimental global est illustré. Les différentes parties du montage ainsi que les liens entre celles-ci y sont représentés.

Dans cette section, nous décrirons principalement la vanne pulsée, l'orifice, ainsi que l'optique en jeu.

1.3.1 Vanne pulsée et orifice

Le jet supersonique est généré en utilisant deux valves pulsées identiques (General Valve Series 9 [31]) l'une à côté de l'autre, fabriquée par Parker Hannifin Corporation. Celles-ci sont situées dans la chambre à vide et sont connectées à une intersection, elle-même connectée à la source de gaz par un tube. Les valves ont été fabriquées avec des matériaux résistant à la corrosion et peuvent supporter des pressions allant jusqu'à 85 atmosphères. Le taux de répétition peut aller jusqu'à 125 Hz.

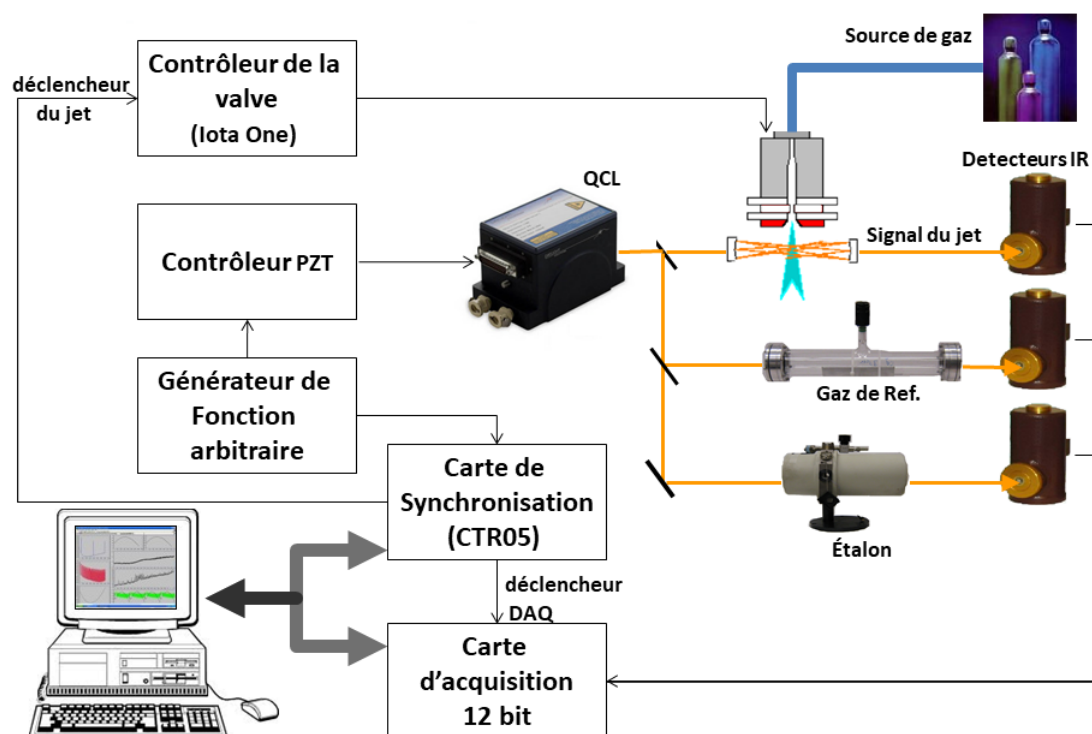


FIGURE 1.8 – Représentation du montage expérimental incluant les liens entre les différents composants. Image adaptée à partir de la référence [31].

Afin d'augmenter la longueur d'interaction du jet avec le laser, un orifice en fente est utilisé (les propriétés plus spécifiques du jet planaire sont décrites dans l'Annexe A.3). Celui-ci distribue l'expansion de gaz le long du faisceau laser. Comme dit plus haut, un jet en fente permet d'augmenter la formation de complexes moléculaires et d'améliorer le signal sur bruit. La longueur de la fente est de plus ou moins 30 mm et la largeur est de 25 μm . Afin de distribuer uniformément l'expansion de gaz le long du faisceau laser, un bloc à multi-canaux a été utilisé. Un schéma de ce bloc est illustré à la Figure 1.9. Le diamètre des trous est différent pour assurer la distribution uniforme du gaz en expansion le long de l'orifice. La fente est formée par une paire de lames ajustables ajoutée sur le dessus de ce bloc.

1.3.2 Optique

Le laser utilisé pour l'expérience est un laser à cascade quantique (QCL), émettant dans le domaine de l'infrarouge. Puisque la sortie du laser est divergente, celle-ci passe à travers un miroir parabolique. La radiation provenant du miroir est ensuite séparée en deux faisceaux par une lame séparatrice : le plus puissant (80 %) est envoyé dans la chambre sous vide pour sonder le jet supersonique alors que le plus faible (20 %) est encore divisé en deux (55 % : 45 %) pour être étalonné et pour simultanément enregistrer le spectre d'un gaz de référence. Ces spectres seront utilisés pour la calibration du spectre d'absorption du jet supersonique. Dans notre cas, le gaz de référence est de l'eau D_2O . Le spectre présenté dans ce mémoire a été enregistré grâce au laser QCL émettant à une longueur d'onde allant de 3591.95 nm à 3585.25 nm.

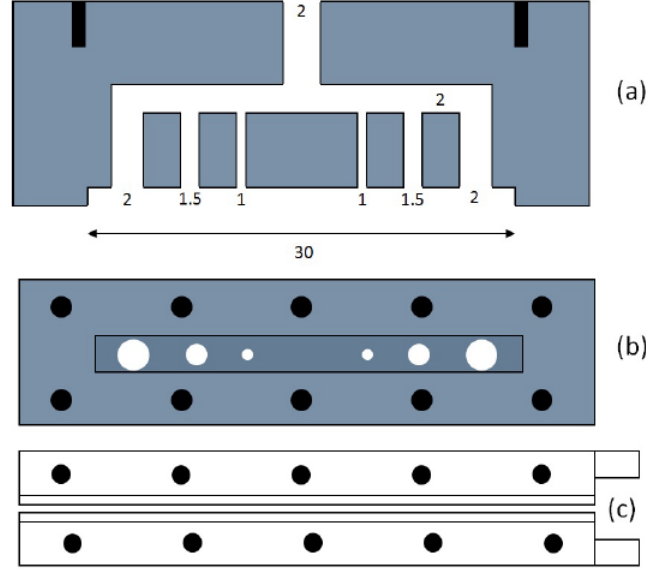


FIGURE 1.9 – Représentation du bloc à multi-canaux et de la paire de mâchoires ajustables. L'image (a) montre la section transversale du bloc, l'image (b) une vue du dessous du bloc et l'image (c) les mâchoires ajustables. Image reproduite à partir de la référence [31].

1.3.3 Cellule d'absorption multi-passages

Afin d'améliorer le signal sur bruit du spectre, une cellule d'absorption multi-passages a été installée dans la chambre sous vide. Cela aide à augmenter la sensibilité de détection. La cellule multi-passages utilisée est la cellule AMAC-100 fabriquée par Aerodyne Research Inc. [32]. La Figure 1.10 illustre cette cellule multi-passages ainsi qu'un motif de points théoriques sur le miroir avant. Afin de sonder le jet en fente rectangulaire, l'aire des points peut être modifiée en une surface rectangulaire, en ajustant l'angle d'incidence du faisceau et en tournant le plateau de base de la cellule de 45° . Les miroirs astigmatiques possèdent une réflectivité de 99.2 %. Le nombre de passages typiques pour cette configuration va de 100 à 180 [31].

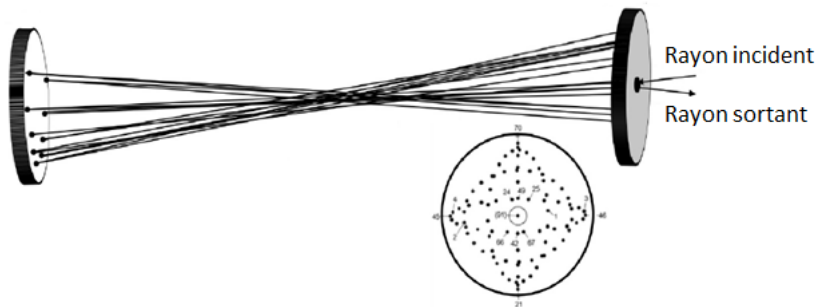


FIGURE 1.10 – Représentation de la cellule multi-passages d'absorption avec un motif de points théoriques sur le miroir avant. Image reproduite à partir de la référence [31].

Chapitre 2

Théorie des groupes et symétries de la molécule $D_2O - N_2$

Certaines molécules possèdent des symétries semblables aux symétries que l'on peut observer dans la vie de tous les jours, comme des symétries orthogonales, des symétries centrales, etc. Dans le cas des molécules, on parle alors de symétries appartenant à un groupe *ponctuel*. Toutefois, dans ce chapitre, on s'intéressera uniquement aux opérations de symétrie qui commutent avec l'Hamiltonien moléculaire de notre complexe $D_2O - N_2$. Cela nous amènera à définir le groupe de *symétrie moléculaire* de ce complexe ainsi que le groupe des rotations équivalentes. Ces deux groupes nous aideront à comprendre le spectre de $D_2O - N_2$ car ils possèdent des représentations irréductibles qui nous permettront d'étiqueter les niveaux d'énergie du complexe. Nous serons donc capable de déterminer les transitions possibles entre deux niveaux d'énergie et de comprendre les intensités de ces transitions. Nous ferons aussi l'hypothèse que les degrés de liberté moléculaires sont découplés. La fonction d'onde totale de $D_2O - N_2$ Ψ_{tot} pourra être décomposée en un produit comme illustré à l'Equation 2.0.1.

$$\Psi_{tot} = \Psi_{ns}\Psi_{tun}\Psi_{rot}\Psi_{vib}\Psi_{el}\Psi_{es} \quad (2.0.1)$$

avec

- Ψ_{ns} la fonction d'onde de spin nucléaire
- Ψ_{tun} la fonction d'onde des rotations internes
- Ψ_{rot} la fonction d'onde rotationnelle
- Ψ_{vib} la fonction d'onde vibrationnelle
- Ψ_{el} la fonction d'onde électronique
- Ψ_{es} la fonction d'onde de spin électronique

Nous pourrions de ce fait traiter chaque fonction d'onde indépendamment des autres et trouver leur représentation irréductible. Nous commencerons par donner les groupes de symétries du complexe $D_2O - N_2$ et nous chercherons ensuite la représentation irréductible de ses fonctions d'onde découplées.

Ce chapitre est grandement inspiré du livre de Philip R. Bunker et Per Jensen sur la symétrie et la spectroscopie moléculaire [33].

2.1 Groupes de symétrie de la molécule $D_2O - N_2$

La structure moléculaire du complexe $D_2O - N_2$ est similaire à celle du complexe $H_2O - N_2$ [17, 19] qui a été étudiée théoriquement par calculs *ab initio* par Sadlej *et al.* [16] en 1995. Plus récemment, Wang et Carrington [18] ont calculé les niveaux d'énergie rovibrationnelle du complexe $D_2O - N_2$ en utilisant la surface d'énergie potentielle faite par Tulegenov *et al.* [34], appelée TWHH. Ils ont pu déterminer précisément la géométrie d'équilibre de ce complexe. Celle-ci est illustrée à la Figure 2.1. Les paramètres structuraux sont donnés plus loin, dans la Section 3.1.



FIGURE 2.1 – Représentation de la géométrie d'équilibre du complexe $D_2O - N_2$. Les deux noyaux blancs correspondent aux noyaux de deutérium, les deux noyaux bleus à ceux d'azote et le noyau rouge à celui d'oxygène. Le point jaune représente le centre de masse de la molécule.

2.1.1 Groupe ponctuel

Le complexe $D_2O - N_2$ possède une *symétrie de réflexion* dans le plan ab illustré sur la Figure 2.2. En effet, étant une molécule plane, l'opération de symétrie de réflexion σ_{ab} laisse la molécule inchangée spatialement. Considérant le fait qu'il n'y a pas d'autres opérations qui laissent le complexe inchangé spatialement, à part l'opération d'identité E , le groupe *ponctuel* de $D_2O - N_2$ sera C_s ($= C_{1v} = C_{1h} = S_1$).

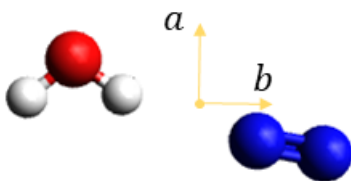


FIGURE 2.2 – Représentation de la géométrie d'équilibre du complexe $D_2O - N_2$. Les deux axes a et b passent par le centre de masse.

2.1.2 Groupe de symétrie moléculaire

Afin de trouver le groupe de *symétrie moléculaire* (MS) de $D_2O - N_2$, les noyaux indiscernables d'azote et de deutérium sont numérotés suivant les mêmes conventions que Leung *et al.* [17], comme illustré à la Figure 2.3.

Le complexe possède deux ensembles de noyaux identiques : l'un contenant les noyaux de deutérium (①-②), et l'autre contenant les noyaux d'azote (③-④). Le groupe des permutations possibles pour les noyaux d'azote est $S_2^{(N)} = \{E, (34)\}$ et celui pour les

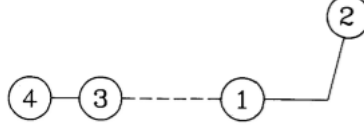


FIGURE 2.3 – Schéma simplifié du complexe $D_2O - N_2$. Les noyaux 1 et 2 correspondent aux noyaux de deutérium et les noyaux 3 et 4 à ceux d'azote. Image reproduite à partir de la référence [17].

noyaux de deutérium est $\mathcal{S}_2^{(D)} = \{E, (12)\}$. Le groupe de *permutation nucléaire complet* (CNP) de $D_2O - N_2$ peut être obtenu et est donné par le *produit direct* des groupes $\mathcal{S}_2^{(N)}$ et $\mathcal{S}_2^{(D)}$:

$$\mathcal{G}_{\text{CNP}} = \mathcal{S}_2^{(N)} \otimes \mathcal{S}_2^{(D)} \quad (2.1.1)$$

$$= \{E, (34)\} \otimes \{E, (12)\} \quad (2.1.2)$$

$$= \{E, (34), (12), (12)(34)\} \quad (2.1.3)$$

Connaissant le groupe CNP, le groupe de *permutation inversion nucléaire complet* (CNPI) peut être obtenu par le produit direct du groupe de permutation nucléaire complet et du groupe d'*inversion* $\varepsilon = \{E, E^*\}$:

$$\mathcal{G}_{\text{CNPI}} = \mathcal{G}_{\text{CNP}} \otimes \varepsilon \quad (2.1.4)$$

$$= \{E, (12), (34), (12)(34)\} \otimes \{E, E^*\} \quad (2.1.5)$$

$$= \{E, (34), (12), (12)(34), E^*, (34)^*, (12)^*, (12)(34)^*\} \quad (2.1.6)$$

Afin de connaître le groupe de *symétrie moléculaire* (MS) de $D_2O - N_2$, il faut savoir quelles opérations du groupe CNPI sont "faisables" ou "infaisables". En effet, le groupe MS contient toutes les opérations du groupe CNPI exceptées celles qui sont infaisables. Commençons par définir le concept d'opération infaisable : une opération est infaisable lorsqu'elle interconvertit deux versions d'équilibre d'une molécule séparées par une barrière infranchissable dans la surface d'énergie potentielle. Une barrière infranchissable est une barrière qui ne permet pas d'observer l'effet tunnel durant l'échelle de temps de l'expérience [33]. Une discussion sur les versions d'équilibre du complexe $D_2O - N_2$ et sur les opérations faisables spécifiques à celui-ci sera faite plus loin, dans le Chapitre 3. Pour l'heure, considérons que toutes les opérations du groupe CNPI sont faisables. Le groupe MS correspondra donc au groupe CNPI : $\mathcal{G}_{\text{MS}} = \mathcal{G}_{\text{CNPI}}$ et l'ordre de ces deux groupes sera donc le même : $2! \times 2! \times 2 = 8$. Pour plus de facilité, ce groupe sera appelé $\mathcal{G}_8$.

2.2 Représentations irréductibles de la fonction d'onde de $D_2O - N_2$

Les différentes opérations du groupe $\mathcal{G}_8$ commutent avec l'Hamiltonien moléculaire de notre système. Cette propriété nous permet d'étiqueter les états moléculaires de $D_2O - N_2$ suivant les représentations irréductibles de ce groupe.

La table de caractère du groupe $\mathcal{G}_8$ est donnée par Coudert et Hougen [35] et est retranscrite dans la Table 2.1.

	E	(34)	(12)	$(12)(34)$	E^*	$(34)^*$	$(12)^*$	$(12)(34)^*$
A_1^+	1	1	1	1	1	1	1	1
A_2^+	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
B_1^+	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
B_2^+	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
A_1^-	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
A_2^-	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
B_1^-	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
B_2^-	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

TABLE 2.1 – Table de caractère du groupe $\mathbf{G}_8$ de $D_2O - N_2$

2.2.1 Spin nucléaire

Afin de déterminer les poids statistiques de la représentation irréductible associée à chaque fonction d'onde de spin nucléaire, il faut connaître le spin des noyaux qui composent le complexe. Le noyau D possède un spin total égal à 1, tout comme le noyau N^{14} . Le noyau O^{16} possède lui un spin égal à 0. En considérant I_a le spin du noyau a et m_{I_a} sa projection sur l'axe Z du laboratoire, les états de spin possibles pour ce noyau sont définis comme $|I_a, m_{I_a}\rangle$. Il est maintenant possible de déterminer les états de spin pour les noyaux de deutérium, d'azote et d'oxygène. Les noyaux d'azote et de deutérium ont tous deux 3 états de spin possibles ($I = 1$ et $m_I = -1, 0, 1$) alors que le noyau d'oxygène n'en a qu'un seul ($|0, 0\rangle$). Appelons ces états α, β, γ pour les noyaux de deutérium et δ, ϵ, ζ pour les noyaux d'azote :

$$\begin{aligned}
\alpha &= |1, 1\rangle & \delta &= |1, 1\rangle \\
\beta &= |1, 0\rangle & \epsilon &= |1, 0\rangle \\
\gamma &= |1, -1\rangle & \zeta &= |1, -1\rangle
\end{aligned}$$

Les configurations de spin nucléaire possibles pour les noyaux de deutérium et d'azote sont respectivement données dans les tables **A** et **B** ci-dessous :

A		B	
$m_{I_{D_2}} = 2$	$\alpha\alpha$	$m_{I_{N_2}} = 2$	$\delta\delta$
$m_{I_{D_2}} = 1$	$\alpha\beta, \beta\alpha$	$m_{I_{N_2}} = 1$	$\delta\epsilon, \epsilon\delta$
$m_{I_{D_2}} = 0$	$\alpha\gamma, \gamma\alpha, \beta\beta$	$m_{I_{N_2}} = 0$	$\delta\zeta, \zeta\delta, \epsilon\epsilon$
$m_{I_{D_2}} = -1$	$\beta\gamma, \gamma\beta$	$m_{I_{N_2}} = -1$	$\epsilon\zeta, \zeta\epsilon$
$m_{I_{D_2}} = -2$	$\gamma\gamma$	$m_{I_{N_2}} = -2$	$\zeta\zeta$

Le couplage de **A** et **B** donne naissance à 81 configurations de spin nucléaire possibles pour le complexe $D_2O - N_2$. En effet, il y en a 9 pour les noyaux de deutérium, 9 pour les noyaux d'azote et une seule pour le noyau d'oxygène : $9 \times 9 \times 1 = 81$.

Pour déterminer le caractère $\chi^{\Gamma_{ns}}[P]$ sous une permutation P (ou une permutation-inversion P^*) de la représentation Γ_{ns} , on utilise la formule ci-dessous [33] (les opérations

de permutation/permutation-inversion du complexe $D_2O - N_2$ sont celles appartenant à $\mathbf{G}_8$) :

$$\chi^{\Gamma_{ns}}[P] = \prod (2I_a + 1) \quad (2.2.1)$$

où I_a est le spin nucléaire total du noyau a . Le produit contient un facteur pour chaque noyau non permuté par P et un facteur pour l'ensemble des noyaux permutés par P . À titre d'exemple, calculons le caractère de spin nucléaire sous l'opération d'identité E et sous l'opération de permutation (12). Sous l'opération d'identité E , aucun noyau n'est permuté. Il faut donc considérer cinq facteurs dans l'Equation 2.2.1 : deux pour les noyaux de deutérium, deux pour les noyaux d'azote et un pour le noyau d'oxygène. Les noyaux d'azote et de deutérium ont chacun un spin nucléaire $I = 1$ tandis que le noyau d'oxygène a un spin nucléaire $I = 0$. Le caractère de spin nucléaire sous la permutation E de la représentation Γ_{ns} est donc égal à 81, la dimension de notre base de fonctions $|I_{tot}, m_{I_{tot}}\rangle$:

$$\chi^{\Gamma_{ns}}[(E)] = \overbrace{(2 \times 1 + 1)}^D \overbrace{(2 \times 1 + 1)}^D \overbrace{(2 \times 1 + 1)}^N \overbrace{(2 \times 1 + 1)}^N \overbrace{(2 \times 0 + 1)}^O = 81 \quad (2.2.2)$$

Sous la permutation (12), quatre facteurs sont à prendre en compte : un facteur pour les deux noyaux de deutérium, deux facteurs pour les noyaux d'azote et un facteur pour le noyau d'oxygène. Le caractère de spin nucléaire total sous la permutation (12) de la représentation Γ_{ns} est donc :

$$\chi^{\Gamma_{ns}}[(12)] = \overbrace{(2 \times 1 + 1)}^D \overbrace{(2 \times 1 + 1)}^N \overbrace{(2 \times 1 + 1)}^N \overbrace{(2 \times 0 + 1)}^O = 27 \quad (2.2.3)$$

En procédant de la sorte pour toutes les opérations de $\mathbf{G}_8$, les caractères $\chi_{ns}[P]$ sont obtenus :

E	(34)	(12)	$(12)(34)$	E^*	$(34)^*$	$(12)^*$	$(12)(34)^*$
81	27	27	9	81	27	27	9

On veut maintenant réduire la représentation Γ_{ns} en une somme des représentations irréductibles de la Table 2.1. Pour cela il nous faut appliquer l'Equation 2.2.4 qui nous donne les coefficients intégraux a_i qui représentent le nombre de fois que la représentation irréductible Γ_i est reprise dans la représentation réductible Γ [33].

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi^\Gamma[R] \chi^{\Gamma_i}[R]^* \quad (2.2.4)$$

avec h l'ordre du groupe et R toutes les opérations du groupe. Soit $\Gamma_1 = A_1^+$, $\Gamma_2 = A_2^+$, $\Gamma_3 = B_1^+$, $\Gamma_4 = B_2^+$, $\Gamma_5 = A_1^-$, $\Gamma_6 = A_2^-$, $\Gamma_7 = B_1^-$, $\Gamma_8 = B_2^-$, les représentations irréductibles de $\mathbf{G}_8$. En appliquant l'Equation 2.2.4, on obtient :

$$a_1 = \frac{1}{8} (1 \times 81 + 1 \times 27 + 1 \times 27 + 1 \times 9 + 1 \times 81 + 1 \times 27 + 1 \times 27 + 1 \times 9) = 36$$

$$a_2 = \frac{1}{8} (1 \times 81 + (-1) \times 27 + 1 \times 27 + (-1) \times 9 + 1 \times 81 + (-1) \times 27 + 1 \times 27 + (-1) \times 9) = 18$$

$$a_3 = 18$$

$$a_4 = 9$$

$$a_5 = a_6 = a_7 = a_8 = 0$$

La représentation de la fonction d'onde de spin nucléaire totale du complexe $D_2O - N_2$ est finalement réduite en ses composantes irréductibles :

$$\Gamma_{ns} = 36A_1^+ \oplus 18A_2^+ \oplus 18B_1^+ \oplus 9B_2^+ \quad (2.2.5)$$

$$= 4A_1^+ \oplus 2A_2^+ \oplus 2B_1^+ \oplus B_2^+ \quad (2.2.6)$$

2.2.2 Rotations internes

Il existe différentes versions d'équilibre possibles pour le complexe $D_2O - N_2$. Celles-ci ont été illustrées par Leung *et al.* [17] et sont reprises à la Figure 2.4. Comme dit plus tôt, une discussion sur les versions d'équilibre du complexe $D_2O - N_2$ et sur les opérations faisables spécifiques à celui-ci sera faite plus loin, dans le Chapitre 3. L'hypothèse que toutes les opérations du groupe CNPI sont considérées comme faisables est toujours d'actualité dans cette section.

En numérotant les différentes versions d'équilibre n_1, n_2, n_3, n_4 comme sur la Figure 2.4, il est possible de trouver les caractères associés à chaque opération de G_8 de la représentation des rotations internes Γ_{tun} du complexe $D_2O - N_2$. Ceux-ci nous permettront alors de réduire la représentation des rotations internes en ses composantes irréductibles.

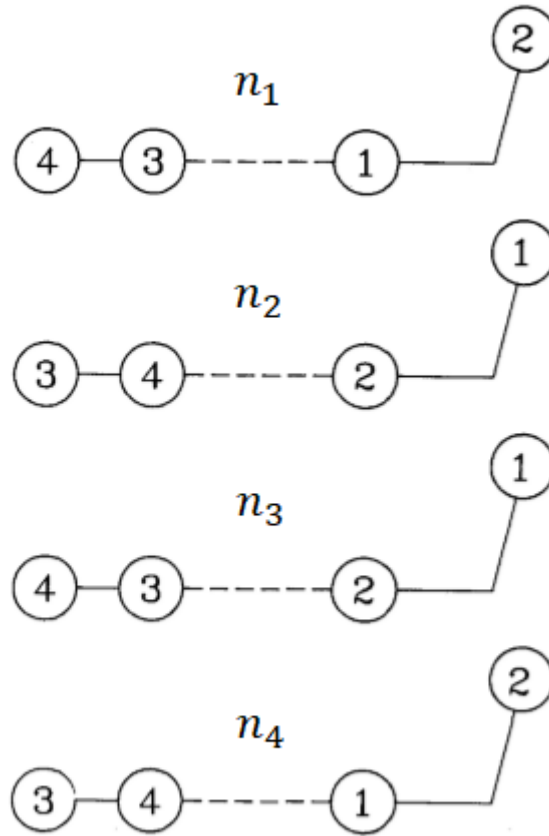


FIGURE 2.4 – Représentation des quatre minimas équivalents de la surface d'énergie potentielle du complexe $D_2O - N_2$. Ces minimas sont notés n_1, n_2, n_3, n_4 . Les noyaux 1 et 2 correspondent aux noyaux de deutérium et les noyaux 3 et 4 à ceux d'azote. Image adaptée de la référence [17].

Comme dans la section précédente, calculons, à titre d'exemple, le caractère de l'opération identité E et de l'opération de permutation (12). Les caractères des autres opérations seront calculés de la même façon.

Écrivons les quatre versions d'équilibre de $D_2O - N_2$, illustrées sur la Figure 2.4, sous la forme d'un vecteur colonne comme ci-dessous :

$$\begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \\ n_4 \end{pmatrix}$$

L'application de l'opération d'identité E n'aura aucun effet sur les versions d'équilibre :

$$E \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \\ n_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \\ n_4 \end{pmatrix}$$

La représentation matricielle de E dans la base n_1, n_2, n_3, n_4 ($D^{\Gamma_{tun}}[E]$) est donc une matrice identité 4×4 :

$$D^{\Gamma_{tun}}[E] = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Le caractère de la représentation Γ_{tun} de la matrice $D^{\Gamma_{tun}}[E]$ est égal à sa trace et vaudra donc $\chi^{\Gamma_{tun}}[E] = 1 + 1 + 1 + 1 = 4$.

L'opération (12), quant à elle, va modifier les positions des noyaux 1 et 2. La version n_1 va devenir n_3 , la version n_2 va devenir n_4 et inversement, comme illustré sur la Figure 2.5.

$$(12) \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \\ n_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_3 \\ n_4 \\ n_1 \\ n_2 \end{pmatrix}$$

La représentation matricielle de cette opération ($D^{\Gamma_{tun}}[(12)]$) dans la base (n_1, n_2, n_3, n_4) sera donc :

$$D^{\Gamma_{tun}}[(12)] = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

En effet,

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \\ n_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_3 \\ n_4 \\ n_1 \\ n_2 \end{pmatrix}$$

Le caractère de la représentation Γ_{tun} de la matrice $D^{\Gamma_{tun}}[(12)]$ est de ce fait égal à 0 : $\chi^{\Gamma_{tun}}[(12)] = 0$. Les caractères de la représentation Γ_{tun} des opérations de permutation

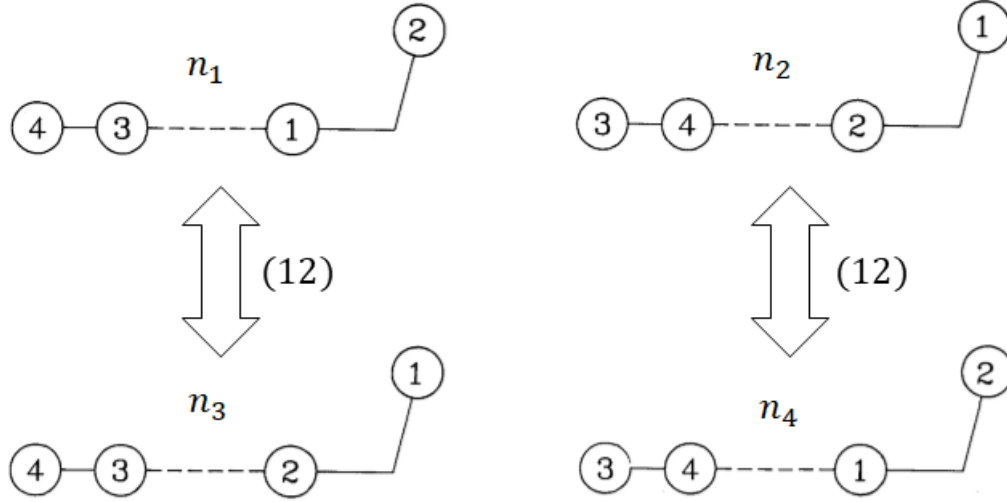


FIGURE 2.5 – Représentation de l'application de l'opération de permutation (12) sur les versions d'équilibre de $D_2O - N_2$. Les noyaux 1 et 2 correspondent aux noyaux de deutérium et les noyaux 3 et 4 à ceux d'azote. Image adaptée de la référence [17].

(34) et (12)(34) sont obtenus de la même manière et valent aussi zéro : $\chi^{\Gamma_{tun}}[(34)] = \chi^{\Gamma_{tun}}[(12)(34)] = 0$.

Pour les opérations de permutation-inversion, les caractères seront égaux à ceux de la permutation correspondante. Effectivement, appliquer une opération d'inversion sur le complexe ne va pas changer sa version d'équilibre. Il est possible de s'en rendre compte en regardant la Figure 2.6. Après l'application de l'opération d'inversion E^* , la liaison de van der Waals est toujours entre le noyau ① et le noyau ③, la version d'équilibre n'a donc pas changé.

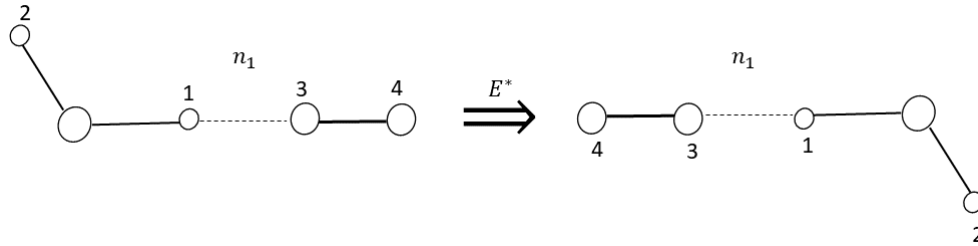


FIGURE 2.6 – Représentation de l'application de l'opération de permutation-inversion E^* sur la version d'équilibre n_1 de $D_2O - N_2$. Les noyaux 1 et 2 correspondent aux noyaux de deutérium et les noyaux 3 et 4 à ceux d'azote.

Les caractères de la représentation Γ_{tun} du groupe G_8 pour le complexe $D_2O - N_2$ sont finalement :

	E	(34)	(12)	$(12)(34)$	E^*	$(34)^*$	$(12)^*$	$(12)(34)^*$
$\chi^{\Gamma_{tun}}[R]$	4	0	0	0	4	0	0	0

La représentation Γ_{tun} de la fonction d'onde des rotations internes est ensuite réduite en ses composantes irréductibles grâce à l'Equation 2.2.4 :

$$\Gamma_{tun} = A_1^+ \oplus A_2^+ \oplus B_1^+ \oplus B_2^+ \quad (2.2.7)$$

2.2.3 Rotation

Définition des systèmes d'axes

Afin de trouver les symétries des fonctions d'onde rotationnelles, il est nécessaire de définir les axes principaux d'inertie de la molécule, les axes fixés à la molécule, le système d'axes fixe dans l'espace et les angles d'Euler. Ces systèmes d'axes seront choisis de manière à ce qu'ils suivent la convention dite "*right-handed*" [33].

- Le système d'axes fixe dans l'espace (X, Y, Z) correspond au système du "laboratoire", c'est-à-dire, celui de référence pour l'expérimentateur. Par exemple, les axes X , Y et Z peuvent être identifiés par rapport à un coin de la pièce.
- Le système d'axes fixe dans l'espace (X, Y, Z) est parallèle au système d'axe (X, Y, Z) mais son origine se situe au centre de masse moléculaire de la molécule.
- Le système d'axes (ξ, η, ζ) est parallèle au système d'axes (X, Y, Z) mais voit son origine située au centre de masse nucléaire de la molécule.
- Le système d'axes fixé à la molécule (x, y, z) est situé au centre de masse nucléaire de la molécule mais l'orientation des axes est définie par la position des noyaux. Afin de relier les axes (x, y, z) aux axes (ξ, η, ζ) , les angles d'Euler θ , ϕ et χ sont utilisés. Ceux-ci sont illustrés à la Figure 2.7. Pour chaque particule dans une molécule, ses coordonnées dans le système d'axes (ξ, η, ζ) peuvent être reliées à celles dans le système d'axes (x, y, z) en utilisant la matrice des cosinus directeurs [33].

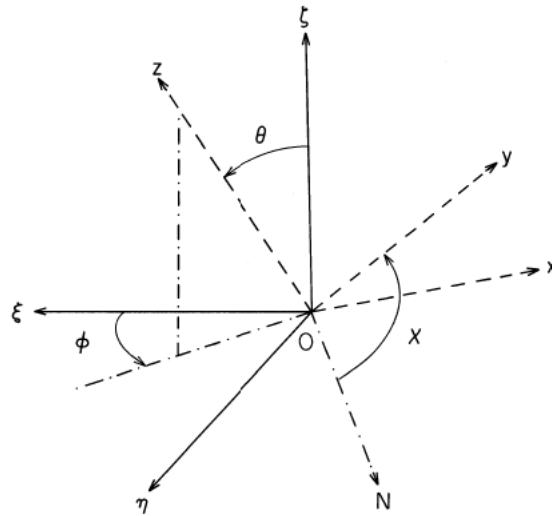


FIGURE 2.7 – Définition des angles d'Euler (θ, ϕ, χ) qui relient les axes fixés à la molécule (x, y, z) aux axes (ξ, η, ζ) . L'origine des deux systèmes d'axes est le centre de masse nucléaire O . La droite ON est perpendiculaire au plan formé par les axes ζ et z . Sa direction positive est définie en utilisant la règle de la main droite, avec θ indiquant le sens de la rotation (de ζ à z) : $0 \leq \theta \leq \pi$. ϕ et χ vont de 0 à 2π , avec χ mesuré à partir de ON . Image reproduite à partir de la référence [33].

- Les axes principaux d'inertie de la molécule, nommés a , b et c , ont eux aussi leur origine située au centre de masse nucléaire de la molécule et ils sont confondus aux axes fixés à la molécule x , y et z . Ils sont définis de telle sorte que les moments d'inertie de la molécule par rapport à ces axes sont dans l'ordre suivant : $I_{aa} < I_{bb} < I_{cc}$.

L'identification des axes x, y, z aux axes a, b, c dépend de la convention adoptée, qui peut être de type I, II ou III. Un indice R ou L est ajouté selon le fait que le système d'axes soit "right-handed" ou "left-handed" [36] :

	I_R	II_R	III_R	I_L	II_L	III_L
x	b	c	a	c	a	b
y	c	a	b	b	c	a
z	a	b	c	a	b	c

Zhu *et al.* [19] ont défini le système des axes principaux d'inertie de la molécule D_2O-N_2 comme illustré sur la Figure 2.8.

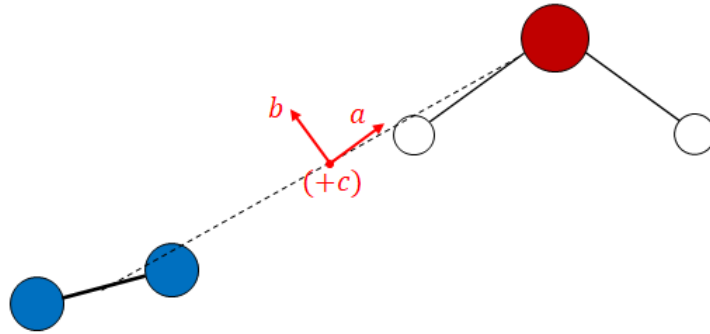


FIGURE 2.8 – Représentation de la géométrie d'équilibre du complexe $D_2O - N_2$ avec ses axes principaux d'inertie. Les noyaux blancs correspondent aux noyaux de deutérium, les noyaux bleus à ceux d'azote et le noyau rouge à celui d'oxygène. Les axes a, b, c sont les axes principaux d'inertie du complexe. L'axe $(+c)$ pointe hors de la page.

Groupe des rotations équivalentes

Pour commencer, il est important de définir le concept d'isomorphisme et de rotation équivalente :

- Deux groupes sont isomorphes si chaque élément d'un groupe possède une correspondance d'un à un avec un élément de l'autre groupe. De plus, le résultat de la multiplication des éléments d'un groupe doit être le même que le résultat de la multiplication des éléments correspondants de l'autre groupe [33].
- Les rotations équivalentes décrivent l'effet de chaque opération de symétrie sur les angles d'Euler [33, 35].

Avant de pouvoir réduire la représentation de la fonction d'onde rotationnelle Γ_{rot} en ses composantes irréductibles, il faut déterminer l'isomorphisme entre le groupe MS et le groupe des rotations équivalentes. La rotation équivalente isomorphe aux opérations de permutation $\{E, (12), (34), (12)(34)\}$ sera égale à R^0 qui correspond à la rotation équivalente d'identité. En effet, la permutation de deux noyaux identiques, ne va pas modifier le centre de masse de la molécule, ni les axes fixés à celle-ci car, comme expliqué plus haut, ces axes dépendent de la position des noyaux. Les axes fixés à la molécule resteront donc inchangés, ce qui correspond à une rotation équivalente R^0 . Les opérations de permutation-inversion, quant à elles, vont renverser l'orientation des axes fixés à la molécule, excepté l'axe c . En effet, la position du centre de masse nucléaire ne va pas

être modifiée comme l'opération d'inversion s'effectue par rapport à celui-ci, mais les positions des noyaux d'azote et de deutérium vont être interchangées de telle sorte que les axes a et b vont effectuer une rotation d'un angle π autour de l'axe c . Cette situation est illustrée à la Figure 2.9. Les angles d'Euler vont donc être modifiés de telle sorte que les rotations équivalentes correspondront à des rotations d'un angle π autour de l'axe c : R_c^π . La correspondance de cet axe avec les axes x , y ou z dépendra du type de convention utilisée (I_R , II_R , III_R , I_L , II_L ou III_L). Le tableau ci-dessous nous donne les rotations équivalentes isomorphes aux opérations de permutation/permutation-inversion du groupe MS.

E	(34)	(12)	$(12)(34)$	E^*	$(34)^*$	$(12)^*$	$(12)(34)^*$
R^0	R^0	R^0	R^0	R_c^π	R_c^π	R_c^π	R_c^π

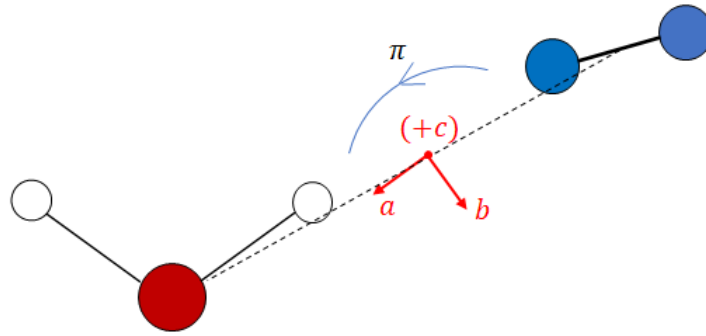


FIGURE 2.9 – Rotation d'un angle π autour de l'axe c du complexe $D_2O - N_2$ et des axes a et b .

Détermination de la représentation irréductible de la fonction d'onde rotationnelle

La molécule $D_2O - N_2$ correspond à une toupie asymétrique (voir Chapitre 3). Pour une toupie asymétrique, l'Hamiltonien rotationnel d'un rotateur rigide dans le système des axes principaux d'inertie peut s'écrire [33] :

$$\hat{H}_{rot} = \hbar^{-2}(A\hat{J}_a^2 + B\hat{J}_b^2 + C\hat{J}_c^2) \quad (2.2.8)$$

avec A, B, C les constantes rotationnelles, proportionnelles à l'inverse du moment d'inertie correspondant : $I_{\alpha\alpha}$ (où $\alpha\alpha = aa, bb$ ou cc). Les constantes rotationnelles sont donc dans l'ordre suivant : $A \geq B \geq C$. Pour résoudre l'équation rotationnelle de Schrödinger, il faut exprimer cet Hamiltonien dans une base de fonctions d'onde d'une toupie symétrique et le diagonaliser afin d'obtenir les énergies et les fonctions d'onde de la toupie asymétrique. Celles-ci sont obtenues en faisant une combinaison linéaire des fonctions d'onde d'une toupie symétrique avec des coefficients dépendant de A, B et C [33]. Il existe deux cas limites pour une toupie asymétrique, qui correspondent chacun à une toupie symétrique : le cas prolate et le cas oblate. Dans le cas oblate, on a $I_{aa} = I_{bb} < I_{cc}$ et dans le cas prolate : $I_{aa} < I_{bb} = I_{cc}$. Pour une molécule asymétrique presque prolate (presque oblate), les éléments non-diagonaux de la matrice Hamiltonienne seront petits dans la convention de type I_R (III_R). Dans ces types de convention, les axes a, b, c font référence aux axes x, y, z tels que décrits ci-dessous [33, 36] :

Prolate : I_R

$$a \rightarrow z$$

$$b \rightarrow x$$

$$c \rightarrow y$$

Oblate : III_R

$$a \rightarrow x$$

$$b \rightarrow y$$

$$c \rightarrow z$$

Dans le cas d'une molécule prolate (convention de type I_R), l'Hamiltonien rotationnel d'un rotateur rigide peut donc s'écrire :

$$\hat{H}_{rot} = \hbar^{-2}(A_e \hat{J}_z^2 + B_e \hat{J}_x^2 + C_e \hat{J}_y^2) \quad (2.2.9)$$

Celui-ci peut s'exprimer dans la base des états d'une toupie symétrique $|J, k, m\rangle$:

$$\hat{H}_{rot} = \hbar^{-2} \left[\left(\frac{B_e + C_e}{2} \right) \hat{\mathbf{J}}^2 + \left(A_e - \frac{B_e + C_e}{2} \right) \hat{J}_z^2 + \left(\frac{B_e - C_e}{4} \right) ((\hat{J}_m^+)^2 + (\hat{J}_m^-)^2) \right] \quad (2.2.10)$$

Dans cette base, pour une convention de type I_R , le nombre quantique k se réfère à la projection du moment angulaire rotationnel sur l'axe a , et sera donc noté k_a . On peut alors écrire la base des états d'une toupie symétrique prolate (I_R) : $|J, k_a, m\rangle$. Le même raisonnement peut être fait pour le cas oblate (convention de type III_R) et on trouve la base des états d'une toupie symétrique oblate : $|J, k_c, m\rangle$ avec k_c la projection du moment angulaire rotationnel sur l'axe c .

Comme expliqué plus haut, pour la toupie asymétrique D_2O-N_2 , la rotation équivalente des opérations de permutation est R^0 , et celle des opérations de permutation-inversion est une rotation de π autour de l'axe c : R_c^π . Il existe deux cas limites pour la toupie asymétrique : toupie symétrique prolate ou oblate. Pour une toupie symétrique, les rotations équivalentes se notent R_α^π et R_z^β :

- R_α^π correspond à une rotation des axes fixés à la molécule (x, y, z) d'un angle π autour d'un axe dans le plan xy faisant un angle α par rapport à l'axe x (α est mesuré avec la règle de la main droite autour de l'axe z).
- R_z^β correspond à une rotation des axes fixés à la molécule (x, y, z) d'un angle β autour de l'axe z (β est mesuré avec la règle de la main droite autour de l'axe z).

Étant donné que les états $|J, k, m\rangle$ sont des fonctions analytiques des angles d'Euler, ces deux opérateurs de rotation agissent sur ceux-ci tel que :

$$R_z^\beta |J, k, m\rangle = e^{ik\beta} |J, k, m\rangle \quad (2.2.11)$$

$$R_\alpha^\pi |J, k, m\rangle = (-1)^J e^{-2ik\alpha} |J, -k, m\rangle \quad (2.2.12)$$

où m correspond à la projection du moment angulaire J sur l'axe Z du système d'axes fixe dans l'espace. Ce nombre quantique est dégénéré $(2J+1)$ fois ($m = -J, -J+1, \dots, J-1, J$) mais cette dégénérescence peut être négligée sans champ extérieur appliqué. Il existe un cas particulier quand $k = 0$ ($m = 0$) :

$$R_z^\beta |J, 0, 0\rangle = |J, 0, 0\rangle \quad (2.2.13)$$

$$R_\alpha^\pi |J, 0, 0\rangle = (-1)^J |J, 0, 0\rangle \quad (2.2.14)$$

Dans le cas d'une convention de type I_R (toupie symétrique prolata), l'axe c sur la Figure 2.8 correspond à l'axe y . La notation de la rotation équivalente correspondant à R_c^π pour la toupie symétrique prolata sera donc R_α^π avec $\alpha = \pi/2$. Dans le cas d'une convention III_R (toupie symétrique oblata), l'axe c correspond à l'axe z . La notation de la rotation équivalente correspondant à R_c^π pour la toupie symétrique oblata sera donc R_z^β avec $\beta = \pi$.

Ces résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous :

		E	(34)	(12)	$(12)(34)$	E^*	$(34)^*$	$(12)^*$	$(12)(34)^*$
Rotations	I_R	R^0	R^0	R^0	R^0	$R_{\pi/2}^\pi$	$R_{\pi/2}^\pi$	$R_{\pi/2}^\pi$	$R_{\pi/2}^\pi$
équivalentes	III_R	R^0	R^0	R^0	R^0	R_z^π	R_z^π	R_z^π	R_z^π

Connaissant l'effet de ces opérateurs de rotation sur les fonctions $|J, K_a, m\rangle, |J, -K_a, m\rangle, |J, K_c, m\rangle, |J, -K_c, m\rangle$ ($K_a = |k_a|$ et $K_c = |k_c|$), leur représentation matricielle peut être trouvée, ainsi que les caractères associés à ces opérations.

1. Pour la convention de type I_R :

- Cas $K_a = 0$:

$$R_{\pi/2}^\pi |J, 0, 0\rangle = (-1)^J |J, 0, 0\rangle \quad (2.2.15)$$

Le caractère de l'opération dépendra de J : $\chi^{\Gamma_{rot}}[(R_{\pi/2}^\pi)_{K_a=0}] = (-1)^J$. Il sera égal à 1 si J est pair et -1 si J est impair.

- Cas $K_a \neq 0$

$$R_{\pi/2}^\pi \begin{pmatrix} |J, K_a, m\rangle \\ |J, -K_a, m\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & (-1)^J e^{-i\pi K_a} \\ (-1)^J e^{i\pi K_a} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |J, K_a, m\rangle \\ |J, -K_a, m\rangle \end{pmatrix} \quad (2.2.16)$$

Le caractère de l'opération sera égal à 0 : $\chi^{\Gamma_{rot}}[(R_{\pi/2}^\pi)_{K_a \neq 0}] = 0$ (trace de la matrice).

2. Pour la convention de type III_R

- Cas $K_c = 0$:

$$R_z^\pi |J, 0, 0\rangle = |J, 0, 0\rangle \quad (2.2.17)$$

Le caractère de l'opération sera égal à 1 : $\chi^{\Gamma_{rot}}[(R_z^\pi)_{K_c=0}] = 1$.

- Cas $K_c \neq 0$

$$R_z^\pi \begin{pmatrix} |J, K_c, m\rangle \\ |J, -K_c, m\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{i\pi K_c} & 0 \\ 0 & e^{-i\pi K_c} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |J, K_c, m\rangle \\ |J, -K_c, m\rangle \end{pmatrix} \quad (2.2.18)$$

Le caractère de l'opération dépendra de K_c : $\chi^{\Gamma_{rot}}[(R_z^\pi)_{K_c \neq 0}] = 2 \cos(\pi K_c)$. Il sera égal à 2 si K_c est pair et -2 si K_c est impair.

Concernant l'opération de rotation correspondant à l'identité, sa représentation matricielle et son caractère dépendront de K ($K = |k|$) et seront indépendants du type de convention (ils seront les mêmes pour $K_a = K_c = K$) :

— Cas $K = 0$

$$E|J, 0, 0\rangle = |J, 0, 0\rangle \quad (2.2.19)$$

Le caractère de l'opération sera égal à 1 : $\chi^{\Gamma_{rot}}[(E)_{K=0}] = 1$.

— Cas $K \neq 0$

$$E \begin{pmatrix} |J, K, m\rangle \\ |J, -K, m\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |J, K, m\rangle \\ |J, -K, m\rangle \end{pmatrix} \quad (2.2.20)$$

Le caractère de l'opération sera égal à 2 : $\chi^{\Gamma_{rot}}[(E)_{K \neq 0}] = 2$.

Les résultats obtenus ci-dessus sont résumés dans les tableaux suivants :

Quand $k = 0$:

			E	(12)	(34)	(12)(34)	E^*	(12)*	(34)*	(12)(34)*
$\chi^{\Gamma_{rot}}[R]$	Prolate I_R	J_{pair}	1	1	1	1	1	1	1	1
		J_{impair}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
	Oblate III_R		1	1	1	1	1	1	1	1

Quand $k \neq 0$:

			E	(12)	(34)	(12)(34)	E^*	(12)*	(34)*	(12)(34)*
$\chi^{\Gamma_{rot}}[R]$	Prolate I_R		2	2	2	2	0	0	0	0
	Oblate III_R	k_{pair}	2	2	2	2	2	2	2	2
		k_{impair}	2	2	2	2	-2	-2	-2	-2

Pour une toupie asymétrique, les fonctions d'onde rotationnelles vont dépendre de la combinaison linéaire des fonctions d'onde rotationnelles des toupies symétriques $|J, k_a, m\rangle$ et $|J, k_c, m\rangle$. Les réductions des représentations Γ_a (cas prolate) et Γ_c (cas prolate) sont calculées grâce à l'Equation 2.2.4 en fonction des valeurs de K_a , K_c et J et sont montrées dans les tables ci-dessous. La Table 2.2 résume les représentations irréductibles de la représentation Γ_{rot} de la toupie asymétrique en fonction des valeurs de K_a et K_c . La Figure 2.10 illustre ces résultats.

Limite prolate		Limite oblate	
A_1^+	$K_a = 0$ et J pair	A_1^+	$K_c = 0$ et J pair
A_1^-	$K_a = 0$ et J impair	A_1^+	$K_c = 0$ et J impair
$A_1^+ \oplus A_1^-$	$K_a \neq 0$ pair	$2A_1^+$	$K_c \neq 0$ pair
$A_1^+ \oplus A_1^-$	$K_a \neq 0$ impair	$2A_1^-$	$K_c \neq 0$ impair

K_a/K_c	Γ_{rot}
pair/pair	A_1^+
impair/pair	A_1^+
pair/impair	A_1^-
pair/pair	A_1^-

TABLE 2.2 – Composantes irréductibles de Γ_{rot} selon la valeur de K_a et K_c pour la toupie asymétrique $D_2O - N_2$

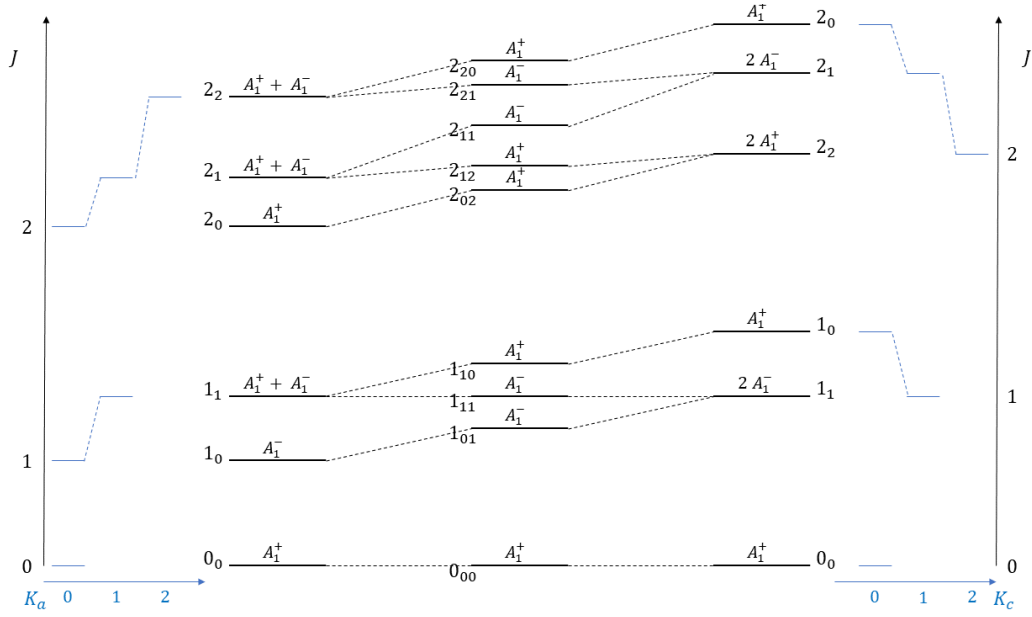


FIGURE 2.10 – Diagramme des corrélations des niveaux d'énergie ($J = 0, 1, 2$) d'une toupie asymétrique entre la limite prolate (gauche) et la limite oblate (droite). Les niveaux d'énergie sont étiquetés sous la forme " $J_{K_a K_c}$ ".

2.2.4 Vibration

La représentation vibrationnelle de la molécule $D_2O - N_2$ est égale à la représentation générée par les $3N - 6$ coordonnées normales Q_j de la molécule ($N =$ nombre de noyaux dans la molécule, $j = 1, 2, \dots, 3N - 6$). Elle peut être calculée par la soustraction des représentations générées par les 3 coordonnées translationnelles (T_x, T_y, T_z) et les 3 coordonnées rotationnelles (R_x, R_y, R_z) à la représentation générée par les $3N$ déplacements cartésiens, ce qui revient à définir le centre de masse et à appliquer les conditions d'Eckart [33].

Représentation générée par les déplacements cartésiens

La molécule $D_2O - N_2$ possède $3N = 15$ coordonnées cartésiennes et 15 déplacements cartésiens au total. Un schéma représentatif est montré à la Figure 2.11. Afin de faciliter la clarté et la compréhension de cette section, on modifie l'orientation du système d'axes fixé à la molécule (x, y, z) comme illustré sur la Figure 2.11 en considérant que cela n'affecte en rien les résultats obtenus.

Afin de trouver les symétries de la représentation cartésienne Γ_{Car} , il faut déterminer l'effet des opérations de $\mathbf{G}_8$ sur les déplacements cartésiens.

Les 15 déplacements cartésiens de la molécule peuvent être placés dans un vecteur comme ci-dessous :

$$(\Delta x_1, \Delta y_1, \Delta z_1, \Delta x_2, \Delta y_2, \Delta z_2, \Delta x_3, \Delta y_3, \Delta z_3, \Delta x_4, \Delta y_4, \Delta z_4, \Delta x_5, \Delta y_5, \Delta z_5)$$

L'effet d'une opération de permutation/permutation-inversion va modifier les valeurs des déplacements cartésiens : $\Delta \alpha_i \rightarrow \Delta \alpha'_i$ avec $\alpha = x, y, z$ et $i = 1, 2, 3, 4, 5$. Par exemple, l'effet de la permutation (12) sur les déplacements cartésiens Δx_i est représenté à la Figure 2.12 et peut être décrit par l'équation ci-dessous :

$$(12)(\Delta x_1, \Delta x_2, \Delta x_3, \Delta x_4, \Delta x_5) = (\Delta x'_1, \Delta x'_2, \Delta x'_3, \Delta x'_4, \Delta x'_5) = (\Delta x_2, \Delta x_1, \Delta x_3, \Delta x_4, \Delta x_5) \quad (2.2.21)$$

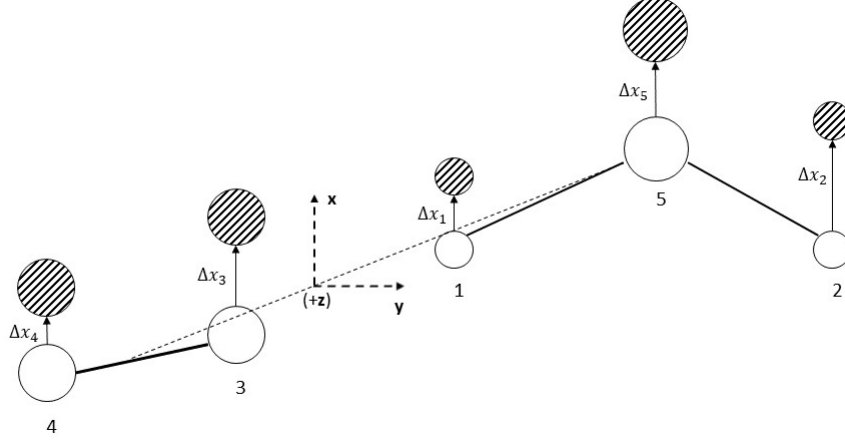


FIGURE 2.11 – Schéma de $D_2O - N_2$ avec une partie de ses déplacements cartésiens. Les noyaux 1 et 2 représentent les noyaux de deutérium, les noyaux 3 et 4 ceux d’azote et le noyau 5 celui d’oxygène.

La permutation (12) ne modifie pas l’orientation des axes (x, y, z) , comme expliqué dans la Section 2.2.3. En généralisant l’Équation 2.2.21 en trois dimensions, il est possible de trouver le caractère de la représentation Γ_{Car} associé à la permutation (12) de la même manière que pour celui de la représentation Γ_{tun} . En effet, l’effet de l’opération (12) sur les quinze déplacements cartésiens est :

$$\begin{aligned}
 (12)(\Delta x_1, \Delta y_1, \Delta z_1, \Delta x_2, \Delta y_2, \Delta z_2, \Delta x_3, \Delta y_3, \Delta z_3, \Delta x_4, \Delta y_4, \Delta z_4, \Delta x_5, \Delta y_5, \Delta z_5) \\
 &= (\Delta x'_1, \Delta y'_1, \Delta z'_1, \Delta x'_2, \Delta y'_2, \Delta z'_2, \Delta x'_3, \Delta y'_3, \Delta z'_3, \Delta x'_4, \Delta y'_4, \Delta z'_4, \Delta x'_5, \Delta y'_5, \Delta z'_5) \\
 &= (\Delta x_2, \Delta y_2, \Delta z_2, \Delta x_1, \Delta y_1, \Delta z_1, \Delta x_3, \Delta y_3, \Delta z_3, \Delta x_4, \Delta y_4, \Delta z_4, \Delta x_5, \Delta y_5, \Delta z_5)
 \end{aligned} \tag{2.2.22}$$

La trace de la matrice 15×15 représentant cette opération dans la représentation Γ_{Car} est égale à 9, d’où :

$$\chi^{\Gamma_{Car}}[(12)] = 9 \tag{2.2.23}$$

En procédant de la même manière pour les autres opérations de permutation du groupe $\mathbf{G}_{CNP}$, leur caractère est trouvé : $\chi^{\Gamma_{Car}}[E] = 15$, $\chi^{\Gamma_{Car}}[(34)] = 9$ et $\chi^{\Gamma_{Car}}[(12)(34)] = 3$. Pour trouver les caractères associés aux opérations de permutation-inversion de $\mathbf{G}_8$, il faut considérer en plus le renversement des axes x et y . L’effet de l’opération $(12)^*$ sur les déplacements cartésiens Δx_i est illustré à la Figure 2.13.

En considérant les trois dimensions de l’espace mais sans considérer le renversement des axes, l’opération $(12)^*$ agit sur les quinze déplacements cartésiens tel que :

$$\begin{aligned}
 (12)^*(\Delta x_1, \Delta y_1, \Delta z_1, \Delta x_2, \Delta y_2, \Delta z_2, \Delta x_3, \Delta y_3, \Delta z_3, \Delta x_4, \Delta y_4, \Delta z_4, \Delta x_5, \Delta y_5, \Delta z_5) \\
 &= (\Delta x'_1, \Delta y'_1, \Delta z'_1, \Delta x'_2, \Delta y'_2, \Delta z'_2, \Delta x'_3, \Delta y'_3, \Delta z'_3, \Delta x'_4, \Delta y'_4, \Delta z'_4, \Delta x'_5, \Delta y'_5, \Delta z'_5) \\
 &= (-\Delta x_2, -\Delta y_2, -\Delta z_2, -\Delta x_1, -\Delta y_1, -\Delta z_1, -\Delta x_3, -\Delta y_3, -\Delta z_3, -\Delta x_4, -\Delta y_4, \\
 &\quad -\Delta z_4, -\Delta x_5, -\Delta y_5, -\Delta z_5)
 \end{aligned} \tag{2.2.24}$$

Si l’on considère maintenant le renversement des axes x et y dû à l’opération $(12)^*$, les

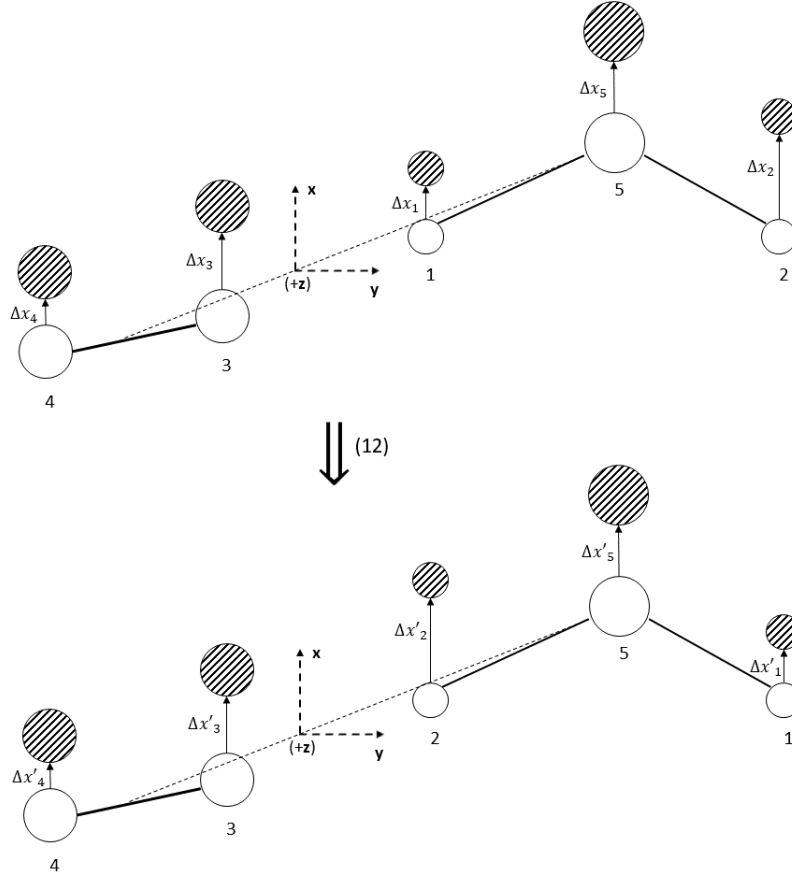


FIGURE 2.12 – Effet de la permutation (12) sur les déplacements cartésiens Δx_i du complexe $D_2O - N_2$. La permutation (12) transforme les Δx_i en $\Delta x'_i$.

déplacements cartésiens deviennent :

$$(\Delta x_2, \Delta y_2, -\Delta z_2, \Delta x_1, \Delta y_1, -\Delta z_1, \Delta x_3, \Delta y_3, -\Delta z_3, \Delta x_4, \Delta y_4, -\Delta z_4, \Delta x_5, \Delta y_5, -\Delta z_5) \quad (2.2.25)$$

La trace de la matrice 15×15 représentant cette opération dans la représentation Γ_{Car} est égale à 3, en effet :

$$\chi^{\Gamma_{Car}}[(12)^*] = 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 1 + 1 - 1 + 1 + 1 - 1 + 1 + 1 - 1 = 3 \quad (2.2.26)$$

En procédant de la sorte, les caractères des opérations de permutation-inversion de la représentation Γ_{Car} sont trouvés : $\chi^{\Gamma_{Car}}[E^*] = 5$, $\chi^{\Gamma_{Car}}[(34)^*] = 3$ et $\chi^{\Gamma_{Car}}[(12)(34)^*] = 1$. Les caractères de la représentation Γ_{Car} du groupe ponctuel G_8 pour le complexe $D_2O - N_2$ sont finalement résumés dans le tableau ci-dessous :

	E	(34)	(12)	$(12)(34)$	E^*	$(34)^*$	$(12)^*$	$(12)(34)^*$
$\chi^{\Gamma_{Car}}[R]$	15	9	9	3	5	3	3	1

La représentation Γ_{Car} est ensuite réduite en ses composantes irréductibles grâce à l'Equation 2.2.4 :

$$\Gamma_{Car} = 6A_1^+ \oplus 2A_2^+ \oplus 2B_1^+ \oplus 3A_1^- \oplus A_2^- \oplus B_1^-$$

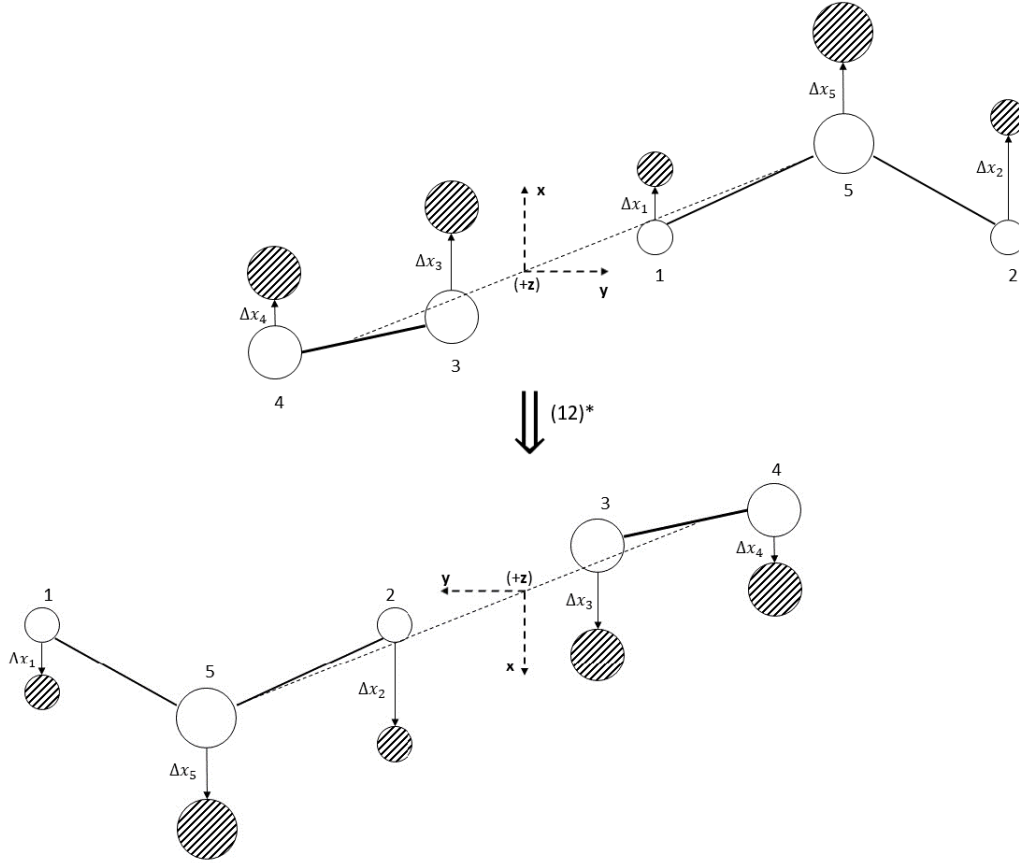


FIGURE 2.13 – Effet de la permutation $(12)^*$ sur les déplacements cartésiens Δx_i du complexe $D_2O - N_2$ et sur les axes x et y .

Représentation générée par les coordonnées translationnelles et rotationnelles

Soit $T = (T_x, T_y, T_z)$ et $R = (R_x, R_y, R_z)$ les vecteurs des coordonnées translationnelles et rotationnelles de la molécule. Pour trouver le caractère dans la représentation Γ_{TR} des opérations de G_8 , il faut connaître l'effet de ces opérations sur les vecteurs T et R . Celui-ci est décrit par les équations ci-dessous [33] :

$$PT = T \quad (2.2.27)$$

$$P^*T = -T \quad (2.2.28)$$

$$PR = R \quad (2.2.29)$$

$$P^*R = R \quad (2.2.30)$$

avec P = opérations de permutation et P^* = opérations de permutation-inversion. Il faut aussi connaître l'effet des opérations sur les axes fixés à la molécule (x, y, z) . Celui-ci a été déterminé précédemment lors du calcul des symétries de la représentation cartésienne. Les caractères peuvent donc être obtenus sont montrés dans le tableau ci-dessous :

	E	(34)	(12)	$(12)(34)$	E^*	$(34)^*$	$(12)^*$	$(12)(34)^*$
$\chi^{\Gamma_{TR}}[R]$	6	6	6	6	0	0	0	0

La réduction en ses composantes irréductibles de la représentation Γ_{TR} est calculée grâce à l'Equation 2.2.4 :

$$\Gamma_{TR} = 3A_1^+ \oplus 3A_1^- \quad (2.2.31)$$

Représentation générée par les coordonnées normales

La représentation générée par les coordonnées normales Γ_Q étant égale à la soustraction des représentations générées par les coordonnées translationnelles et rotationnelles à la représentation générée par les coordonnées cartésiennes. Elle est obtenue directement :

$$\Gamma_{Car} = \Gamma_Q \oplus \Gamma_{TR} \quad (2.2.32)$$

$$\Gamma_Q = 3A_1^+ \oplus 2A_2^+ \oplus 2B_1^+ \oplus A_2^- \oplus B_1^- \quad (2.2.33)$$

Les coordonnées normales qui nous intéressent dans le cas du complexe $D_2O - N_2$ étudié sont celles associées à l'état de vibration fondamental et au mode de vibration excité $\nu_3 = 1$, c'est-à-dire Q_3 . Un schéma représentatif du mode de vibration associé à la coordonnée normale Q_3 est illustré à la Figure 2.14.

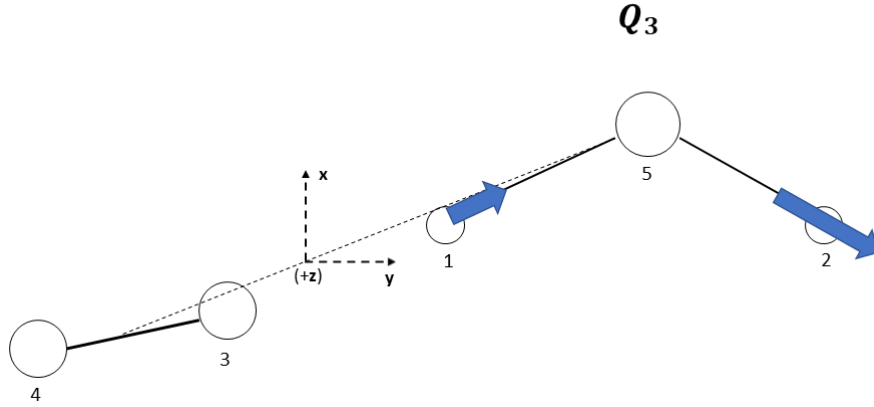


FIGURE 2.14 – Schéma de $D_2O - N_2$ dans le mode de vibration excité $\nu_3 = 1$ qui est associé à la coordonnée normale Q_3 .

Afin de trouver la symétrie associée à ce mode de vibration, calculons le caractère de la représentation Q_3 des opérations de $\mathbf{G}_8$. Une illustration de l'application de l'opération (12) est montrée à la Figure 2.15.

La Figure 2.15 montre que l'application de l'opération (12) sur la coordonnée normale Q_3 inverse celle-ci : $(12)Q_3 = Q_3' = -Q_3$. Le caractère de la représentation Γ_{Q_3} de (12) vaut donc -1. Il est aisé de déterminer l'effet des autres opérations de $\mathbf{G}_8$ sur Q_3 en faisant attention à prendre en compte le renversement des axes x et y lors d'une opération d'inversion. Les caractères des opérations dans la représentation Γ_{Q_3} sont montrés dans le tableau ci-dessous :

	E	(34)	(12)	$(12)(34)$	E^*	$(34)^*$	$(12)^*$	$(12)(34)^*$
$\chi^{\Gamma_{Q_3}}[R]$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1

La représentation irréductible de Γ_{Q_3} est donc égale à B_1^+ , qui est bien une des représentations irréductibles de la représentation des coordonnées normales de $D_2O - N_2$ calculées préalablement et montrées dans l'Equation 2.2.33. Enfin, sachant que le mode fondamental de vibration est totalement symétrique [33], la représentation irréductible de ce mode est A_1^+ .

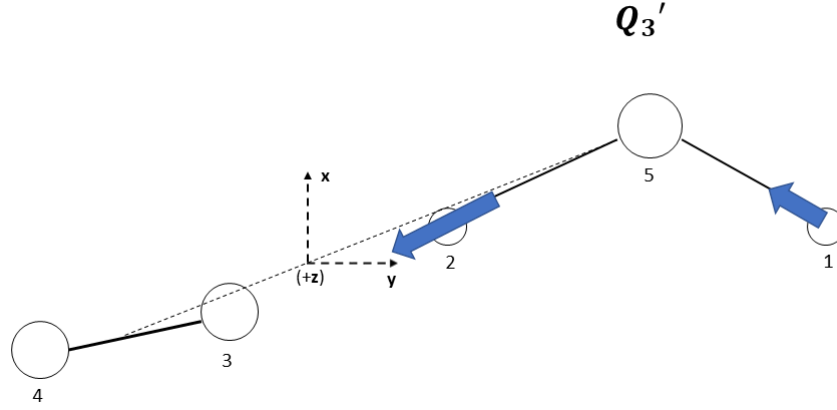


FIGURE 2.15 – Application de l'opération de permutation (12) sur la coordonnée normale Q_3 de $D_2O - N_2$. Le résultat final est Q_3' .

2.2.5 Électronique

Comme pour l'état fondamental vibrationnel, la représentation de la fonction d'onde électronique est totalement symétrique pour une couche électronique fermée (ce qui est bien le cas pour le complexe $D_2O - N_2$) [33]. Cette représentation sera donc égale à A_1^+ . Il en sera de même pour la fonction d'onde de spin électronique. Nous définissons Γ_e comme le produit interne des représentations de la fonction d'onde électronique et de la fonction d'onde de spin électronique :

$$\Gamma_e = \Gamma_{el} \otimes \Gamma_{es} \quad (2.2.34)$$

$$= A_1^+ \otimes A_1^+ \quad (2.2.35)$$

$$= A_1^+ \quad (2.2.36)$$

2.2.6 Totale

Les atomes de deutérium H^2 , d'azote N^{14} et celui d'oxygène O^{16} possèdent tous un spin entier, et sont donc des *bosons* (obéissent à la statistique de *Bose-Einstein*). Le *Principe d'exclusion de Pauli* nous dit que la fonction d'onde interne ϕ_{int} est symétrique sous l'échange d'une paire de bosons identiques, et anti-symétrique sous l'échange d'une paire de fermions identiques. Concernant l'opération d'inversion E^* , la fonction d'onde interne ϕ_{int} peut être paire (+) ou impaire (-). La parité de l'état est conservée et ne change pas au cours du temps. En appliquant ces principes, la représentation interne peut être réduite en ses composantes irréductibles :

$$\begin{aligned}
E\phi_{int} &= \phi_{int} & (2.2.37) \\
(34)\phi_{int} &= \phi_{int} & (2.2.38) \\
(12)\phi_{int} &= \phi_{int} & (2.2.39) \\
(12)(34)\phi_{int} &= \phi_{int} & (2.2.40) \\
E^*\phi_{int} &= \pm\phi_{int} & (2.2.41) \\
(34)^*\phi_{int} &= \pm\phi_{int} & (2.2.42) \\
(12)^*\phi_{int} &= \pm\phi_{int} & (2.2.43) \\
(12)(34)^*\phi_{int} &= \pm\phi_{int} & (2.2.44)
\end{aligned}$$

La représentation irréductible de Γ_{int} est donc égale soit à A_1^+ , soit à A_1^- .

2.2.7 Tableau des représentations irréductibles de $D_2O - N_2$

Les résultats obtenus précédemment peuvent être placés dans les tableaux récapitulatifs ci-dessous. Ils sont placés de telle sorte que le couplage des composantes irréductibles des différentes représentations des fonctions d'onde électronique, vibrationnelle, rotationnelle, de rotation interne et de spin nucléaire et électronique donnent une des deux composantes irréductibles de la représentation de la fonction d'onde totale : A_1^+ ou A_1^- , comme exprimé par l'Equation 2.2.45.

$$\Gamma_e \otimes \Gamma_{vib} \otimes \Gamma_{rot} \otimes \Gamma_{tun} \otimes \Gamma_{ns} \supset \Gamma_{int} \quad (2.2.45)$$

Ces résultats sont classés en fonction de l'état de vibration (Table 2.3 et Table 2.4) et de la parité de K_a et K_c .

	Γ_e	Γ_{vib}	Γ_{rot}	Γ_{tun}	Γ_{trve}	Γ_{ns}	Γ_{int}
$K_a/K_c = p/p$ ou i/p	A_1^+	A_1^+	A_1^+	A_1^+	A_1^+	$A_1^+(4)$	A_1^+
				A_2^+	A_2^+	$A_2^+(2)$	A_1^+
				B_1^+	B_1^+	$B_1^+(2)$	A_1^+
				B_2^+	B_2^+	$B_2^+(1)$	A_1^+
$K_a/K_c = p/i$ ou i/i	A_1^+	A_1^+	A_1^-	A_1^+	A_1^-	$A_1^+(4)$	A_1^-
				A_2^+	A_2^-	$A_2^+(2)$	A_1^-
				B_1^+	B_1^-	$B_1^+(2)$	A_1^-
				B_2^+	B_2^-	$B_2^+(1)$	A_1^-

TABLE 2.3 – Symétries de l'état vibrationnel fondamental de $D_2O - N_2$. $p = \text{pair}$, $i = \text{impair}$. $\Gamma_{trve} = \Gamma_{tun} \otimes \Gamma_{rot} \otimes \Gamma_{vib} \otimes \Gamma_{el}$.

	Γ_e	Γ_{vib}	Γ_{rot}	Γ_{tun}	Γ_{trve}	Γ_{ns}	Γ_{int}
$K_a/K_c = p/p$ ou i/p	A_1^+	B_1^+	A_1^+	A_1^+	B_1^+	$B_1^+(2)$	A_1^+
				A_2^+	B_2^+	$B_2^+(1)$	A_1^+
				B_1^+	A_1^+	$A_1^+(4)$	A_1^+
				B_2^+	A_2^+	$A_2^+(2)$	A_1^+
$K_a/K_c = p/i$ ou i/i			A_1^-	A_1^+	B_1^-	$B_1^+(2)$	A_1^-
				A_2^+	B_2^-	$B_2^+(1)$	A_1^-
				B_1^+	A_1^-	$A_1^+(4)$	A_1^-
				B_2^+	A_2^-	$A_2^+(2)$	A_1^-

TABLE 2.4 – Symétries du mode vibrationnel $\nu_3 = 1$ de $D_2O - N_2$. $p = \text{pair}$, $i = \text{impair}$.
 $\Gamma_{trve} = \Gamma_{tun} \otimes \Gamma_{rot} \otimes \Gamma_{vib} \otimes \Gamma_{el}$.

Chapitre 3

État de l'art

Il existe actuellement, dans la littérature, de nombreux articles concernant l'étude des complexes moléculaires contenant de l'eau. Notre étude étant basée sur le complexe spécifique $D_2O - N_2$, nous nous intéresserons surtout à trois articles qui sont à la base de notre travail :

- Leung *et al.* [17] ont mesuré le spectre micro-ondes du complexe $H_2O - N_2$ en 1988. Ils ont observé des transitions de type a , $K_a = 0$, pour sept espèces isotopiques de $H_2O - N_2$ dans le domaine 5-23 GHz ainsi que la séparation de chaque transition rotationnelle en quatre composantes suite aux rotations internes des molécules H_2O et N_2 dans le complexe.
- En 2013, Zhu *et al.* [19] ont mesuré le spectre infrarouge de $D_2O - N_2$ dans la région du mode de pliage $\nu_2 = 1$ de D_2O dans un jet supersonique en utilisant un spectromètre à diode laser accordable.
- En 2015, Wang et Carrington [18] ont étudié théoriquement par calculs *ab initio* la structure des complexes $H_2O - N_2$ et $D_2O - N_2$. Ils ont aussi calculé les niveaux d'énergie rovibrationnelle et de rotation interne de ces complexes en utilisant la surface d'énergie potentielle calculée par Tulegenov *et al.* [34], appelée TWHH. Ils ont pu déterminer précisément la géométrie d'équilibre des complexes.

Avant de commencer, nous définissons le terme "splitting" comme la levée de dégénérescence d'un état rotationnel associée à un mouvement de grande amplitude des entités du complexe. Ce terme reviendra plusieurs fois dans ce chapitre et sera également employé dans les chapitres suivants. Pour mieux comprendre les notations associées aux différents "splittings" que nous allons rencontrer dans les parties suivantes, le lecteur est invité à se référer aux notations spectroscopiques, définies dans la liste des symboles et des abréviations.

3.1 Structure du complexe

La structure moléculaire d'équilibre du complexe $D_2O - N_2$ est similaire à celle du complexe $H_2O - N_2$ [17, 19]. La structure des complexes de van der Waals de ce genre est souvent étudiée par calculs en faisant l'hypothèse que les monomères sont rigides [18]. La structure moléculaire d'équilibre de $H_2O - N_2$ a été déterminée une première fois par Leung *et al.* [17] qui ont réalisé un ajustement des moindres carrés sur les constantes rotationnelles de différents isotopologues simultanément, en 1988. Ils en ont déduit que $R_{N-H} = 2.42$ Å, $R_{N-O} = 3.37$ Å et $\angle OHN = 169^\circ$. La structure moléculaire d'équilibre

a ensuite été étudiée théoriquement par un bon nombre de calculs *ab initio* [5, 10, 16, 37]. Nous retiendrons plus spécifiquement l'étude de Sadlej *et al.* [16] en 1995 (théorie des perturbations du second ordre, base gaussienne optimisée) et de Wang et Carrington [18] en 2015 (calculs sur la surface d'énergie potentielle TWHH développée par Tulegenov *et al.* [34]). Grâce à leurs différents calculs, la géométrie d'équilibre du complexe $\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$ a pu être trouvée. La Figure 3.1 représente cette géométrie d'équilibre [16]. Les angles α et β des complexes y sont définis. La Table 3.1 reprend les différents paramètres structuraux de ceux-ci comme calculés par Sadlej *et al.* [16] et Wang et Carrington [18].

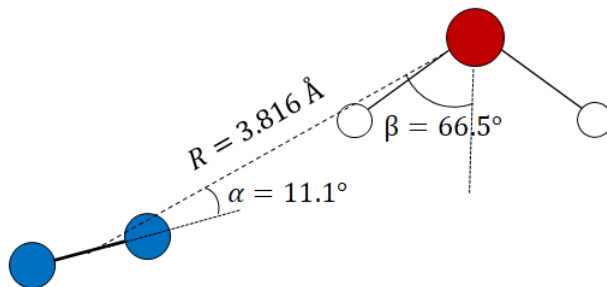


FIGURE 3.1 – Représentation de la géométrie d'équilibre du complexe $\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$ comme suivant le calcul réalisé par Sadlej *et al.* [16]. Les noyaux blancs correspondent aux noyaux d'hydrogène, les noyaux bleus à ceux d'azote et le noyau rouge à celui d'oxygène. R représente la distance entre l'atome O et le centre de masse de la molécule de N_2 .

Paramètres	$\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$ [16]	$\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$ [18]	$\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$ [18]
R	3.816	3.816	3.794
$\angle\text{HOH}$	104.4	/	/
$r(\text{OH})$	0.9629	/	/
$r(\text{NN})$	1.121	/	/
α	11.1	9.84	9.11
β	66.5	65.3	66.02

TABLE 3.1 – Les distances sont exprimées en Å et les angles en degrés.

3.2 Transitions calculées et mesurées

Leung *et al.* [17]

Le travail réalisé par Leung *et al.* nous apprend que chaque transition rotationnelle des complexes à $\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$ est divisée en quatre composantes dûes aux rotations internes des deux molécules N_2 et H_2O . De ce fait, quatre géométries d'équilibre équivalentes existent pour le complexe, dans lesquelles chaque paire possible $\text{N} - \text{H}$ participe comme liaison hydrogène. Cela est illustré au chapitre précédent sur la Figure 2.4. Lors de leur assignation spectrale, ils ont donc observé quatre composantes pour chaque transition rotationnelle du complexe $\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$ dûes aux deux "splittings" différents. Un "splitting" plus large, attribué aux mouvements de la molécule H_2O , et un plus petit, attribué à la molécule N_2 car, l'azote étant plus massif que l'hydrogène, la rotation interne de N_2 est plus lente que

celle de H_2O , voir totalement inexistante [17]. Cela a bien été observé sur le spectre de $\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$ mais pas sur le spectre de $\text{D}_2\text{O} - {}^{15}\text{N}_2$, où chaque transition rotationnelle n'était séparée qu'en deux composantes. Cela est expliqué par le fait que l'ordre de grandeur de la rotation interne de N_2 dans le complexe $\text{D}_2\text{O} - {}^{15}\text{N}_2$ est plus basse que la résolution de leur instrument. En effet, la masse du complexe est plus lourde ($m_{\text{D}} > m_{\text{H}}$) et la force de la liaison $\text{N} - \text{D}$ est plus grande. La largeur du "splitting" sera donc plus petite et les deux raies seront superposées en une seule sur le spectre. Le diagramme d'énergie général des complexes eau-diazote obtenu par Leung *et al.* [17] avec les représentations irréductibles des différents niveaux est illustré à la Figure 3.2 pour $K_a = 0$. Sur celui-ci, le "splitting" plus large (entre les niveaux A et B) et le "splitting" plus faible (entre les niveaux A_1 et A_2 , ou B_1 et B_2) peuvent être identifiés.

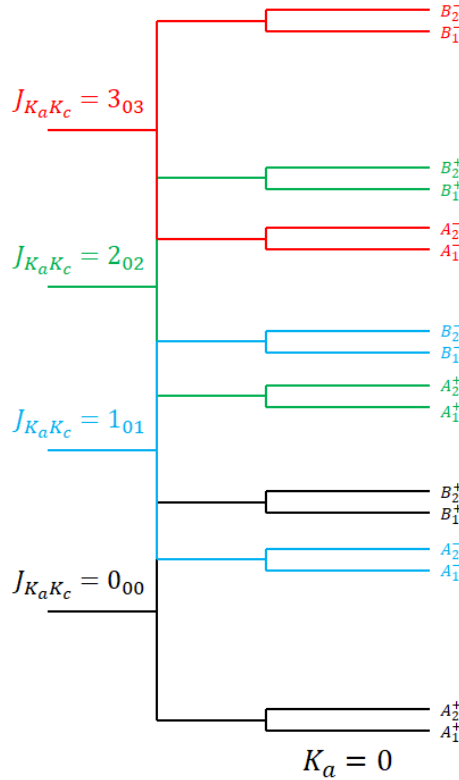


FIGURE 3.2 – Représentation des niveaux d'énergie pour les molécules eau-diazote quand $K_a = 0$. Le "splitting" le plus grand (entre les niveaux A et B) est dû à la rotation interne de la molécule d'eau et celui plus petit (entre les niveaux A_1 et A_2 , ou B_1 et B_2) à la rotation interne du diazote. L'ordre des niveaux A_1 , B_1 , A_2 , B_2 peut changer et va dépendre de la dynamique des mouvements de rotation interne. Image adaptée à partir de la référence [17].

Zhu *et al.* [19]

Zhu *et al.* ont mesuré le spectre de $\text{D}_2\text{O} - {}^{14}\text{N}_2$ et $\text{OC} - \text{D}_2\text{O}$ dans la région du mode de pliage $\nu_2 = 1$ de D_2O dans un jet supersonique planaire, en utilisant un spectromètre à diode laser accordable [19]. Ils ont observé des transitions de types a et b pour ces deux complexes ainsi que la séparation de ces transitions en deux composantes due à la rotation interne de la molécule D_2O (rotation interne de N_2 non-observée à cause de la résolution trop faible de l'instrument $\sim 0.0026 \text{ cm}^{-1}$). La projection du moment induit par la vibration

de l'eau ($\partial\mu/\partial Q$) est située approximativement sur l'axe C_{2v} de la molécule d'eau, dont l'angle de projection est de $\sim 27^\circ$ sur l'axe b et de 63° sur l'axe a , comme illustré sur la Figure 3.3 (l'angle entre l'axe a et la droite R reliant le centre de masse de la molécule de diazote et l'atome d'oxygène est donc de $\sim 3.5^\circ$). C'est pourquoi de fortes transitions de type b et de faibles transitions de type a sont observées.

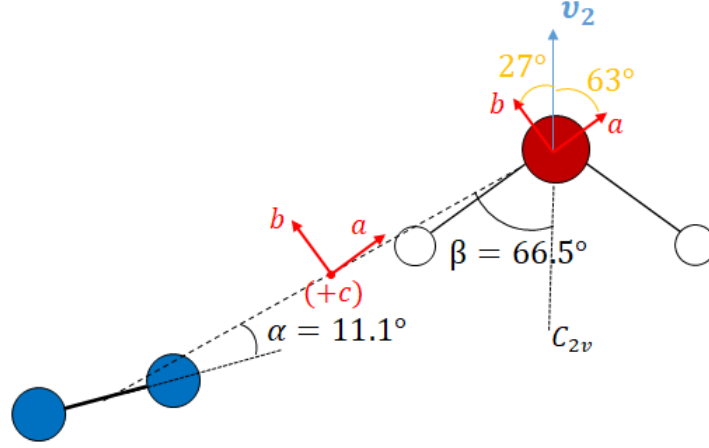


FIGURE 3.3 – Représentation du complexe $D_2O - N_2$ et de la projection du moment induit par le mode de vibration ν_2 de la molécule D_2O sur l'axe C_{2v} de cette molécule. L'angle de projection de cet axe avec l'axe b est de $\sim 27^\circ$ ($\sim 63^\circ$ avec l'axe a). Image adaptée de la référence [19].

L'enquête spectrale du spectre rovibrationnel de $D_2O - N_2$ dans la région du mode de pliage $\nu_2 = 1$ a permis à Zhu *et al.* d'observer les sous-bandes $K_a = 1 \leftarrow 0$ dans la région $1190 - 1196 \text{ cm}^{-1}$, $K_a = 0 \leftarrow 0$ dans la région 1179.6 cm^{-1} et $K_a = 0 \leftarrow 1$ dans la région 1168.3 cm^{-1} avec une résolution spectrale de $\sim 0.0026 \text{ cm}^{-1}$. La Figure 3.4 illustre les portions du spectre contenant ces sous-bandes.

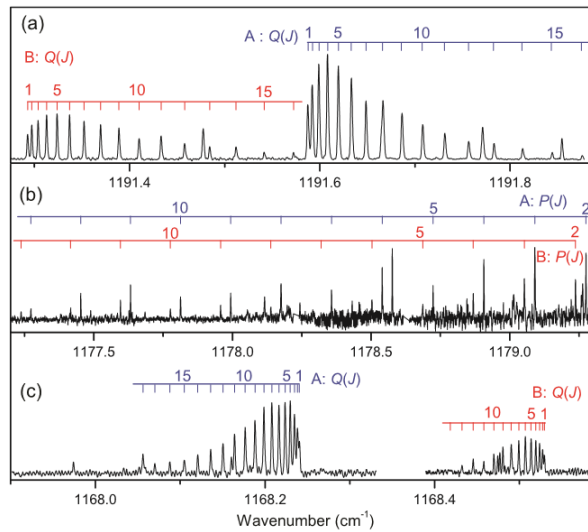


FIGURE 3.4 – Portions du spectre de $D_2O - N_2$ observé par Zhu *et al.* [19] : (a) sous-bande $K_a = 1 \leftarrow 0$, (b) sous-bande $K_a = 0 \leftarrow 0$, (c) sous-bande $K_a = 0 \leftarrow 1$. Image reproduite à partir de la référence [19].

La Figure 3.5 montre le diagramme des niveaux d'énergie de vibration-rotation-rotation interne de $D_2O - N_2$ obtenu. Les poids statistiques de spin nucléaire pour les états de rotation interne de la molécule D_2O , A et B sont respectivement 6 et 3. Pour les niveaux d'énergie $K_a = 1$, ils ont observé une inversion des états A et B . Ils ont aussi observé une forte dépendance des "splittings" à la vibration intramoléculaire. Toutes leurs attributions sont reprises dans les matériaux supplémentaires de leur article [19].

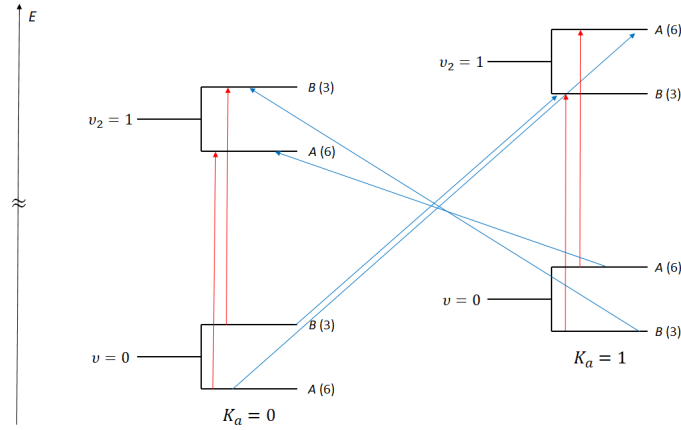


FIGURE 3.5 – Représentation du diagramme des niveaux d'énergie de vibration-rotation-rotation interne de $D_2O - N_2$. Les nombres entre parenthèses représentent les poids statistiques de spin pour les états de rotation interne A et B . Les flèches représentent les sous-bandes observées. Image adaptée à partir de la référence [19].

Grâce à leurs attributions, ils ont pu déterminer les trois constantes rotationnelles et plusieurs constantes de distortion pour chaque état de rotation interne observé de $D_2O - N_2$, dans l'état vibrationnel fondamental et dans l'état vibrationnel excité $\nu_2 = 1$. Ces attributions ont été faites en faisant l'hypothèse que les "splittings" étaient les mêmes pour $K_a = 0$ et $K_a = 1$. Les spectres observés ont été analysés en utilisant l'Hamiltonien d'une toupie asymétrique de Watson de réduction A [38], menant à l'obtention des constantes reprises dans la Table 3.2. Les valeurs des constantes rotationnelles mesurées montrent que le complexe $D_2O - N_2$ est une toupie asymétrique presque prolate : $A \geq B \approx C$.

	État fondamental		État excité	
	État A	État B	État A	État B
ν_0			1179.64463(20)	1179.60669(19)
A	11.49547(28)	11.16828(28)	12.03345(25)	11.77645(25)
B	0.0932434(98)	0.093073(11)	0.0934558(96)	0.093287(10)
C	0.0919648(96)	0.092029(11)	0.0921234(90)	0.0921907(87)
$10^3 \Delta_{JK}$	-0.4749(61)	-0.5044(64)	-0.6233(53)	-0.6482(48)
$10^6 \Delta_J$	1.037(22)	1.032(33)	1.108(28)	1.077(30)
$10^6 \delta_J$	0.0244(20)	0.067(17)	0.0314(66)	0.0325(71)
$10^6 H_{JK}$	-0.205(29)	-0.177(29)	-0.189(22)	-0.191(19)

TABLE 3.2 – Constantes moléculaires (en cm^{-1}) du complexe $D_2O - N_2$ [19].

Wang et Carrington [18]

Wang et Carrington [18] ont résolu l'Hamiltonien nucléaire par des méthodes variationnelles à partir d'une surface d'énergie potentielle TWHH [34]. Les niveaux d'énergie de vibration-rotation-rotation interne ont pu être évalués dans cette étude pour les complexes de van der Waals $\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$ et $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$. Pour $\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$, ils ont calculé les transitions micro-ondes et les ont comparées avec celles mesurées expérimentalement par Leung *et al.* [17]. Pour $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$, ils ont calculé les transitions infrarouges de l'état vibrationnel fondamental vers le mode vibrationnel excité $\nu_2 = 1$ et ont comparé celles-ci avec les transitions expérimentales obtenues par Zhu *et al.* [19].

Leurs calculs montrent que l'ordre des niveaux A et B est bien différent lorsque $K_a = 0$ et $K_a = 1$ dans l'état fondamental vibrationnel et dans l'état vibrationnel excité $\nu_2 = 1$. Ils ont aussi montré que l'amplitude des "splittings" en $K_a = 0$ et en $K_a = 1$ était différente, ce qui n'est pas en accord avec l'hypothèse de Zhu *et al.* qui ont fait l'approximation que ces "splittings" étaient les mêmes. Dans la Table 3.3, certains niveaux d'énergie calculés par Wang et Carrington dans l'état fondamental vibrationnel sont donnés en fonction de la valeur de J , K_a et de leur composante irréductible. La Figure 3.6 illustre ces résultats.

Composantes irréductibles		$J = 0$	$J = 1$	$J = 2$	$J = 3$	$J = 4$
$K_a = 0$						
	A_1^+	0.000	0.1851	0.5553	1.1106	1.8509
	A_2^+	0.0002	0.1853	0.5555	1.1108	1.8510
	B_1^+	0.2202	0.4052	0.7752	1.3302	2.0700
	B_2^+	0.2203	0.4053	0.7753	1.3303	2.0701
$K_a = 1$						
	B_1^-		11.53923	11.9129	12.4658	13.2169
	B_2^-		11.53937	11.9130	12.4660	13.2171
	B_1^+		11.54022	11.9099	12.4718	13.2070
	B_2^+		11.54037	11.9100	12.4720	13.2071
	A_2^-		11.63965	12.0139	12.5657	13.3189
	A_1^-		11.63967	12.0139	12.5657	13.3189
	A_2^+		11.64091	12.0101	12.5732	13.3064
	A_1^+		11.64092	12.0101	12.5732	13.3064

TABLE 3.3 – Niveaux d'énergie rovibrationnels (en cm^{-1}) de l'état de vibration fondamental $\nu = 0$ du complexe $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$ (relatifs par rapport à l'énergie du point zéro $-231.9453 \text{ cm}^{-1}$) calculés par Wang et Carrington [18].

Grâce aux valeurs des niveaux d'énergie calculées dans l'état de vibration fondamental $\nu = 0$, il est aussi possible de déterminer les valeurs des "splittings" dûs à la rotation interne de la molécule D_2O , qui sont égales à la différence entre les niveaux A et les niveaux B . Celles-ci sont reprises dans la Table 3.4.

Finalement, ils ont comparé leurs calculs des "splittings" dûs à la rotation interne de D_2O dans l'état vibrationnel fondamental (Δ) et dans l'état vibrationnel excité ($\tilde{\Delta}$) avec les valeurs mesurées par Zhu *et al.* [19] pour les transitions $K_a = 0 \leftarrow 0$, $K_a = 1 \leftarrow 0$ et $K_a = 0 \leftarrow 1$. Cela est illustré dans la Table 3.5.

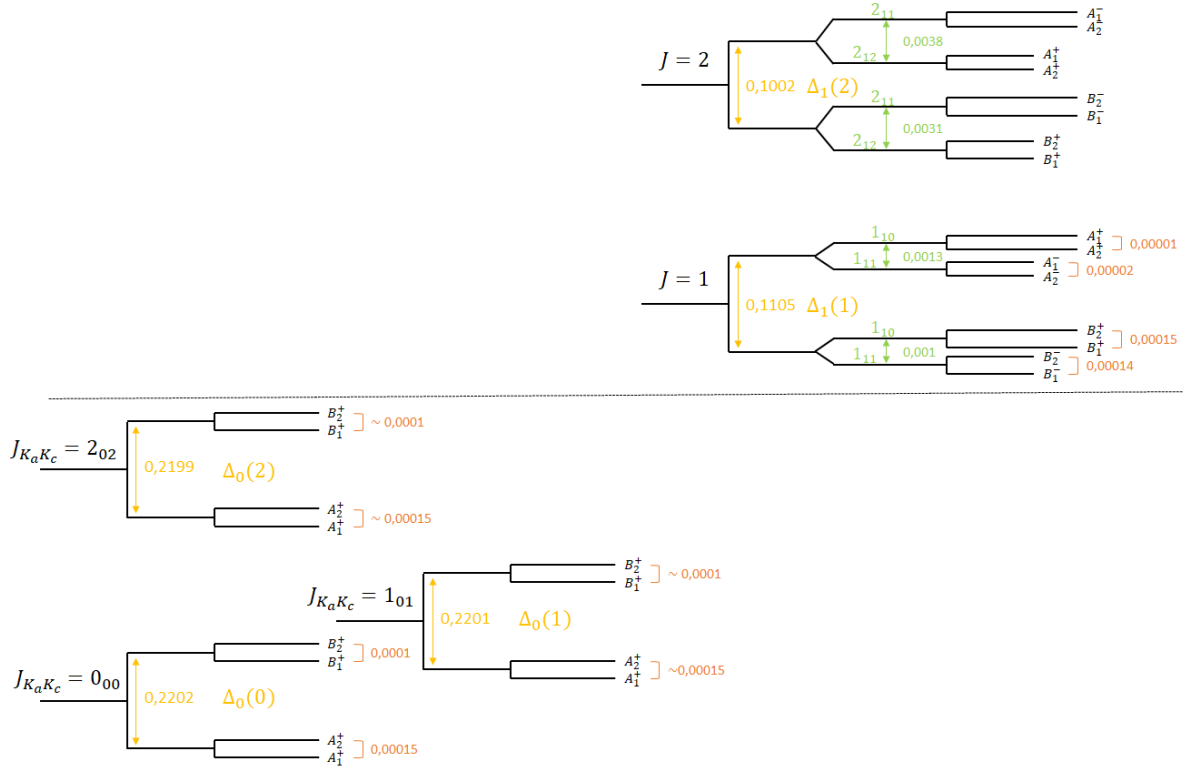


FIGURE 3.6 – Représentation du diagramme des niveaux d'énergie de vibration-rotation-rotation interne de $\text{D}_2\text{O}-\text{N}_2$ dans l'état de vibration fondamentale $\nu=0$. Le "splitting" en jaune représente le splitting dû à la rotation interne de D_2O , celui en orange représente le "splitting" dû à la rotation interne de N_2 et celui en vert le "splitting" dû au fait que $\text{D}_2\text{O}-\text{N}_2$ est une toupie asymétrique. Les valeurs des différents "splittings" sont exprimées en cm^{-1} .

"Splitting" $K_a = 0$	Valeurs calculées [cm^{-1}] [18]	"Splitting" $K_a = 1$	Valeurs calculées [cm^{-1}] [18]
$\Delta_0(0)$	0.2202	/	/
$\Delta_0(1)$	0.2201	$\Delta_1(1)$	0.10065
$\Delta_0(2)$	0.2199	$\Delta_1(2)$	0.1005
$\Delta_0(3)$	0.2196	$\Delta_1(3)$	0.1004
$\Delta_0(4)$	0.2191	$\Delta_1(4)$	0.1005

TABLE 3.4 – Valeurs des "splittings" dûs à la rotation interne de D_2O dans le complexe $\text{D}_2\text{O}-\text{N}_2$ pour l'état de vibration fondamentale $\nu=0$. Ces valeurs sont obtenues à partir des données calculées par Wang et Carrington [18] et reprises dans la Table 3.3.

"Splittings"	Valeurs mesurées [19]	Valeurs calculées [18]
$\Delta_0(0)$		0.220
$\Delta_1(1)$		0.101
$\Delta_0(0) + \Delta_1(1)$	0.327	0.321
$\tilde{\Delta}_0(0)$		0.182
$\tilde{\Delta}_1(1)$		0.069
$\tilde{\Delta}_0(0) + \tilde{\Delta}_1(1)$	0.257	0.251

TABLE 3.5 – Comparaison des "splittings" (cm^{-1}) dûs à la rotation interne de D_2O dans le complexe $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$ mesurés par Zhu *et al.*[19] et calculés par Wang et Carrington [18].

Chapitre 4

Préambule théorique et premiers résultats

Maintenant que nous avons fait l'état des lieux des connaissances existantes concernant le complexe eau-diazote, il est important d'aborder certains points théoriques nécessaires pour mieux comprendre le spectre et les transitions observées. Dans ce chapitre, nous développons la théorie associée à l'intensité d'une transition entre deux niveaux d'énergie ainsi que la théorie sur les règles de sélection des transitions. L'objet d'étude de ce mémoire étant le spectre du complexe $D_2O - N_2$ excité dans le mode de vibration $\nu_3 = 1$, nous analyserons le type de transition possible pour ce mode de vibration ainsi que les paramètres spectroscopiques de la toupie asymétrique.

4.1 Intensité d'une transition

Pour mieux comprendre le spectre mesuré, et plus spécifiquement l'intensité des transitions observées, nous nous sommes penchés sur la théorie associée à l'intensité d'une transition. Notre approche est surtout conceptuelle et ne couvre pas toute la théorie associée à ce domaine mais donne les points principaux qui nous permettront de confronter nos résultats expérimentaux et nos simulations.

Les intensités d'un faisceau d'une radiation électromagnétique avant absorption $I_0(\tilde{\nu})$ et après absorption $I(\tilde{\nu})$ au nombre d'onde $\tilde{\nu}$ sont reliées par la *loi de Beer-Lambert* [33] :

$$I(\tilde{\nu}) = I_0(\tilde{\nu}) \exp(-lC^*\epsilon(\tilde{\nu})) \quad (4.1.1)$$

où l est la longueur du chemin d'absorption, C^* la concentration des molécules dans le gaz et $\epsilon(\tilde{\nu})$ le coefficient d'absorption. Si l'on fait l'hypothèse que les molécules sont en équilibre thermique à la température absolue T , l'intensité d'une transition dipolaire électrique de l'état initial i d'énergie E'' à l'état final f d'énergie E' est donné par l'Equation 4.1.2 [33].

$$I(f \leftarrow i) = \frac{8\pi^3 N_A \tilde{\nu}_{if} g_n \exp(-E''/k_B T) [1 - \exp(-hc\tilde{\nu}_{if}/k_B T)]}{(4\pi\epsilon_0)3hcQ} S(f \leftarrow i) \quad (4.1.2)$$

où N_A est le nombre d'Avogadro, k_B la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière dans le vide, ϵ_0 la permittivité du vide, $\tilde{\nu}_{if} = (E' - E'')/hc$ le nombre d'onde de la transition et Q la fonction de partition donnée par [33] :

$$Q = \sum_w g_w \exp(-E_w/k_B T) \quad (4.1.3)$$

Dans l'Equation 4.1.3, E_w et g_w sont respectivement l'énergie et la dégénérescence de l'état w . La somme s'étend sur tous les états de la molécule. Réécrivons l'Equation 4.1.2 comme ci-dessous :

$$I(f \leftarrow i) = \left(\frac{8\pi^3 N_A}{(4\pi\epsilon_0)3hcQ} \right) \times \tilde{\nu}_{if} \times \left(g_n e^{-\frac{E''}{k_B T}} \right) \times \left(1 - e^{-\frac{hc\tilde{\nu}_{if}}{k_B T}} \right) \times S(f \leftarrow i) \quad (4.1.4)$$

- Le premier terme regroupe les paramètres constants pour un gaz de molécules à la température T . La fonction de partition sera la même pour chaque molécule.
- $\tilde{\nu}_{if}$ est la fréquence de la transition.
- Le troisième terme représente la population du niveau inférieur i avec g_n un facteur de dégénérescence qui ne contient pas la dégénérescence rotationnelle [25].
- Le quatrième terme fait intervenir l'émission stimulée [25].
- Le dernier terme représente la force d'une transition, il contient la somme des probabilités de transition pour les états dégénérés [25, 33] :

$$S(f \leftarrow i) = \sum_{\phi'_{int}, \phi''_{int}} \sum_{A=X,Y,Z} |\langle \phi'_{int} | \mu_A | \phi''_{int} \rangle|^2 \quad (4.1.5)$$

où ϕ'_{int} et ϕ''_{int} sont les fonctions propres de l'Hamiltonien moléculaire associées respectivement aux valeurs propres E' et E'' . La somme sur ces fonctions permet de tenir compte des dégénérescences des états d'énergie E' et E'' . μ_A est la composante de l'opérateur du moment dipolaire électrique le long de l'axe A ($A = X, Y, Z$) ; le système d'axes (X, Y, Z) voit son origine située au centre masse moléculaire (voir Section 2.2.3). Pour des molécules neutres, $\langle \phi'_{int} | \mu_A | \phi''_{int} \rangle$ est indépendant de l'origine du système d'axes utilisé [33]. Nous choisissons donc d'utiliser le système d'axes (ξ, η, ζ) dont l'origine se trouve au centre de masse nucléaire de la molécule. Pour une molécule neutre, on écrit donc la force d'une transition sous la forme :

$$S(f \leftarrow i) = \sum_{\phi'_{int}, \phi''_{int}} \sum_{A=\xi, \eta, \zeta} |\langle \phi'_{int} | \mu_A | \phi''_{int} \rangle|^2 \quad (4.1.6)$$

En considérant le découplage des différents degrés de liberté de la molécule et donc un produit des composantes de la fonction d'onde : $\phi_{int} = \phi_{ns} \phi_{rot} \phi_{vib} \phi_{el} \phi_{es}$, ainsi qu'en négligeant la dépendance du moment de transition électronique sur les coordonnées de spin, les éléments de matrice de la force d'une transition à l'Equation 4.1.6 peuvent s'écrire :

$$\langle \phi'_{ns} | \mu_A | \phi''_{ns} \rangle \langle \phi'_{es} | \mu_A | \phi''_{es} \rangle \langle \phi'_{rot} \phi'_{vib} \phi'_{el} | \mu_A | \phi''_{rot} \phi''_{vib} \phi''_{el} \rangle \quad (4.1.7)$$

En négligeant la contribution à l'énergie moléculaire des spins électroniques et nucléaires, et en considérant l'orthogonalité des fonctions d'onde de spin, on obtient :

$$g_{ns}(2S+1) \langle \phi'_{rot} \phi'_{vib} \phi'_{el} | \mu_A | \phi''_{rot} \phi''_{vib} \phi''_{el} \rangle \quad (4.1.8)$$

En exprimant le moment dipolaire électrique dans le système d'axes fixé à la molécule (x, y, z) à l'aide de la matrice des cosinus directeurs, les termes rotationnels et vibroniques

peuvent être séparés [39]. En négligeant l'anharmonicité électrique et en ne considérant que les intensités des transitions entre un même état électrique et entre les états vibrationnels excités $\nu_3 = 1$ et fondamental $\nu = 0$, le terme vibronique des éléments de matrice peut être considéré comme constant [33, 39].

Finalement, en considérant une toupie symétrique, on obtient [33, 36] :

$$S(f \leftarrow i) = \text{Constante} \times g_{ns}(2S+1)(2J''+1)(2J'+1) \begin{pmatrix} J'' & 1 & J' \\ k'' & 0 & -k' \end{pmatrix}^2 \quad (4.1.9)$$

avec g_{ns} le poids statistique de spin nucléaire, $(2S+1)$ la dégénérescence du spin électronique total. Les derniers facteurs permettent de tenir compte de la dégénérescence rotationnelle des états d'énergie et sont appelés *facteur de Höln-London*. Certaines valeurs pour ce facteur sont données dans le livre de Zare [40] en fonction de ΔJ . Le terme matriciel représente le symbole de *Wigner 3-j* [33, 40]. Le lecteur intéressé par le développement de ce résultat est invité à se rendre aux références [33], [39] et [40].

Sachant que sur le spectre, on observera des intensités relatives, on ne considérera pas les termes constants de l'expression et on utilisera donc l'Equation 4.1.10 dans nos simulations des intensités.

$$I_{rel}(f \leftarrow i) = \tilde{\nu}_{if} \times \left(g_n e^{-\frac{E''}{k_B T}} \right) \times \left(1 - e^{-\frac{hc\tilde{\nu}_{if}}{k_B T}} \right) \times g_{ns}(2J''+1)(2J'+1) \begin{pmatrix} J'' & 1 & J' \\ k'' & 0 & -k' \end{pmatrix}^2 \quad (4.1.10)$$

4.2 Règles de sélection

Avant d'aborder la théorie propre aux règles de sélection, il est nécessaire d'introduire la *règle d'intégrale nulle* ("vanishing integral rule"). Définissons $\hat{H}^0$ l'Hamiltonien moléculaire, $\hat{H}'$ (qui, par exemple, représente l'Hamiltonien de l'application d'une perturbation extérieure au système comme un champ électrique ou magnétique ou une radiation électromagnétique), Ψ_m^0 et Ψ_n^0 des fonctions propres normalisées de $\hat{H}^0$ avec comme valeurs propres E_m^0 et E_n^0 respectivement. $\hat{H}^0$ donnera la représentation totalement symétrique $\Gamma^{(s)}$ de $\mathbf{G}_{MS}$ de la molécule, et Ψ_m^0 , Ψ_n^0 , $\hat{H}'$ génèrent respectivement les représentations Γ_m , Γ_n et Γ' de $\mathbf{G}_{MS}$ [33]. L'ensemble complet des fonctions propres de $\hat{H}^0$ forme une base qui permet de déterminer les fonctions propres et les valeurs propres de $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'$. On définit H_{mn} , un élément de la *matrice Hamiltonienne* $\hat{\mathbf{H}}$ dans cet ensemble par l'Equation 4.2.1 [33] :

$$H_{mn} = \delta_{mn} E_n^0 + H'_{mn} \quad (4.2.1)$$

où

$$H'_{mn} = \int \Psi_m^{0*} \hat{H}' \Psi_n^0 d\tau_S \quad (4.2.2)$$

et $d\tau_S$ l'élément de volume dans l'espace des coordonnées $X_1, Y_1, Z_1, \dots$ des particules de la molécule.

La "vanishing integral rule" nous dit que l'élément de matrice H'_{mn} sera nul si le produit des représentations $\Gamma_m^* \otimes \Gamma' \otimes \Gamma_n = \Gamma'_{mn}$ (Γ_m^* est la représentation de Ψ_m^{0*}) ne contient pas la représentation totalement symétrique $\Gamma^{(s)}$, donc :

$$H'_{mn} = \int \Psi_m^{0*} \hat{H}' \Psi_n^0 d\tau_S = 0 \quad (4.2.3)$$

si

$$\Gamma_m^* \otimes \Gamma' \otimes \Gamma_n \not\supset \Gamma^{(s)} \quad (4.2.4)$$

En utilisant cette loi, les règles de sélection pour une molécule peuvent être trouvées. Pour une molécule dans un espace libre, sans champ appliqué, la "vanishing integral rule" nous permet de trouver la règle de sélection pour une transition dipolaire électrique [33]. En effet, pour qu'une transition dipolaire électrique soit permise, il faut que :

$$\langle \phi'_{int} | \mu_A | \phi''_{int} \rangle \neq 0 \quad (4.2.5)$$

c'est-à-dire, par la "vanishing integral rule" :

$$\Gamma''_{int} \otimes \Gamma'_{int} \supset \Gamma^* \quad \text{dans le groupe MS}, \quad (4.2.6)$$

avec Γ''_{int} et Γ'_{int} les symétries de ϕ''_{int} et ϕ'_{int} , et Γ^* la représentation du moment dipolaire électrique. Celle-ci correspond à la représentation qui contient +1 pour toutes les opérations de permutation et -1 pour toutes les opérations de permutation-inversion dans le groupe MS. Pour le complexe $D_2O - N_2$, $\mathbf{G}_{MS} = \mathbf{G}_8$, la représentation Γ^* correspond donc à A_1^- (voir Table 2.1). L'Equation 4.2.6 peut être traduite comme une condition sur la parité de la fonction d'onde ϕ_{int} :

$$+ \leftrightarrow -, \quad + \leftrightarrow +, \quad - \leftrightarrow - \quad (4.2.7)$$

ce qui signifie que les transitions entre un niveau + et un niveau - sont autorisées mais pas les transitions entre deux niveaux + ou deux niveaux -. L'Equation 4.2.6 impose les conditions suivantes sur le moment angulaire total J [33] :

$$\Delta J = 0, \pm 1, \quad (\text{avec } J' + J'' \geq 1) \quad (4.2.8)$$

Pour une toupie asymétrique, les transitions rotationnelles doivent satisfaire les règles de sélection suivantes pour K_a et K_c [33] :

<u>Transition de type a</u>	<u>Transition de type b</u>	<u>Transition de type c</u>
$\Delta K_a = \text{pair}$	$\Delta K_a = \text{impair}$	$\Delta K_a = \text{impair}$
$\Delta K_c = \text{impair}$	$\Delta K_c = \text{impair}$	$\Delta K_c = \text{pair}$

Par exemple, pour une toupie asymétrique, si ΔK est pair ($K = K_a$ ou K_c), les transitions rotationnelles autorisées satisfont $\Delta K = 0, (\pm 2, \pm 4, \dots)$, et si ΔK est impair, elles satisfont $\Delta K = \pm 1(\pm 3, \pm 5, \dots)$. Les transitions entre parenthèses sont beaucoup plus faibles que les autres [41]. Notons encore que les transitions $\Delta J = 0$ sont *interdites* si $K = 0 \leftarrow 0$ [33]. En considérant que le moment dipolaire est indépendant des coordonnées de spin nucléaire et électronique et l'approximation d'une fonction d'onde complètement séparable ($\Gamma_{el} \otimes \Gamma_{es} \otimes \Gamma_{vib} \otimes \Gamma_{rot} \otimes \Gamma_{tun} \otimes \Gamma_{ns} \supset \Gamma_{int}$), on obtient également que $\Delta I = 0$ et $\Delta S = 0$ [33], où I est le spin nucléaire total et S le spin électronique total.

Finalement, les règles de sélection pour les transitions rovibroniques et de rotation interne sont obtenues par [33] :

$$\Gamma'_{trve} \otimes \Gamma''_{trve} \supset \Gamma^*, \quad (4.2.9)$$

où $\Gamma_{trve} = \Gamma_{tun} \otimes \Gamma_{rot} \otimes \Gamma_{vib} \otimes \Gamma_{el}$. Pour des transitions entre un même état électronique, l'Equation 4.2.9 peut être écrite comme [31, 33] :

$$\Gamma'_{trv} \otimes \Gamma''_{trv} \supset \Gamma^*, \quad (4.2.10)$$

où $\Gamma_{trv} = \Gamma_{tun} \otimes \Gamma_{rot} \otimes \Gamma_{vib}$.

4.3 Type de transition

Avant de commencer à analyser le spectre de $D_2O - N_2$ et dans le but d'avoir une meilleure compréhension de celui-ci, nous voulons connaître le type des transitions que nous allons observer. Considérons que la projection induite par le mode de vibration $\nu_3 = 1$ de la molécule D_2O est dirigée comme sur la Figure 4.1. En observant cette figure, on s'aperçoit que cette projection fait un angle de $\sim 27^\circ$ avec l'axe a et $\sim 63^\circ$ avec l'axe b , ce qui est l'inverse du mode de vibration $\nu_2 = 1$, illustré sur la Figure 3.3. Nous nous attendons donc à observer de fortes transitions de type a , et peut-être de plus faibles transitions de type b . En utilisant les règles de sélection, les conditions sur les transitions de type a sont connues : $\Delta K_a = 0, (\pm 2, \pm 4, \dots)$; $\Delta K_c = \pm 1, (\pm 3, \pm 5, \dots)$ et $\Delta J = 0, \pm 1$ (sauf pour $\Delta K_a = 0 \leftarrow 0 : \Delta J = \pm 1$).

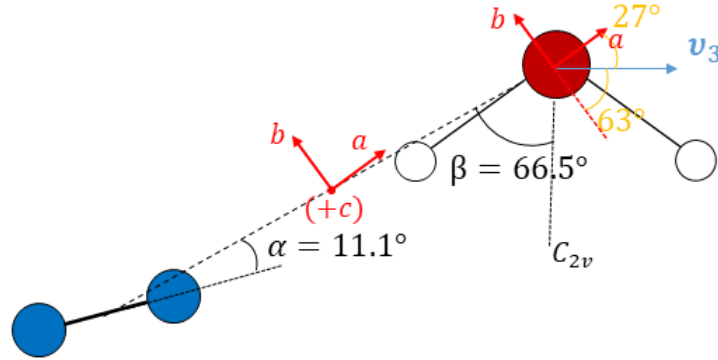


FIGURE 4.1 – Représentation du complexe $D_2O - N_2$ et de la projection de son moment induit par le mode de vibration ν_3 de la molécule D_2O sur l'axe C_{2v} de cette molécule. L'angle de projection de ce moment avec l'axe a est de $\sim 27^\circ$ ($\sim 63^\circ$ avec l'axe b).

Connaissant les règles de sélection et les représentations irréductibles des fonctions d'onde du complexe $D_2O - N_2$, on est capable de connaître les transitions autorisées entre les états d'énergie rovibronique et de rotation interne du complexe. En effet, en utilisant l'Equation 4.2.9 et les Tables 2.3 et 2.4, on obtient pour des transitions de type a :

$\Gamma''_{trve} (K_a/K_c)$	$\Gamma'_{trve} (K_a/K_c)$	$\Gamma''_{trve} \otimes \Gamma'_{trve} \supset \Gamma^* = A_1^-$	$\Delta K_a, \Delta K_c$
$A_1^+ (p/p \text{ ou } i/p)$	$A_1^- (i/p \text{ ou } i/i)$	$A_1^+ \otimes A_1^- = A_1^-$	$\Delta K_a = 0, \Delta K_c = \pm 1$ d'où $K_a = p \leftarrow p, i \leftarrow i$ $K_c = i \leftarrow p, p \leftarrow i$
$A_2^+ (p/p \text{ ou } i/p)$	$A_2^- (i/p \text{ ou } i/i)$	$A_2^+ \otimes A_2^- = A_1^-$	
$B_1^+ (p/p \text{ ou } i/p)$	$B_1^- (i/p \text{ ou } i/i)$	$B_1^+ \otimes B_1^- = A_1^-$	
$B_2^+ (p/p \text{ ou } i/p)$	$B_2^- (i/p \text{ ou } i/i)$	$B_2^+ \otimes B_2^- = A_1^-$	
$A_1^- (i/p \text{ ou } i/i)$	$A_1^+ (p/p \text{ ou } i/p)$	$A_1^- \otimes A_1^+ = A_1^-$	
$A_2^- (i/p \text{ ou } i/i)$	$A_2^+ (p/p \text{ ou } i/p)$	$A_2^- \otimes A_2^+ = A_1^-$	
$B_1^- (i/p \text{ ou } i/i)$	$B_1^+ (p/p \text{ ou } i/p)$	$B_1^- \otimes B_1^+ = A_1^-$	
$B_2^- (i/p \text{ ou } i/i)$	$B_2^+ (p/p \text{ ou } i/p)$	$B_2^- \otimes B_2^+ = A_1^-$	

TABLE 4.1 – Règles de sélection pour les transitions de type a autorisées entre les niveaux d'énergie rovibronique et de rotation interne de l'excitation $\nu_3 = 1$ du complexe $D_2O - N_2$ ($B_1^+ \leftarrow A_1^+$). Les minuscules p et i signifient respectivement pair et impair.

4.4 Toupie asymétrique

Nous savons que le complexe $D_2O - N_2$ est une toupie asymétrique [16, 18, 19]. Il est possible de connaître le paramètre d'asymétrie (aussi appelé paramètre d'asymétrie de Ray) [36] de cette toupie grâce à l'Equation 4.4.1.

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (4.4.1)$$

En remplaçant les valeurs des constantes rotationnelles par celles obtenues par Zhu *et al.*, reprises dans la Table 3.2 pour le complexe $D_2O - N_2$ dans l'état vibrationnel fondamental pour les états A , on obtient : $\kappa = -0.9998$. En utilisant les valeurs des constantes rotationnelles du niveau fondamental vibrationnel pour les états B de la Table 3.2, ainsi que celles pour les états excités $\nu_2 = 1$, la valeur de κ obtenue vaut aussi -0.9998 . Cela démontre bien que le complexe $D_2O - N_2$ est une toupie asymétrique presque prolate ($\kappa = -1$).

Connaissant la valeur de ces constantes rotationnelles, on est aussi capable de calculer les niveaux d'énergie du complexe en fonction de κ . Effectivement, l'expression de l'Hamiltonien rotationnel pour un rotateur rigide asymétrique est donné par l'Equation 4.4.2.

$$\hat{H}_{rot} = \hbar^{-2}(A\hat{J}_a^2 + B\hat{J}_b^2 + C\hat{J}_c^2) \quad (4.4.2)$$

Dans le livre de Krotto [36], une méthode numérique permettant de diagonaliser cet Hamiltonien afin d'obtenir les niveaux d'énergie d'une toupie asymétrique en fonction de κ est expliquée. Nous avons implémenté cette méthode sur MATLAB [42] (voir Annexe C.1). Les niveaux d'énergie obtenus sont illustrés à la Figure 4.2.

Une des questions que l'on peut se poser avant l'analyse du spectre est de savoir si la résolution spectrale permettra d'observer la division des transitions rotationnelles pour $K_a > 0$ (toupie asymétrique presque prolate) due au "splitting" de la toupie asymétrique. Wang et Carrington [18] ont calculé les niveaux d'énergie du complexe dans l'état vibrationnel fondamental, et donc indirectement le "splitting" de la toupie asymétrique dans ce mode comme illustré en vert sur la Figure 3.6. Nous avons fait de même en implémentant une simulation utilisant les valeurs des constantes rotationnelles de Zhu *et al.* [19] dans l'état fondamental vibrationnel et dans le mode vibrationnel excité $\nu_2 = 1$ pour les états A et B avec $K_a = 1$. Cette simulation est reprise en Annexe C.1.6 et les résultats obtenus

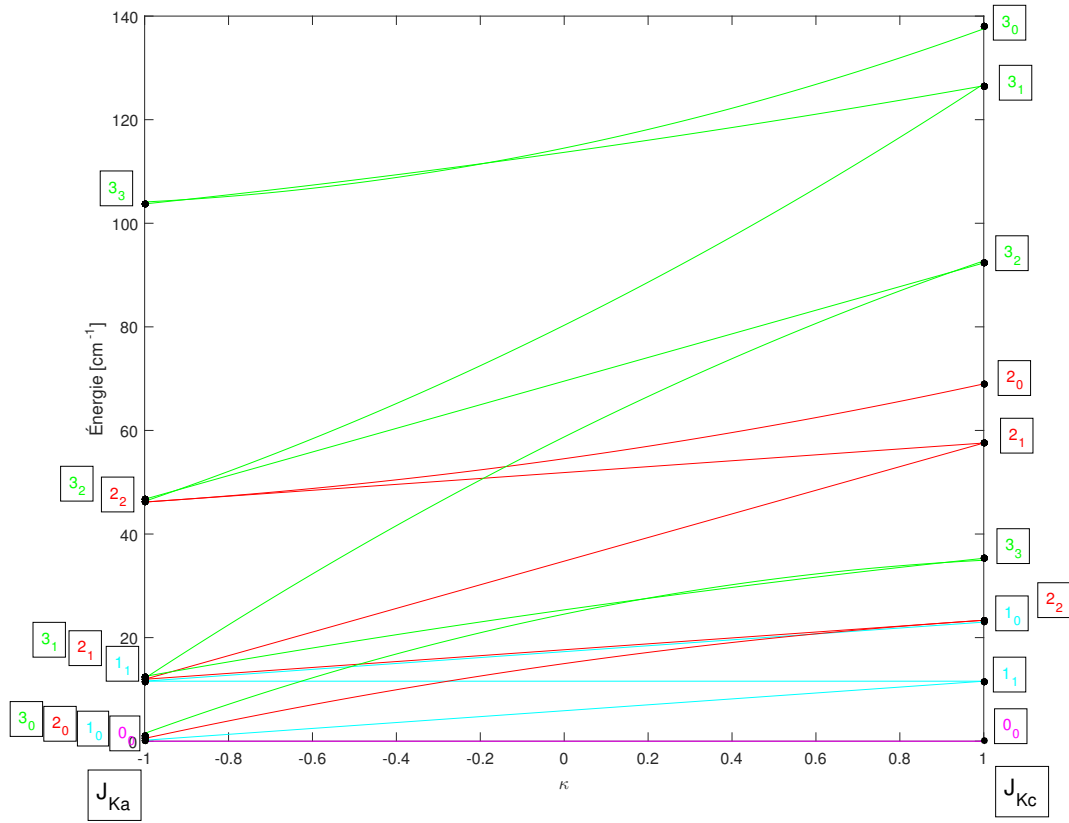


FIGURE 4.2 – Représentation des niveaux d'énergie de la toupie asymétrique $D_2O - N_2$ dans le mode vibrationnel fondamental $\nu = 0$ pour les états A en fonction de κ .

sont comparés avec ceux de Wang et Carrington [18] et sont montrés dans les Tables B.1 et B.2 en Annexe B.

Pour une transition de type a , on peut voir sur la Figure 4.3 que la différence entre les deux composantes d'une transition due au "splitting" asymétrique est égale à la différence des "splittings". En effet, pour la transition $R_1^B(1)$ illustrée sur la figure, on voit que la différence entre les composantes : $J_{K_a K_c} = 1_{10} \leftarrow 2_{11}$ et $J_{K_a K_c} = 1_{11} \leftarrow 2_{12}$ est égale à la différence des "splittings" : $\tilde{\sigma}_1^B(2) - \sigma_1^B(1)$. Sur le spectre, on ne verra la séparation des deux composantes de la transition que si cette différence de "splitting" est supérieure à la résolution spectrale. Nous calculons donc les valeurs absolues des différences des "splittings" associés aux transitions permises pour le type a (voir Annexe C.1.6). Celles-ci sont reprises dans la Table 4.2 pour $J = 1, 2, \dots, 7$.

La largeur à mi-hauteur (LMH) des raies spectrales sur le spectre a été mesurée et vaut : $LMH \approx 0.0045 \text{ cm}^{-1}$ (voir Section 5.1). En regardant les résultats obtenus dans la Table B.1, on voit que si on observe des transitions $K_a = 1 \leftarrow 1$ sur notre spectre, on devrait observer un "splitting" des raies en deux composantes aux alentours des transitions $R_1^A(3), R_1^B(3), P_1^A(4), P_1^B(5)$. En effet, la valeur absolue des différences des "splittings" asymétriques pour ces transitions est supérieure à la résolution spectrale de l'expérience. Il faut toutefois émettre des réserves quant à ce résultat parce que nous observons sur notre spectre le mode de vibration $\nu_3 = 1$ du complexe $D_2O - N_2$ et non le mode de vibration $\nu_2 = 1$, dont nous avons utilisé les constantes rotationnelles pour calculer les "splittings" asymétriques.

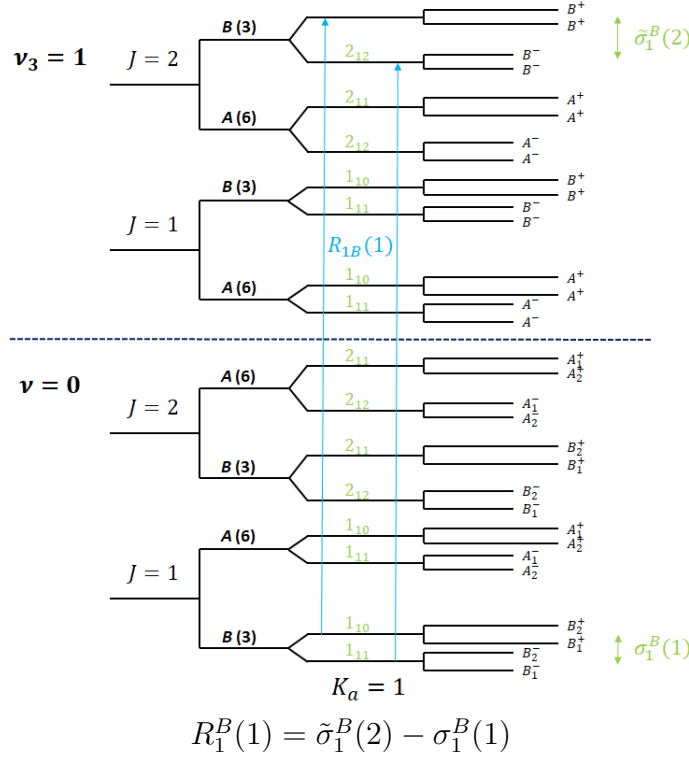


FIGURE 4.3 – Représentation du diagramme des niveaux d'énergie de vibration-rotation-interne de $D_2O - N_2$ dans le mode de vibration fondamental $\nu = 0$ et en considérant les constantes de rotation de l'état vibrationnel $\nu_2 = 1$ et la représentation irréductible associée au mode de vibration excité $\nu_3 = 1$, pour $K_a = 1$. Les flèches en bleu représentent une transition $R_1^B(1)$ et le "splitting" en vert le "splitting" de la toupie asymétrique.

Transitions $R_1^A(J)$	$R_1^A(1)$	$R_1^A(2)$	$R_1^A(3)$	$R_1^A(4)$	$R_1^A(5)$	$R_1^A(6)$
$ \tilde{\sigma}_1^A(J+1) - \sigma_1^A(J) $	0.0027	0.0042	0.0056	0.0075	0.088	0.0104
Transitions $R_1^B(J)$	$R_1^B(1)$	$R_1^B(2)$	$R_1^B(3)$	$R_1^B(4)$	$R_1^B(5)$	$R_1^B(6)$
$ \tilde{\sigma}_1^A(J+1) - \sigma_1^A(J) $	0.0023	0.0035	0.0047	0.006	0.0073	0.088
Transitions $P_1^A(J)$	$P_1^A(2)$	$P_1^A(3)$	$P_1^A(4)$	$P_1^A(5)$	$P_1^A(6)$	$P_1^A(7)$
$ \tilde{\sigma}_1^A(J-1) - \sigma_1^A(J) $	0.0025	0.0037	0.0048	0.0059	0.0069	0.0078
Transitions $P_1^B(J)$	$P_1^B(2)$	$P_1^B(3)$	$P_1^B(4)$	$P_1^B(5)$	$P_1^B(6)$	$P_1^B(7)$
$ \tilde{\sigma}_1^A(J-1) - \sigma_1^A(J) $	0.0020	0.0030	0.0038	0.0047	0.0055	0.0062

TABLE 4.2 – Valeurs absolues en cm^{-1} des différences entre les "splittings" dûs à la toupie asymétrique $D_2O - N_2$ pour les différentes transitions entre les états A et B .

Comme nous savons que le complexe $D_2O - N_2$ est une toupie asymétrique à la limite d'être une toupie symétrique prolate, nous savons qu'en utilisant la convention I_R , les termes non-diagonaux de l'Hamiltonien du rotateur rigide seront très petits. Nous allons donc faire le choix de négliger ceux-ci afin d'approximer l'énergie d'un niveau du complexe comme l'énergie d'un niveau d'une toupie symétrique prolate, donnée par l'équation ci-dessous [33, 36] (sans tenir compte des distortions centrifuges) :

$$E = \bar{B}J(J+1) + (A - \bar{B})k_a^2 \quad (4.4.3)$$

où $\bar{B} = \frac{B+C}{2}$. À cette équation, il faut bien sûr ajouter l'origine de bande, que nous définissons comme ν_0 . Les valeurs des niveaux d'énergie de notre complexe sont donc données par l'Equation 4.4.4.

$$E = \nu_0 + \bar{B}J(J+1) + (A - \bar{B})k_a^2 \quad (4.4.4)$$

Chapitre 5

Analyse du spectre et attribution

5.1 Analyse du spectre

Le spectre illustré à la Figure 5.1 représente le spectre du mélange des molécules D_2O , N_2 et He obtenu avec le montage expérimental décrit à la Figure 1.8 pour une pression initiale $P_0 = 160 \text{ psi} = 11.0316 \text{ bar}$ et une pression résiduelle dans la chambre sous vide $P_b = 10^{-4} \text{ Torr} = 1.33 \cdot 10^{-7} \text{ bar}$. Ce spectre a déjà été calibré avec le spectre connu de l'eau D_2O .

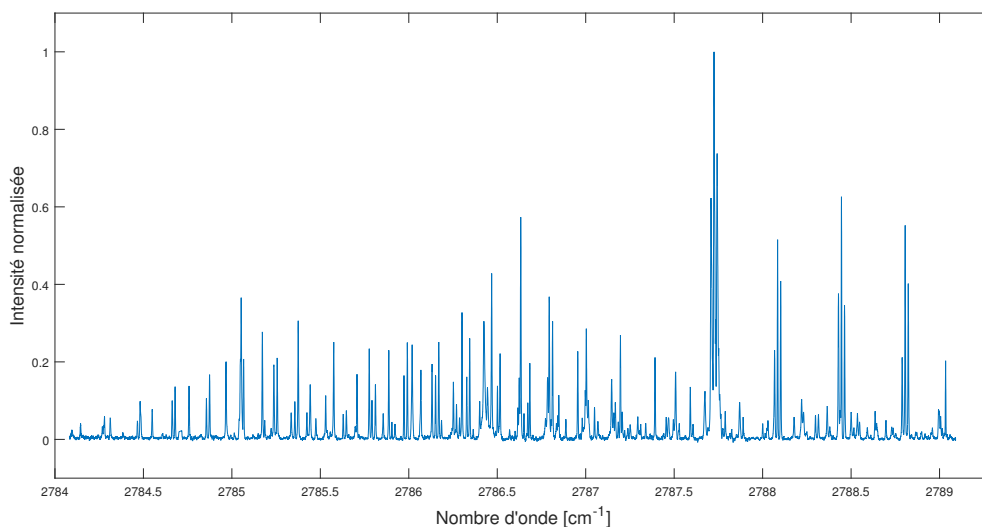


FIGURE 5.1 – Spectre de D_2O , N_2 et He obtenu à l'Université de Calgary avec le montage expérimental décrit à la Figure 1.8.

Pour commencer notre analyse, nous avons comparé ce spectre avec le spectre de l'hélium mélangé à de l'eau (D_2O). Cela nous permet d'attribuer les raies correspondant à ce mélange que nous ne voulons pas prendre en compte dans notre analyse. La Figure 5.2 illustre la comparaison des deux spectres avec les différentes raies du spectre de $D_2O - N_2$ attribuées au mélange de D_2O et He.

Nous avons supprimé ces raies afin d'obtenir le spectre uniquement dû à la présence concomitante de D_2O et N_2 et de l'étudier. Ce spectre est montré sur la Figure 5.3.

Il est maintenant possible d'essayer d'attribuer les pics sur le spectre à des transitions rovibrationnelles du complexe $D_2O - N_2$. Avant cela, déterminons la résolution spectrale

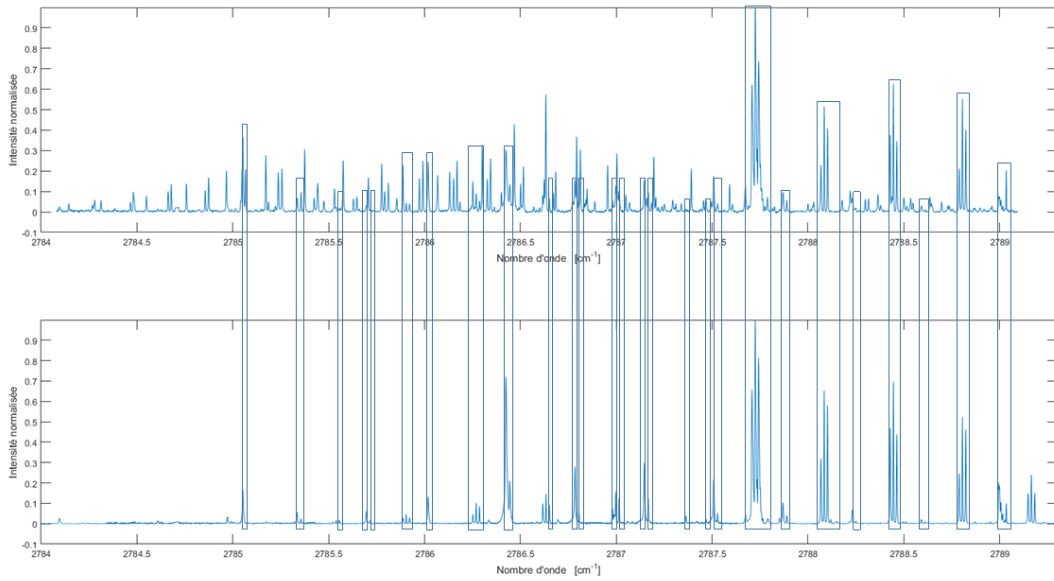


FIGURE 5.2 – Comparaison du spectre du mélange de D_2O , N_2 et He avec le spectre du mélange de D_2O et He. Ces deux spectres ont été obtenus à l'Université de Calgary avec le montage expérimental décrit à la Figure 1.8.

en mesurant la largeur à mi-hauteur de plusieurs raies. La largeur à mi-hauteur (LMH) ainsi évaluée est de l'ordre de : $LMH \approx 0.0045 \text{ cm}^{-1}$. Il est important de préciser que la température du jet supersonique étant de l'ordre de 2 K, nous nous attendons à observer des transitions entre les niveaux d'énergie pour des valeurs de K_a égales à 0. Par contre, comme expliqué dans la Section 1.2, l'équilibre entre les différents degrés de libertés internes des molécules dans un jet supersonique n'est jamais totalement atteint. Les états $K_a = 1$ du complexe sont possiblement peuplés à cause de ce non-équilibre des températures (nous avons vu dans la Table 3.3 que les états d'énergie $K_a = 1$ étaient plus élevés de 10 cm^{-1} que ceux pour lesquels $K_a = 0$).

Finalement, la Figure 5.4 rappelle ce que nous savons et ne savons pas sur les états propres du complexe $D_2O - N_2$ dans l'état fondamental de vibration et dans le mode excité de vibration $\nu_3 = 1$. Seulement quelques niveaux d'énergie de $D_2O - N_2$ sont représentés mais les valeurs des "splittings" et celles des niveaux d'énergie ne sont pas données sur cette figure et ne sont pas non plus à l'échelle, la figure nous sert actuellement juste à titre d'illustration.

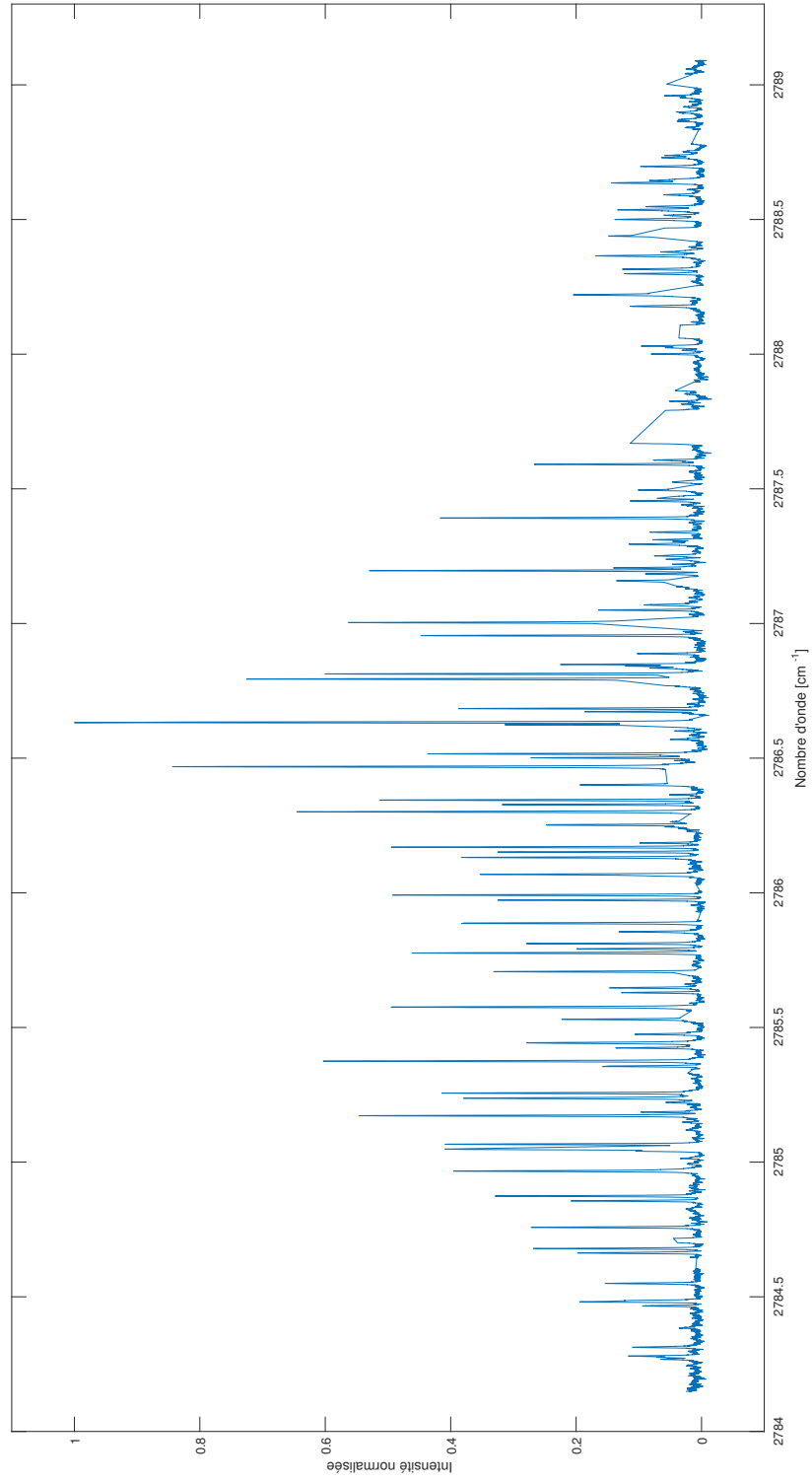


FIGURE 5.3 – Spectre du complexe $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$. Les raies "coupées" sont dûes au monomère D_2O ou au dimère $(\text{D}_2\text{O})_2$.

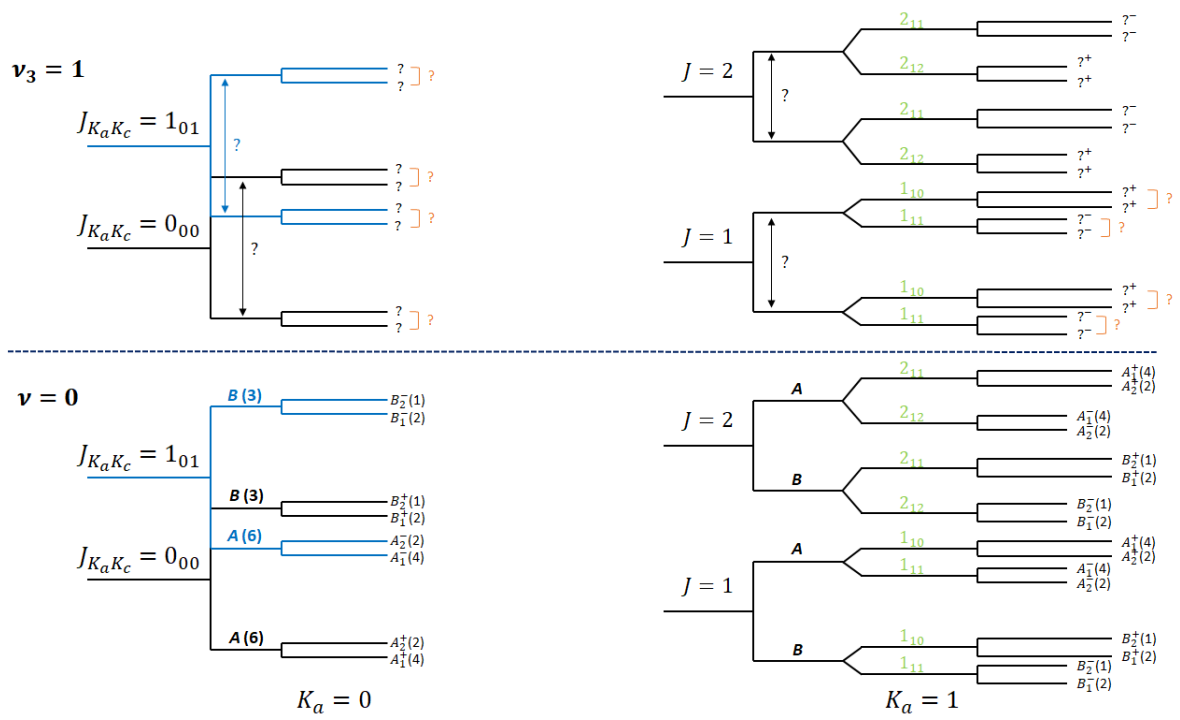


FIGURE 5.4 – Représentation du diagramme des niveaux d'énergie de vibration-rotation interne de $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$ dans l'état fondamental de vibration $\nu = 0$ et dans le mode de vibration excité $\nu_3 = 1$.

5.2 Attribution

Pour débiter notre analyse, nous avons commencé par chercher des suites de raies sur le spectre dont l'écart entre chaque raie est constant. En effet, comme nous nous attendons à observer des transitions de type a , pour des valeurs de $K_a = 0, 1$, nous savons que les transitions permises seront $\Delta K_a = 0$. En reprenant l'Equation 4.4.4, on voit donc que cet écart dépendra uniquement des valeurs des constantes rotationnelles $\bar{B}$ de l'état inférieur ($\bar{B}''$) et de l'état excité ($\bar{B}'$), comme démontré par les équations ci-dessous pour des transitions $P(\Delta J = -1)$ et $R(\Delta J = 1)$ avec $K_a = 1 \leftarrow 1$ et $K_a = 0 \leftarrow 0$.

$K_a = 0 \leftarrow 0$	$K_a = 1 \leftarrow 1$
$R_0(1) - R_0(0) = 4\bar{B}' - 2\bar{B}''$	$R_1(2) - R_1(1) = 6\bar{B}' - 4\bar{B}''$
$= 2\bar{B}' + 2(\bar{B}' - \bar{B}'')$	$= 2\bar{B}' + 4(\bar{B}' - \bar{B}'')$
$R_0(2) - R_0(1) = 6\bar{B}' - 4\bar{B}''$	$R_1(3) - R_1(2) = 8\bar{B}' - 6\bar{B}''$
$= 2\bar{B}' + 4(\bar{B}' - \bar{B}'')$	$= 2\bar{B}' + 6(\bar{B}' - \bar{B}'')$
$R_0(3) - R_0(2) = 8\bar{B}' - 6\bar{B}''$	$\vdots$
$= 2\bar{B}' + 6(\bar{B}' - \bar{B}'')$	$P_1(3) - P_1(2) = 4\bar{B}' - 6\bar{B}''$
$\vdots$	$= 4(\bar{B}' - \bar{B}'')\bar{B} - 2\bar{B}''$
$P_0(2) - P_0(1) = 2\bar{B}' - 4\bar{B}''$	$P_1(4) - P_1(3) = 6\bar{B}' - 8\bar{B}''$
$= 2(\bar{B}' - \bar{B}'') - 2\bar{B}''$	$= 6(\bar{B}' - \bar{B}'')\bar{B} - 2\bar{B}''$
$P_0(3) - P_0(2) = 4\bar{B}' - 6\bar{B}''$	$P_1(5) - P_1(4) = 8\bar{B}' - 10\bar{B}''$
$= 4(\bar{B}' - \bar{B}'') - 2\bar{B}''$	$= 8(\bar{B}' - \bar{B}'')\bar{B} - 2\bar{B}''$
$\vdots$	$\vdots$

Les valeurs des constantes rotationnelles $\bar{B}'$ et $\bar{B}''$ étant très proches (voir les valeurs de B et C dans la Table 3.2, $\bar{B} = \frac{B+C}{2}$), les écarts entre les différentes raies seront pratiquement constants.

Après plusieurs tentatives, nous sommes arrivés à trouver quatre suites de raies sur le spectre qui sont illustrées sur la Figure 5.5. Maintenant que nous avons trouvé ces progressions de raies, nous allons analyser les différentes attributions possibles pour celles-ci. Deux scénarios qui expliqueraient les transitions observées sur le spectre ont été envisagés et sont expliqués ci-après.

5.2.1 Scénario 1

Première attribution

Dans ce scénario, nous nous sommes premièrement intéressés aux deux suites de transitions oranges et rouges sur la Figure 5.5. En regardant le spectre mesuré par Zhu *et al.* à la Figure 3.4 (b), qui représente des transitions de type a , on voit que l'on retrouve la même progression de doublets. Zhu *et al.* ont attribué ces doublets à deux composantes des transitions $K_a = 0 \leftarrow 0$, celles résultantes de la rotation interne de la molécule D_2O dans le complexe : les composantes A et B . Nous sommes donc aussi tentés d'attribuer ces raies à ces transitions. De plus, Zhu *et al.* n'ayant pas observé les composantes dûes au

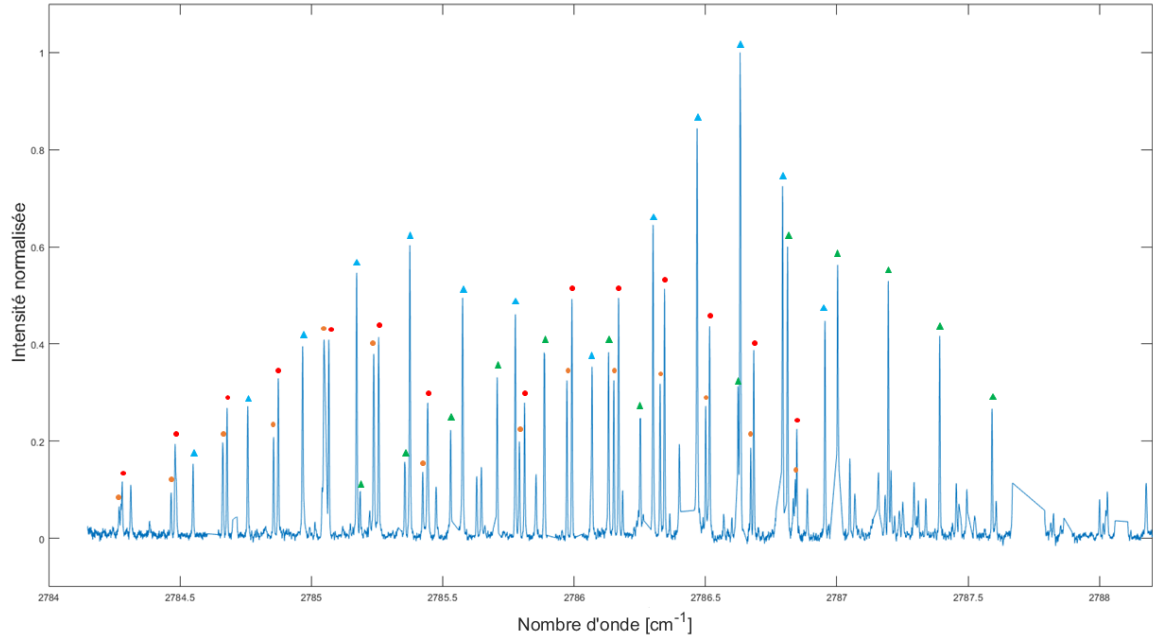


FIGURE 5.5 – Spectre du complexe $D_2O - N_2$ avec quatre progressions de transitions. Chacune de ces progressions est marquée par un symbole.

"splitting" de N_2 à cause de la résolution spectrale limitée de l'expérience, nous ne nous attendons pas non plus à observer celles-ci. Afin de confirmer ou d'infirmer notre hypothèse d'attribution, nous commençons par nous poser la question du sens des intensités des transitions en utilisant les règles de sélection et les poids statistiques des états de départ. Les règles de sélection nous disent que les seules transitions possibles sont :

$$A_1^+ \leftrightarrow A_1^-, \quad A_2^+ \leftrightarrow A_2^-, \quad B_1^+ \leftrightarrow B_1^-, \quad B_2^+ \leftrightarrow B_2^- \quad (5.2.1)$$

Si la résolution spectrale de l'expérience ne permet pas d'observer les composantes liées à la rotation interne de N_2 , on est incapable de distinguer les transitions entre les niveaux A_1/A_2 et B_1/B_2 sur le spectre. Il est donc raisonnable de considérer les composantes A et B de manière distincte, comme deux molécules différentes, étant donné qu'aucune transition énergétique n'est permise entre celles-ci. Dès lors, deux possibilités s'offrent à nous concernant le diagramme d'énergie de la sous-bande $K_a = 0 \leftarrow 0$ et sont illustrées à la Figure 5.6.

Sur cette figure, les poids statistiques des niveaux A et B sont représentés. Pour le moment, on est incapable de savoir quelle est la bonne configuration des niveaux d'énergie du complexe pour $K_a = 0$. On va donc s'intéresser à la cohérence des intensités de notre hypothèse d'attribution. Pour les mêmes transitions ($R(0), R(1), \dots, P(1), P(2), \dots$), le facteur qui va jouer un rôle au niveau de l'intensité des transitions dans l'Equation 4.1.10 pour ces deux composantes sera le poids statistique de spin nucléaire. Pour les niveaux A , celui-ci est égal à 6, et pour les niveaux B , à 3. On doit donc obtenir un rapport entre les niveaux B et A de $1/2$ pour des transitions correspondantes. Intuitivement, en regardant les suites des raies rouges et oranges, ainsi que leur rapport, on aimerait grouper ensemble les raies situées côte-à-côte, comme représenté sur la Figure 5.7.

Afin de s'assurer que ces composantes correspondent aux mêmes transitions et que l'on ne s'est pas trompé dans l'attribution d'une raie ou dans une valeur de J , on calcule

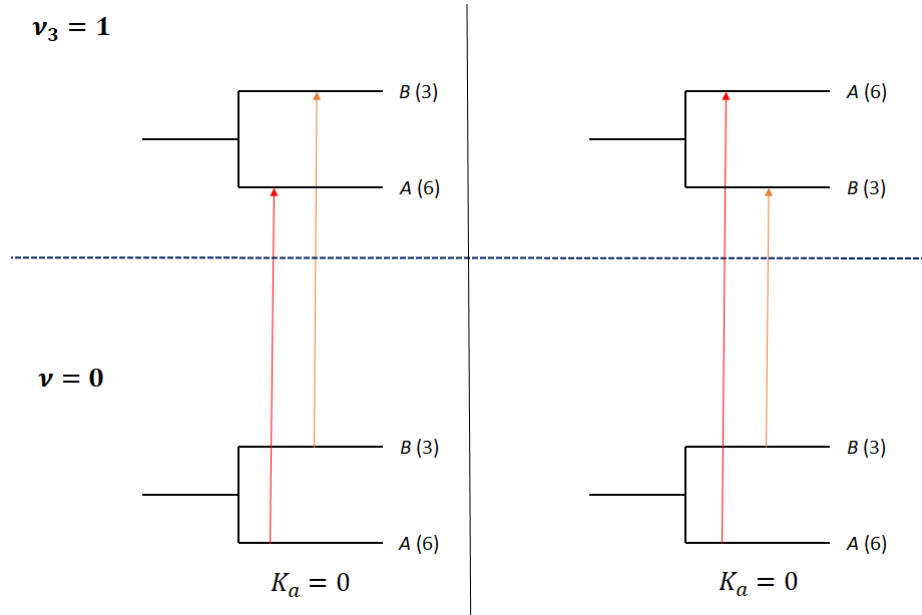


FIGURE 5.6 – Représentation du diagramme des niveaux d'énergie de vibration-rotation interne de $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$ dans les états de vibration fondamental $\nu = 0$ et excité $\nu_3 = 1$ pour $K_a = 0$. Les flèches représentent des transitions permises entre les niveaux. Sur l'image de gauche, les niveaux d'énergie A et B sont dans le même ordre pour les deux états de vibration, par contre sur l'image de droite, ils sont inversés pour le mode de vibration $\nu_3 = 1$.

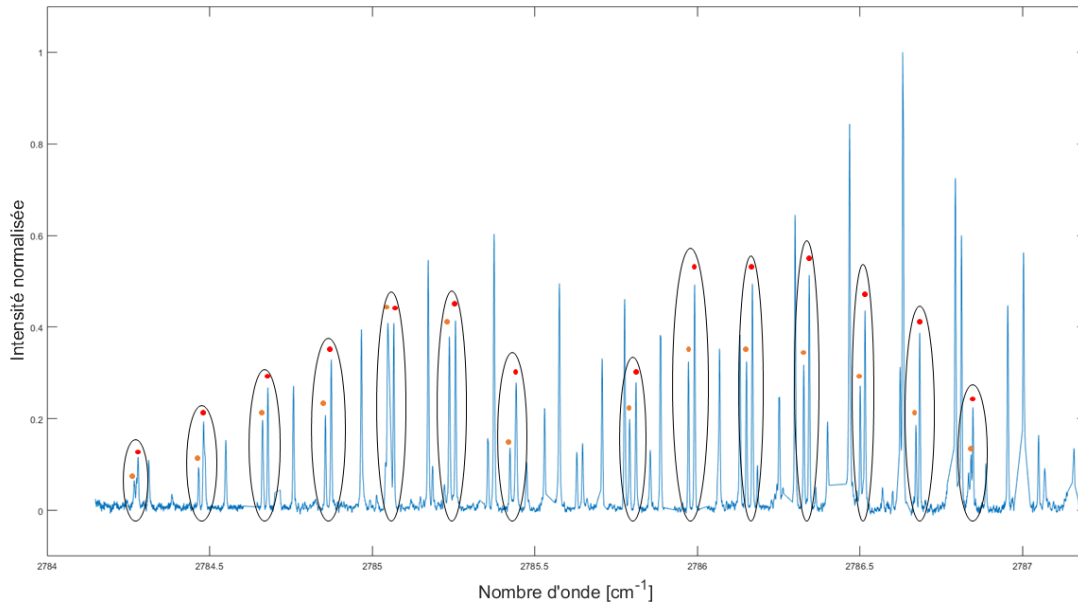


FIGURE 5.7 – Spectre du complexe $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$. Les transitions hypothétiques pour les états A sont représentées en rouge et celles pour les états B en orange.

les combinaisons de différence des transitions afin d'obtenir la valeur de la constante rotationnelle $\bar{B}$ associée à ces suites de raies. Les calculs de combinaisons de différence consistent à mesurer la différence entre les transitions $R(J' - 1)$ et $P(J' + 1)$ menant au

même état excité J' :

$$\begin{aligned}\Delta_2 F &= R(J' - 1) - P(J' + 1) \\ &= 4\bar{B}'' J' + 2\bar{B}'' \\ &= 2\bar{B}''(2J' + 1)\end{aligned}$$

La valeur de $\Delta_2 F$ peut être trouvée grâce aux positions des transitions sur le spectre. On a donc réalisé un code sur MATLAB [42] calculant la valeur de $\bar{B}''$ pour différentes positions des transitions données. Ce code est décrit dans l'Annexe C.2. Si la suite des transitions attribuées est correcte, les valeurs de $\bar{B}$ obtenues devraient être plus ou moins égales à celles obtenues par Zhu *et al.* [19] (voir la Table 3.2). La configuration des transitions montrées à la Figure 5.8 donne une valeur de $\bar{B}''$ égale à 0.0925 pour les états A (en rouge sur la figure) et de 0.0925 pour les états B (en orange sur la figure), ce qui est très proche des valeurs obtenues par Zhu *et al.* pour ces états (0.0926 pour les états A et 0.09255 pour les états B).

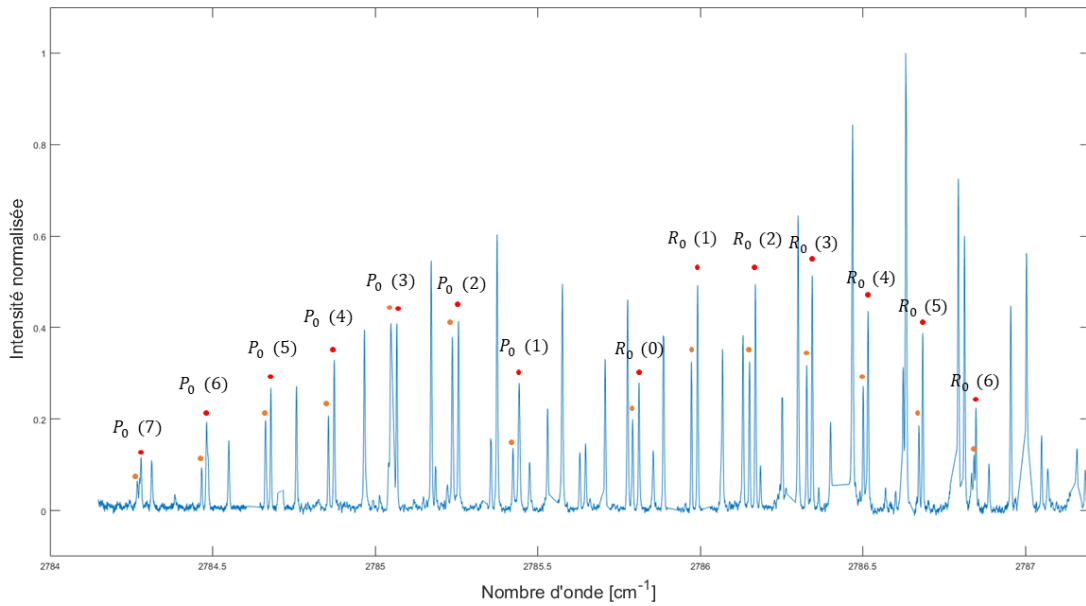


FIGURE 5.8 – Spectre du complexe $D_2O - N_2$ avec les transitions $K_a = 0 \leftarrow 0$ identifiées. Les transitions en rouge sont les transitions des états A et en orange des états B .

Tous ces résultats nous confortent dans notre attribution. Finalement, on réalise une simulation de ces raies afin d'effectuer une vérification. Nous avons commencé par simuler le spectre de deux toupies symétriques, une pour les niveaux A et une pour les niveaux B en leur attribuant une abondance de deux et de un respectivement (afin de tenir compte des poids statistiques). Nous avons aussi introduit les valeurs des constantes rotationnelles A , B et ν_0 obtenues par Zhu *et al.*, montrées dans la Table 3.2 pour les niveaux A et B excités vibrationnellement et non-excités. Les paramètres utilisés pour la simulation sont : $T = 2$ K, la contribution gaussienne à la largeur de raie vaut 0.0025 cm^{-1} et la contribution lorentzienne à la largeur de raie vaut 0.002 cm^{-1} . Nous effectuons donc un "fit", c'est-à-dire, un ajustement des moindres carrés sur la position des transitions attribuées, en laissant

les valeurs des constantes rotationnelles A fixes lors de la procédure d'ajustement, mais sans fixer les valeurs des constantes rotationnelles B ni les valeurs de l'origine de bande ν_0 (voir Equation 4.4.4). Nous obtenons alors la simulation illustrée à la Figure 5.9. Les valeurs des constantes moléculaires obtenues après le "fit" sont reprises dans la Table 5.1.

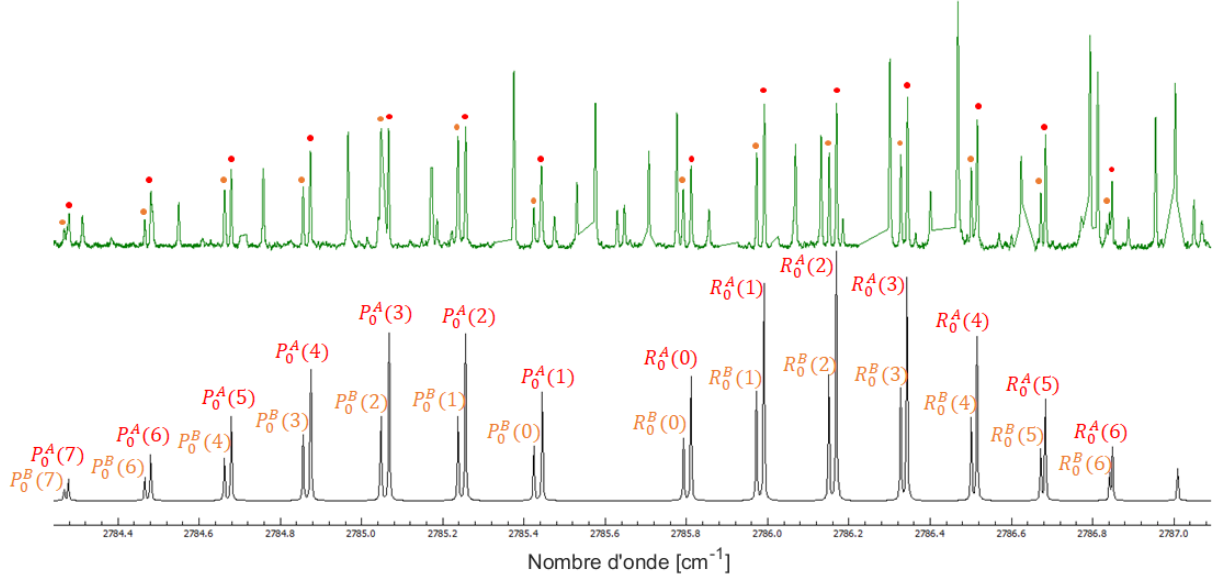


FIGURE 5.9 – Spectre du complexe $D_2O - N_2$. Les transitions de type a : $K_a = 0 \leftarrow 0$ pour les branches P et R sont représentées (Nous avons vu dans la Section 4.2 que les branches Q ($\Delta J = 0$) ne sont pas autorisées pour des transitions $K_a = 0 \leftarrow 0$). Les transitions pour les états A sont représentées en rouge et les transitions pour les états B en orange. Simulation réalisée avec le programme PGOPHER [43].

	État fondamental $\nu = 0$		État excité $\nu_3 = 1$	
	État A	État B	État A	État B
ν_0	0	0	2785.62883(40)	2785.60931(44)
A	11.49547	11.16828	12.03345	11.77645
$\overline{B}$	0.092394(54)	0.092499(66)	0.091187(25)	0.091416(66)
$10^3 \Delta_{JK}$	0	0	-0.623	-0.648
$10^6 \Delta_J$	-1.06(81)	0.148(970)	1.108(93)	0.673(935)
$10^6 \delta_J$	0	0	0.0314	0.0325
$10^6 H_{JK}$	0	0	-0.189	-0.191

TABLE 5.1 – Constantes moléculaires (en cm^{-1}) du complexe $D_2O - N_2$ obtenues par un ajustement des moindres carrés sur la position des transitions attribuées.

D'après cette attribution, les valeurs des transitions pour les niveaux de rotation interne B et A sont reprises respectivement dans les Tables 5.2 et 5.3.

Finalement, on est maintenant capable de trancher entre les deux configurations des niveaux d'énergie du complexe montrées à la Figure 5.6. Ces deux configurations sont illustrées de manière plus précise à la Figure 5.10. Les "splittings" dûs à la rotation interne de D_2O y sont représentés ainsi que les transitions R possibles pour les états A et B .

Transitions	J''	K''_a	K''_c	J'	K'_a	K'_c	Obs. [cm^{-1}]
$P_0^B(7)$	7	0	7	6	0	6	2784.268
$P_0^B(6)$	6	0	6	5	0	5	2784.466
$P_0^B(5)$	5	0	5	4	0	4	2784.663
$P_0^B(4)$	4	0	4	3	0	3	2784.856
$P_0^B(3)$	3	0	3	2	0	2	2785.048
$P_0^B(2)$	2	0	2	1	0	1	2785.237
$P_0^B(1)$	1	0	1	0	0	0	2785.424
$R_0^B(0)$	0	0	0	1	0	1	2785.792
$R_0^B(1)$	1	0	1	2	0	2	2785.973
$R_0^B(2)$	2	0	2	3	0	3	2786.151
$R_0^B(3)$	3	0	3	4	0	4	2786.328
$R_0^B(4)$	4	0	4	5	0	5	2786.501
$R_0^B(5)$	5	0	5	6	0	6	2786.673
$R_0^B(6)$	6	0	6	7	0	7	2786.842

TABLE 5.2 – Transitions observées dans l'état de rotation interne B du complexe $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$.

Transitions	J''	K''_a	K''_c	J'	K'_a	K'_c	Obs. [cm^{-1}]
$P_0^A(7)$	7	0	7	6	0	6	2784.280
$P_0^A(6)$	6	0	6	5	0	5	2784.482
$P_0^A(5)$	5	0	5	4	0	4	2784.679
$P_0^A(4)$	4	0	4	3	0	3	2784.874
$P_0^A(3)$	3	0	3	2	0	2	2785.067
$P_0^A(2)$	2	0	2	1	0	1	2785.256
$P_0^A(1)$	1	0	1	0	0	0	2785.443
$R_0^A(0)$	0	0	0	1	0	1	2785.811
$R_0^A(1)$	1	0	1	2	0	2	2785.992
$R_0^A(2)$	2	0	2	3	0	3	2786.170
$R_0^A(3)$	3	0	3	4	0	4	2786.344
$R_0^A(4)$	4	0	4	5	0	5	2786.516
$R_0^A(5)$	5	0	5	6	0	6	2786.684
$R_0^A(6)$	6	0	6	7	0	7	2786.848

TABLE 5.3 – Transitions observées dans l'état de rotation interne A du complexe $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$.

Comme expliqué plus haut, les niveaux A_1/A_2 et B_1/B_2 ne peuvent être distingués dans les états de vibration excité et fondamental.

On voit sur cette figure que dans la situation (a), la différence entre les transitions $J' \leftarrow J''$ des niveaux A et B devrait être égale à la différence des "splittings" : $R_0^A(J'') - R_0^B(J'') = \Delta_0(J'') - \tilde{\Delta}_0(J')$ alors que dans la situation (b), elle devrait être égale à la somme des "splittings" $R_0^A(J'') - R_0^B(J'') = \tilde{\Delta}_0(J') + \Delta_0(J'')$ (avec J'' l'état initial, J' l'état final). Wang et Carrington [18] nous apprennent que le "splitting" dû à la rotation interne D_2O dépend de la vibration et qu'il diminue avec celle-ci, dans le mode de vibration $\nu_2 = 1$. On s'attend à avoir la même conclusion si l'on se trouve dans la situation (a). En effet, on peut voir sur le spectre que les raies des niveaux A sont situées plus haut sur l'échelle des énergies que les raies des niveaux B . Cela signifie que la différence entre les

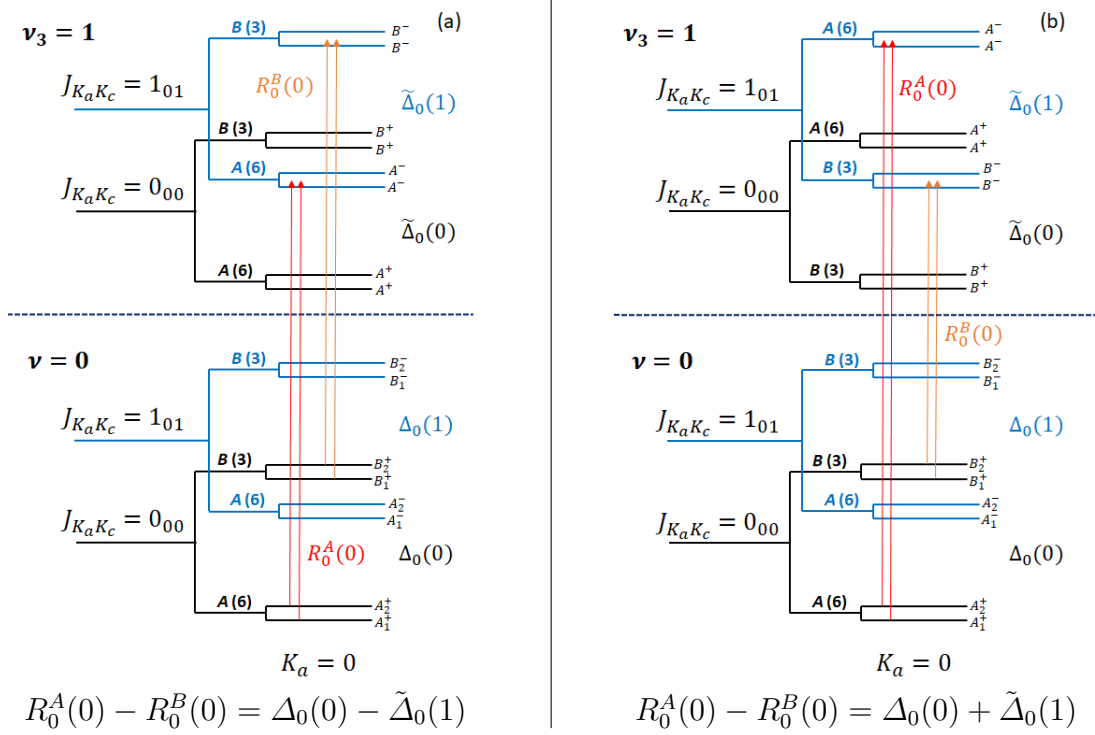


FIGURE 5.10 – Représentation du diagramme des niveaux d'énergie de $D_2O - N_2$ dans les états de vibration fondamental $\nu = 0$ et excité $\nu_3 = 1$ pour $K_a = 0$. Les flèches représentent des transitions permises entre les niveaux. Sur l'image (a) (gauche), les niveaux d'énergie A et B sont dans le même ordre pour les deux états de vibration, par contre sur l'image (b) (droite), ils sont inversés pour le mode de vibration $\nu_3 = 1$.

transitions des niveaux A et B est plus grande que 0. Donc, dans la situation (a), on a : $R_0^A(J'') - R_0^B(J'') > 0 \Rightarrow \Delta_0(J'') > \tilde{\Delta}_0(J')$, par contre, on ne sait rien conclure dans la situation (b) car si $R_0^A(J'') - R_0^B(J'') > 0$, $\tilde{\Delta}_0(J')$ peut être plus grand, plus petit ou égal à $\Delta_0(J'')$.

Finalement, nous avons essayé de trancher entre ces deux situations en utilisant des valeurs numériques. En effet, nous connaissons la valeur du "splitting" $\Delta_0(0) = 0.2202$ [18], on peut donc calculer la valeur du "splitting" $\tilde{\Delta}_0(1)$ grâce aux valeurs des transitions $R_0^A(0) = 2785.811 \text{ cm}^{-1}$ et $R_0^B(0) = 2785.792 \text{ cm}^{-1}$. En se référant à la Figure 5.10, on a :

Situation (a) :

$$\begin{aligned} \tilde{\Delta}_0(1) &= \Delta_0(0) - R_0^A(0) + R_0^B(0) \\ &= 0.2202 - 2785.811 + 2785.792 \\ &= 0.2012 \end{aligned}$$

Situation (b) :

$$\begin{aligned} \tilde{\Delta}_0(1) &= -\Delta_0(0) + R_0^A(0) - R_0^B(0) \\ &= -0.2202 + 2785.811 - 2785.792 \\ &= -0.2012 \end{aligned}$$

En observant ces résultats, on voit que la situation (b) est impossible suite à notre attribution : $2785.811 - 2785.792 = 0.019 < 0.2202$: il est impossible de trouver une valeur de $\tilde{\Delta}_0(1)$ positive dans ce cas-là. Cela traduit bien le fait que, selon notre attribution, dans le mode de vibration excité $\nu_3 = 1$, les niveaux A et B restent dans le même ordre que dans l'état de vibration fondamental $\nu = 0$, comme illustré dans la situation (a).

Une des questions que l'on peut se poser est de savoir si ce "splitting" possède une dépendance en J dans le mode de vibration excité $\nu_3 = 1$ dû à la rotation interne de D_2O .

Pour le savoir, il suffit de calculer la valeur de ce "splitting" pour différentes valeurs de J et de les comparer. Les différentes valeurs des "splittings" ont été trouvées en utilisant les valeurs des niveaux d'énergie calculées par Wang et Carrington [18] dans l'état de vibration fondamental. Ces valeurs, données précédemment dans la Table 3.4 nous permettent d'estimer les valeurs des "splittings" dans le mode de vibration excité $\nu_3 = 1$, repris dans la Table 5.4.

Splitting	Calculs	Valeurs [cm ⁻¹]
$\tilde{\Delta}_0(0)$	$\Delta_0(1) - P_0^A(1) + P_0^B(1)$	0.2011
$\tilde{\Delta}_0(1)$	$\Delta_0(0) - R_0^A(0) + R_0^B(0)$	0.2012
$\tilde{\Delta}_0(2)$	$\Delta_0(1) - R_0^A(1) + R_0^B(1)$	0.2011
$\tilde{\Delta}_0(3)$	$\Delta_0(2) - R_0^A(2) + R_0^B(2)$	0.2009
$\tilde{\Delta}_0(4)$	$\Delta_0(3) - R_0^A(3) + R_0^B(3)$	0.2016
$\tilde{\Delta}_0(5)$	$\Delta_0(4) - R_0^A(4) + R_0^B(4)$	0.2041

TABLE 5.4 – Valeurs des "splittings" dûs à la rotation interne de D₂O dans le complexe D₂O – N₂ pour le mode de vibration excité $\nu_3 = 1$.

Ces résultats nous montrent que le "splitting" pour $K_a = 0$ est réduit sous la vibration $\nu_3 = 1$ de plus ou moins 10 % par rapport à sa valeur dans l'état de vibration fondamental. D'un autre côté, on n'observe pratiquement aucune dépendance des "splittings" en J .

D'après toutes les vérifications effectuées jusqu'ici, l'attribution des raies réalisée pour $K_a = 0$ semble être correcte. On a même pu en tirer des valeurs pour les niveaux d'énergie et les "splittings" dans l'état excité.

Deuxième attribution

Maintenant que nous avons attribué les raies rouges et oranges sur la Figure 5.5, il nous reste à attribuer les raies bleues et vertes. On peut voir sur la Figure 5.5 que celles-ci sont plus intenses que les raies oranges et rouges. Cette différence d'intensité nous pose un réel problème de compréhension du spectre. En effet, nous avons déjà attribué les sous-bandes $K_a = 0 \leftarrow 0$ et nous savons que la température du jet est de l'ordre de 2 K. Dès lors, en admettant que nous observons des sous-bandes $K_a = 1 \leftarrow 1$, leur intensité doit être beaucoup plus faible que celles des sous-bandes $K_a = 0 \leftarrow 0$ car les états $K_a = 1$ devraient être (beaucoup) moins peuplés. Effectivement, en regardant l'Equation 4.4.4, on voit que les états d'énergie $K_a = 1$ sont beaucoup plus élevés que les états d'énergie $K_a = 0$ à cause de la valeur très élevée de la constante rotationnelle A ($\sim 11 - 12$ cm⁻¹) par rapport aux constantes rotationnelles B et C ($\sim 0.092 - 0.093$ cm⁻¹). Le constat est le même pour des états d'énergie avec une plus grande valeur de K_a ($K_a = 2, 3, \dots$). Nous sommes donc invités à penser que ces raies vertes et bleues représentent aussi des sous-bandes $K_a = 0 \leftarrow 0$. Nous commençons donc par nous demander quelles sont les différentes possibilités dans ce cas-là.

Mode intermoléculaire ?

Nous avons pensé à un mode intermoléculaire excité mais avons rejeté cette hypothèse à cause des résultats de Wang et Carrington [18], qui ont calculés les niveaux d'énergie de ces modes intermoléculaires dans l'état fondamental de vibration $\nu = 0$. La différence

d'énergie entre ces modes (de l'ordre de la dizaine de cm^{-1}) est plus élevée que l'échelle des énergies de notre spectre. Observer un autre mode intermoléculaire dans l'état de vibration $\nu_3 = 1$ du complexe $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$ sur notre spectre semble donc impossible.

Mode de vibration excité $\nu_1 = 1$?

Bien que très improbable, nous avons alors envisagé que ces raies soient dûes à l'excitation vibrationnelle $\nu_1 = 1$ de D_2O au sein du complexe. Les données reportées par Tennyson *et al.* [44] montrent que les vibrations antisymétrique et symétrique de la molécule d'eau D_2O ne sont pas générées au même nombre d'onde (2787.718 cm^{-1} et 2671.646 cm^{-1} respectivement). Pour des complexes composés de deux molécules, dont D_2O , les résultats obtenus par Barclay *et al.* [45] montrent également que ces nombres d'onde sont très proches de ceux de la molécule isolée. Nous rejetons donc cette hypothèse.

Transitions de type b ?

Nous avons vu dans la Section 4.3 que la projection induite par le mode de vibration $\nu_3 = 1$ de la molécule D_2O faisait un angle de 23° avec l'axe principal d'inertie b du complexe $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$. Dès lors, il est possible que nous observions des transitions de type b sur le spectre. Cette hypothèse a été rejetée aussi car, comme l'angle de projection du moment induit par la vibration $\nu_3 = 1$ de la molécule D_2O est de 27° avec l'axe b et de 63° avec l'axe a , les intensités des transitions de type a devraient être plus grandes que celles des transitions de type b . Sur le spectre, les raies bleues et vertes sont plus intenses que les raies oranges et rouges, ce qui contredit ce fait. De plus, Zhu *et al.* [19] ont montré que ces deux types de transition ne sont pas produits au même nombre d'onde (plus ou moins 10 cm^{-1} d'écart, comme illustré sur la Figure 3.4). Ces explications sont suffisantes pour nous convaincre que ce n'est pas des transitions de type b que nous observons.

Sous-bandes $K_a = 1 \leftarrow 1$?

Ne voyant pas beaucoup d'autres solutions d'après notre attribution précédente, nous envisageons la possibilité que ces deux suites de raies représentent des transitions $K_a = 1 \leftarrow 1$. Il nous faut alors expliquer le fait que les intensités des transitions attribuées aux sous-bandes $K_a = 1 \leftarrow 1$ soient plus grandes que les intensités des transitions associées aux sous-bandes $K_a = 0 \leftarrow 0$.

Nous commençons par analyser le diagramme d'énergie pour $K_a = 0$ et $K_a = 1$, montré précédemment à la Figure 5.4. Représentons sur le diagramme d'énergie une transition $R^A(1)$ pour le cas $K_a = 0$ ($R_0^A(1)$) et $K_a = 1$ ($R_1^A(1)$), comme représenté sur la Figure 5.11. Sur cette figure, on voit qu'il existe quatre composantes pour une transition possible entre les états A ou les états B , pour $K_a = 1$, à cause des "splittings" de la toupie asymétrique et de la rotation interne de la molécule N_2 .

Comme nous n'observons que deux suites de raies sur le spectre, nous sommes tentés de déduire que la résolution spectrale n'est pas suffisante pour voir ces quatre composantes, et donc que chacune des deux suites de raies correspond, comme pour les sous-bandes $K_a = 0 \leftarrow 0$, aux transitions entre les niveaux A et entre les niveaux B . Les transitions les plus intenses (en bleu) représenteraient alors les transitions entre les niveaux A et les transitions les moins intenses, celles entre les niveaux B à cause du rapport entre les poids statistiques de ces niveaux, respectivement 6 et 3. Comme pour les sous-bandes $K_a = 0 \leftarrow 0$, le "splitting" dû à la rotation interne de la molécule N_2 dans le complexe serait donc assez petit dans le mode de vibration excité $\nu_3 = 1$. Cela expliquerait que la somme (ou la différence) des "splittings" dans les états de vibration fondamental et excité,

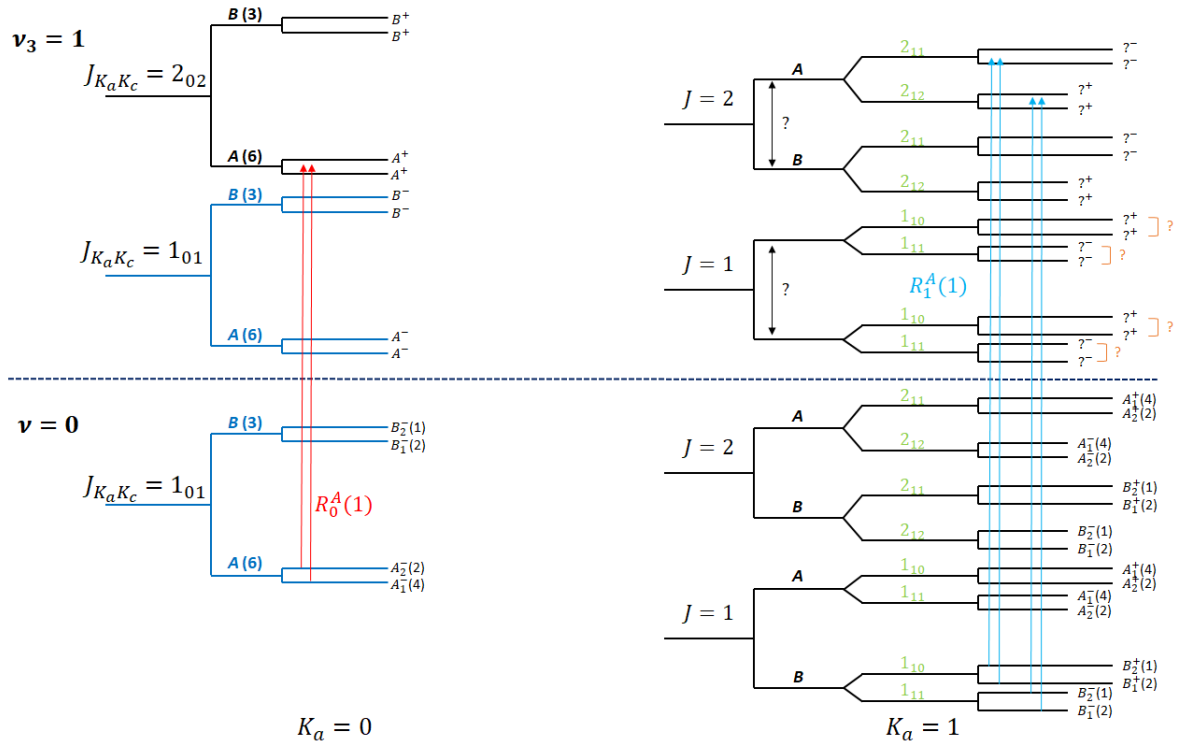


FIGURE 5.11 – Représentation du diagramme des niveaux d'énergie de $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$ dans les états de vibration fondamental $\nu = 0$ et excité $\nu_3 = 1$ pour $K_a = 0$ et $K_a = 1$. Les flèches représentent des transitions permises.

dûs à cette rotation interne, serait trop petite que pour pouvoir être observée. Toujours selon cette hypothèse, nous ne sommes pas non plus censés observer les composantes dues au "splitting" de la toupie asymétrique. Pourtant, rappelons-nous que dans la Section 4.4, nous avons calculé la différence des "splittings" de la toupie asymétrique $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$ en utilisant les constantes rotationnelles de la Table 3.2. Les résultats obtenus nous ont montré que l'on doit bien voir le "splitting" asymétrique aux alentours des transitions $R_1^A(3)$, $R_1^B(3)$, $P_1^A(4)$, $P_1^B(5)$. Si ce "splitting" est observé sur le spectre, les transitions devraient être séparées en deux composantes de même intensité. En regardant la Figure 5.12, on n'observe aucun doublet de transition possiblement dû à ce "splitting" asymétrique aux alentours des transitions $R_1^A(3)$, $R_1^B(3)$, $P_1^A(4)$, $P_1^B(5)$, ni pour des valeurs de J'' supérieures.

Actuellement, nous ne pensons à aucune autre attribution possible que des transitions $K_a = 1 \leftarrow 1$ pour les raies bleues et vertes. Nous pensons donc que le "splitting" asymétrique n'est pas observé sur le spectre car les constantes rotationnelles pour le mode de vibration excité $\nu_3 = 1$ sont suffisamment différentes de celles pour le mode de vibration excité $\nu_2 = 1$ obtenues par Zhu *et al.* [19] qui ont servi à obtenir ces résultats.

Finalement, après avoir fait ces hypothèses, il nous reste à expliquer pourquoi l'intensité des transitions $K_a = 1 \leftarrow 1$ est plus grande que celle des transitions $K_a = 0 \leftarrow 0$ correspondantes. En regardant le spectre, on voit que les intensités des transitions $K_a = 1 \leftarrow 1$ sont approximativement deux fois plus grandes que les transitions $K_a = 0 \leftarrow 0$ correspondantes (ce n'est pas valable pour toutes les transitions mais c'est globalement ce que l'on observe). Nous avons pensé à deux possibilités qui, combinées, pourraient expliquer ce fait.

Premièrement, comme expliqué plus haut et illustré à la Figure 5.11, il y a deux fois

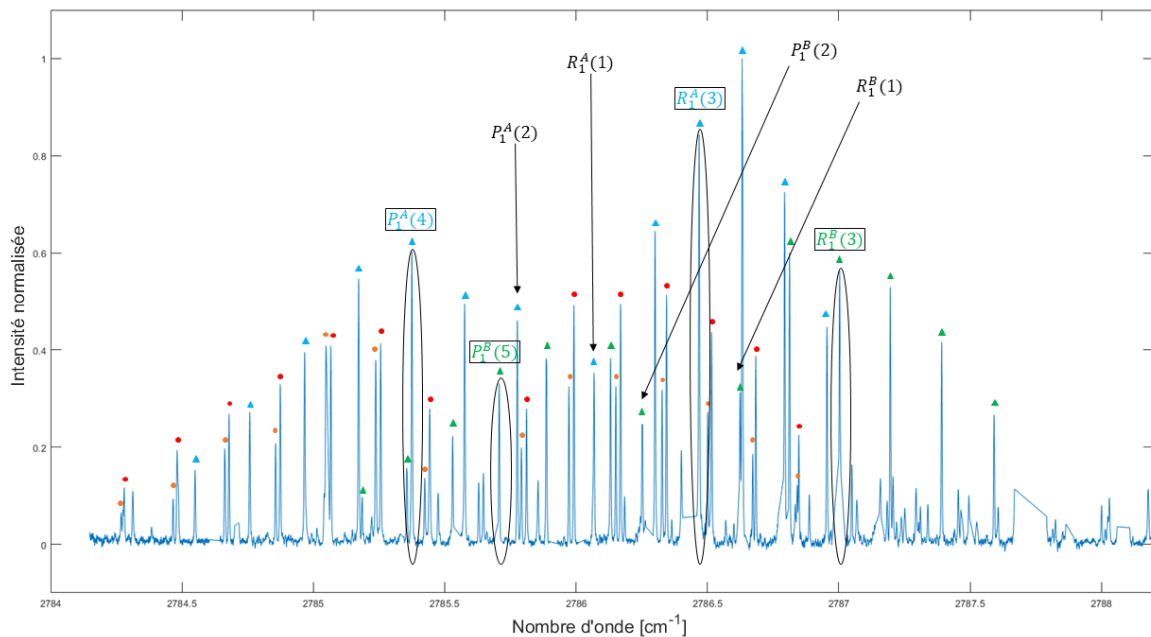


FIGURE 5.12 – Spectre du complexe $D_2O - N_2$. Les quatre progressions de raies sont identifiées. Les transitions hypothétiques pour les états A , avec $K_a = 1$ sont représentées en bleu et les transitions hypothétiques pour les états B , avec $K_a = 1$ en vert. Les branches à partir desquelles le "splitting" asymétrique devrait être observé sont indiquées, ainsi que les branches $P_1^A(2)$, $P_1^B(2)$, $R_1^A(1)$ et $R_1^B(1)$ pour faciliter l'identification.

plus de composantes possibles pour une transition entre deux états A , pour $K_a = 1$, que pour une transition entre deux états A , pour $K_a = 0$. Effectivement, dans les deux cas, deux composantes pour chaque transition sont possibles à cause de la rotation interne de N_2 , mais dans le cas $K_a = 1$, ces composantes sont doublées à cause de la dégénérescence de la toupie asymétrique. Comme ces composantes se superposent sur le spectre, l'intensité des transitions $K_a = 1$ devient plus élevée. Mais cette hypothèse seule ne permet pas d'expliquer pourquoi les transitions attribuées à $K_a = 1 \leftarrow 1$ sont à peu près deux fois plus intenses que celles attribuées à $K_a = 0 \leftarrow 0$ car, comme les états d'énergie $K_a = 1$ sont beaucoup plus élevés ($\sim 11 - 12 \text{ cm}^{-1}$) que les états d'énergie $K_a = 0$, leur population est normalement beaucoup plus petite. Une possibilité permettant d'expliquer ces différences d'intensité est le non-équilibre des températures en J et en K . Cette dernière serait beaucoup plus grande que ce que l'on pourrait supposer, ce qui pourrait expliquer ces intensités.

Afin de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse, nous allons tenter de trouver cette température à l'aide de la théorie présentée dans la Section 4.1 sur l'intensité d'une transition.

On commence par réaliser une première simulation afin d'obtenir les constantes rotationnelles de notre complexe. Celles-ci nous serviront à calculer l'énergie des états du complexe ainsi que leur population. Nous avons donc simulé le spectre de quatre toupies symétriques, deux pour les états $K_a = 0$ (niveaux A et niveaux B) et deux pour les états $K_a = 1$ (niveaux A et niveaux B) en leur attribuant respectivement une abondance de deux et de un afin de tenir compte des poids statistiques. Nous avons entré les valeurs des constantes rotationnelles obtenues par notre simulation préalable pour les toupies symé-

triques $K_a = 0$ (voir Table 5.1) et fixons celles-ci. Pour les toupies symétriques $K_a = 1$, les constantes rotationnelles A sont reprises de celles obtenues par Zhu *et al.*, montrées dans la Table 3.2, et sont aussi fixées pour chaque toupie. Voici l'ensemble des paramètres utilisés pour la simulation présentée sur la Figure 5.13 : $T = 2.5$ K, la contribution gaussienne à la largeur de raie vaut 0.0025 cm^{-1} et la contribution lorentzienne à la largeur de raie vaut 0.002 cm^{-1} . Les autres paramètres peuvent varier. En ajustant par les moindres carrés les constantes spectroscopiques sur les transitions attribuées, nous obtenons la simulation illustrée à la Figure 5.13. Les branches hypothétiques $R_1^A(1)$, $P_1^A(2)$, $R_1^B(1)$, $P_1^B(2)$, $R_0^A(0)$, $P_0^A(1)$, $R_0^B(0)$ et $P_0^B(1)$ y sont représentées.

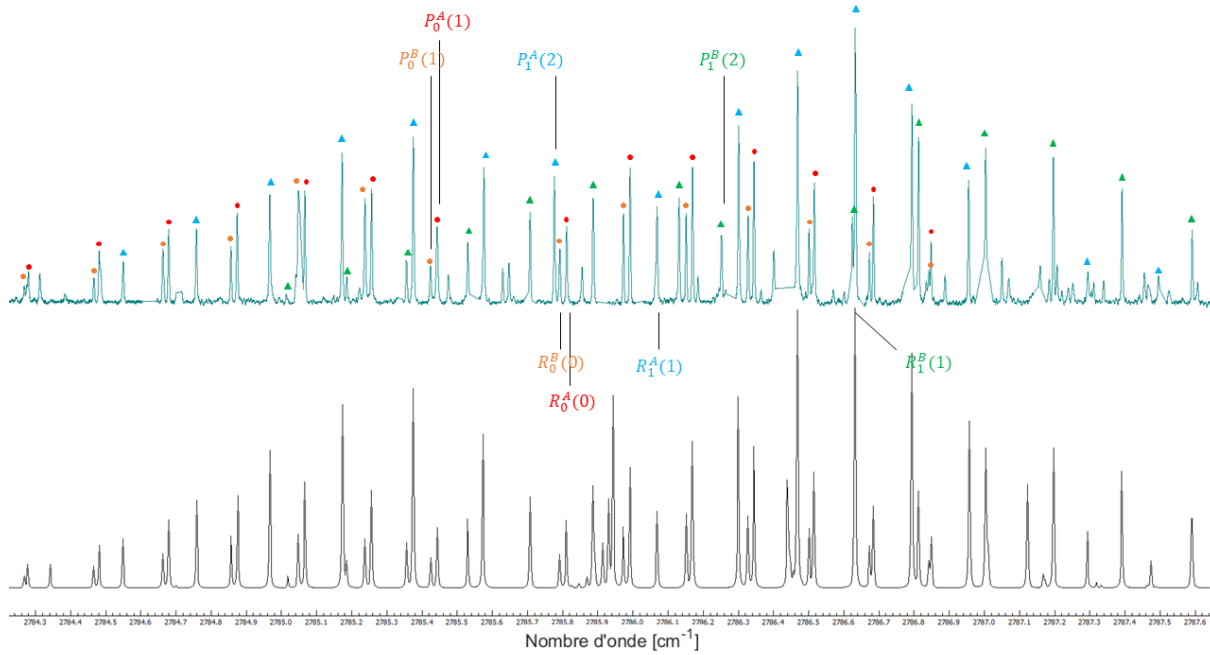


FIGURE 5.13 – Spectre du complexe $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$. Les quatre progressions de raies sont identifiées. Les transitions hypothétiques pour les états A , avec $K_a = 1$ sont représentées en bleu et les transitions hypothétiques pour les états B , avec $K_a = 1$ en vert. Les branches hypothétiques $R_1^A(1)$, $P_1^A(2)$, $R_1^B(1)$, $P_1^B(2)$, $R_0^A(0)$, $P_0^A(1)$, $R_0^B(0)$ et $P_0^B(1)$ sont représentées également. Simulation obtenue avec le programme PGOPHER [43].

Nous utilisons les paramètres obtenus par cette simulation et montrés dans les Tables 5.1 et 5.5 afin de créer notre propre simulation MATLAB [42] pour essayer d'expliquer les différences entre les intensités des sous-bandes $K_a = 0 \leftarrow 0$ et $K_a = 1 \leftarrow 1$ sur le spectre. Le résultat de cette simulation est illustré à la Figure 5.14 et le code permettant de simuler ce spectre est repris à l'Annexe C.3. La formule permettant de calculer les énergies dans le code prend en compte le facteur de distortion centrifuge Δ_J . Cette formule est décrite dans l'Equation 5.2.2.

$$E = \nu_0 + \bar{B}J(J+1) + (A - \bar{B})k_a^2 - \Delta_J J^2(J+1)^2 \quad (5.2.2)$$

La simulation utilise les valeurs des constantes rotationnelles pour calculer les énergies de chaque état des toupies symétriques en fonction de J , K_a , Δ_J et ν_0 . Elle calcule ensuite la population de ces états en ajoutant un paramètre d'ajustement $f1$ pour les états $K_a = 1$, permettant de tenir compte de la différence de température en K et en J . Finalement, en imposant les conditions des règles de sélection, elle calcule les intensités

	État fondamental $\nu = 0$		État excité $\nu_3 = 1$	
	État A	État B	État A	État B
ν_0	0	0	2785.94511(39)	2786.43739(47)
A	11.49547	11.16828	11.49547	11.16828
$\overline{B}$	0.092419(21)	0.092609(37)	0.088602(21)	0.092796(26)
$10^6 \Delta_J$	-2.19(74)	1.374(86)	-21.12(56)	-3.15(10)

TABLE 5.5 – Constantes moléculaires (en cm^{-1}) du complexe $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$ obtenues par un ajustement des moindres carrés sur la position des transitions attribuées pour les états $K_a = 1$.

(voir Equation 4.1.10) et les positions de chaque transition, en tenant compte de la dégénérescence due à la toupie asymétrique pour $K_a = 1$. Afin de connaître le paramètre d'ajustement $f1$, nous avons procédé par "essai-erreur" en regardant pour quelle valeur de ce paramètre la simulation correspond le mieux au spectre. La simulation représentée sur la Figure 5.14 a été produite pour la valeur de $f1 = 0.7$.

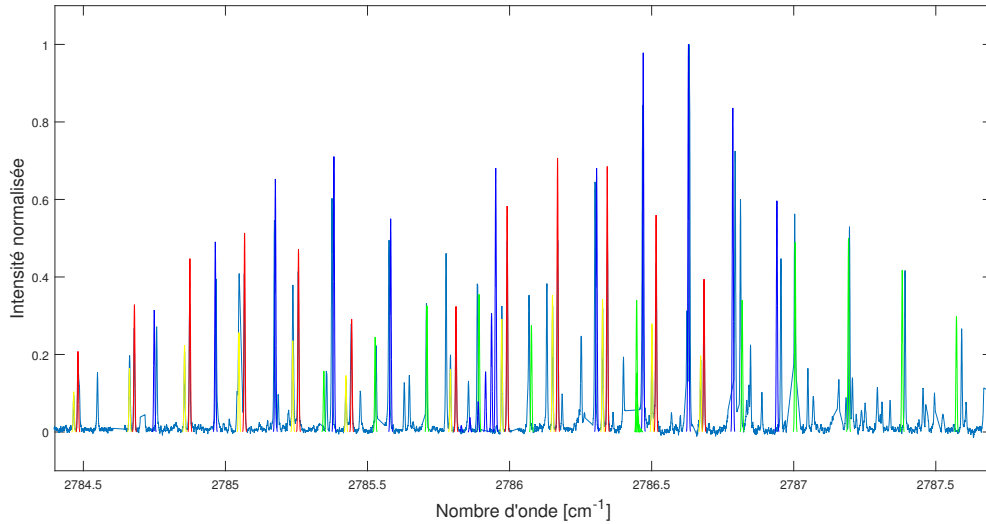


FIGURE 5.14 – Spectre du complexe $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$ simulé avec le programme repris en Annexe C.3. Les quatre progressions de raies sont identifiées. Les transitions hypothétiques pour les états A , avec $K_a = 1$ sont représentées en bleu, les transitions hypothétiques pour les états B , avec $K_a = 1$ en vert, les transitions hypothétiques pour les états A , avec $K_a = 0$ sont représentées en rouge, les transitions hypothétiques pour les états B , avec $K_a = 0$ en jaune.

On voit sur cette figure que le code simule à peu de choses près le spectre mesuré de $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$ et surtout que les intensités simulées ont l'air en accord avec celles mesurées. Nous sommes donc arrivés à expliquer cette différence d'intensité étonnante entre les transitions $K_a = 0 \leftarrow 0$ et $K_a = 1 \leftarrow 1$. La valeur de $f1$ nous permet même de retrouver la valeur de la température en K :

$$T_K = \frac{-E''_{1_{10}}}{k_B \log(f1)} = 46.55 \text{ K} \quad (5.2.3)$$

où $E''_{110} = 11.53923 \text{ cm}^{-1}$ l'énergie du niveau le plus bas pour $K_a = 1$, $k_B = 0.695 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $f1 = 0.7$, le paramètre d'ajustement. Cette température, bien que beaucoup plus élevée que la température en J ($T_J \approx 2.5 \text{ K}$) est possible et résout notre problème d'intensité.

Par contre, sur la simulation illustrée à la Figure 5.15, on observe la présence de branches Q ($\Delta J = 0$), non-observées sur le spectre. En effet, pour des transitions $K_a = 1 \leftarrow 1$, les règles de sélection nous apprennent que les transitions Q sont permises et devrait être mesurées sur le spectre. La simulation nous montre par ailleurs que ces branches sont intenses et qu'il n'est donc pas possible de ne pas les observer à cause de leur intensité.

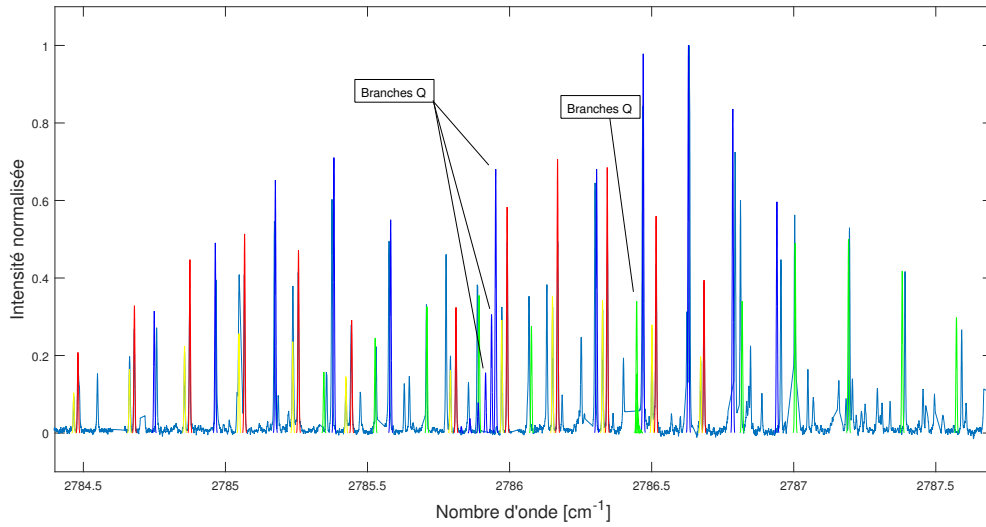


FIGURE 5.15 – Spectre du complexe $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$ simulé avec le programme repris en Annexe C.3. Les quatre progressions de raies sont identifiées. Les transitions hypothétiques pour les états A , avec $K_a = 1$ sont représentées en bleu, les transitions hypothétiques pour les états B , avec $K_a = 1$ en vert, les transitions hypothétiques pour les états A , avec $K_a = 0$ sont représentées en rouge, les transitions hypothétiques pour les états B , avec $K_a = 0$ en jaune. Les branches Q pour les transitions $K_a = 1 \leftarrow 1$ sont également représentées.

En essayant de changer l'attribution des raies (décalage d'une valeur de J), nous ne sommes pas capables de trouver une configuration dans laquelle les branches Q sont attribuées à des raies sur le spectre.

Bien que cette "non-observation" soit suffisante pour abandonner l'hypothèse de l'observation de sous-bandes $K_a = 1 \leftarrow 1$, nous avons trouvé une autre anomalie concernant cette hypothèse. En effet, si les raies bleues et vertes sur le spectre représentaient des sous-bandes $K_a = 1 \leftarrow 1$, l'écart entre les branches $R_1^B(1)$ et $P_1^B(2)$ devrait être égal à : $4\bar{B}'' + 4\bar{B}'$. En utilisant la valeur des constantes rotationnelles obtenues par Zhu *et al.*, on voit que cette valeur devrait être égale à $\sim 0.73 \text{ cm}^{-1}$. La mesure de cette écart sur le spectre nous indique que celui-ci vaut 0.36 cm^{-1} .

Le fait que nous n'observons pas de branche Q , ni de composantes dues au splitting asymétrique et que la différence entre les branches $R_1(1)$ et $P_1(2)$ ne corresponde pas à un

cas $K_a = 1$ nous invite à penser que cette attribution est erronée. De plus, la différence entre les branches R et P nous invite à penser que cette suite de pics correspond à des transitions $K_a = 0 \leftarrow 0$.

5.2.2 Scénario 2

On a vu dans le scénario d'attribution 1 que l'attribution des suites de raies oranges et rouges semblait être expliquée par le fait que ces raies correspondaient à des transitions $K_a = 0 \leftarrow 0$, séparées en deux de leurs composantes, A et B . Seulement, le fait que l'on n'arrive pas à attribuer les suites de raies vertes et bleues après cette première attribution remet en cause celle-ci. De plus, la distance entre les premières raies P et R dans ces quatre suites semble indiquer qu'elles correspondent à une sous-bande $K_a = 0 \leftarrow 0$. En effet, la différence entre ces deux raies sur le spectre vaut, pour les quatre séries de raies, $\sim 0.36 \text{ cm}^{-1}$. Il est aussi possible de trouver la distance entre les raies $R_0(0)$ et $P_0(1)$ dans le cas $K_a = 0$ grâce à nos calculs de combinaisons de différence réalisés, pour les quatre progressions de raies identifiées. Ces calculs nous donnent une valeur de $\bar{B}$ égale à 0.0925 cm^{-1} pour chacune de ces progressions. En utilisant ces valeurs dans l'équation ci-dessous, on trouve :

$$R_0(0) - P_0(1) = 2\bar{B}' + 2\bar{B}'' = 0.37 \text{ cm}^{-1} \quad (5.2.4)$$

Ce résultat semble bien indiquer que les quatre séries de raies correspondent à des transitions $K_a = 0 \leftarrow 0$, et qu'elles appartiennent à une même molécule. Dès lors, l'hypothèse que les suites de raies appartiennent à un autre isomère est compromise.

En reprenant toutes les hypothèses faites préalablement et le diagramme des niveaux d'énergie du complexe pour $K_a = 0$, il ne semble rester qu'une seule possibilité d'attribution : ces quatre séries de raies représentent les quatre composantes d'une transition, dues à la rotation interne des molécules D_2O et N_2 dans le complexe. On observerait donc les composantes dues à la rotation interne de N_2 dans le mode de vibration $\nu_3 = 1$. Cette hypothèse nous semblait irréaliste tant les écarts entre les différents pics qui correspondraient à la même transition sont grands, mais aussi parce que ni Zhu *et al.* [19], ni Wang et Carrington [18] n'ont respectivement observé ou prédit ce "splitting" pour le mode de vibration excité $\nu_2 = 1$. De plus, le "splitting" des niveaux d'énergie dans l'état de vibration fondamental dû à cette rotation interne calculé par Wang et Carrington est inférieur à 0.0002 cm^{-1} . Avant d'aller plus loin dans ce raisonnement, essayons d'attribuer ces différentes séries aux quatre transitions entre états possibles pour le complexe, soit les transitions : $A_1^+ \leftrightarrow A_1^-$, $A_2^+ \leftrightarrow A_2^-$, $B_1^+ \leftrightarrow B_1^-$, $B_2^+ \leftrightarrow B_2^-$. On connaît les poids statistiques de ces transitions : $A_1(4)$, $A_2(2)$, $B_1(2)$, $B_2(1)$. En observant le spectre, on voit que l'on peut retrouver ces poids statistiques, comme illustré sur la Figure 5.16.

Cette observation nous permet d'attribuer la série bleue aux transitions A_1 et la série orange aux transitions B_2 . Par contre, nous ne pouvons pas encore dire si la série rouge correspond aux transitions A_2 ou B_1 , tout comme la série verte. Essayons d'expliquer ce spectre à l'aide du diagramme des niveaux d'énergie en tenant compte des deux configurations possibles pour les états A_2 et B_1 . On voit sur le spectre que la transition de plus faible énergie (nombre d'onde) est la transition entre les états B_2 (en orange). Les transitions A_1 (en bleu), quant à elles, arrivent troisième sur cette échelle d'énergie. Cela nous indique que les transitions entre les niveaux B_2 seront plus petites que les transitions entre les niveaux A_1 . De plus, comme nous connaissons la valeur de ces

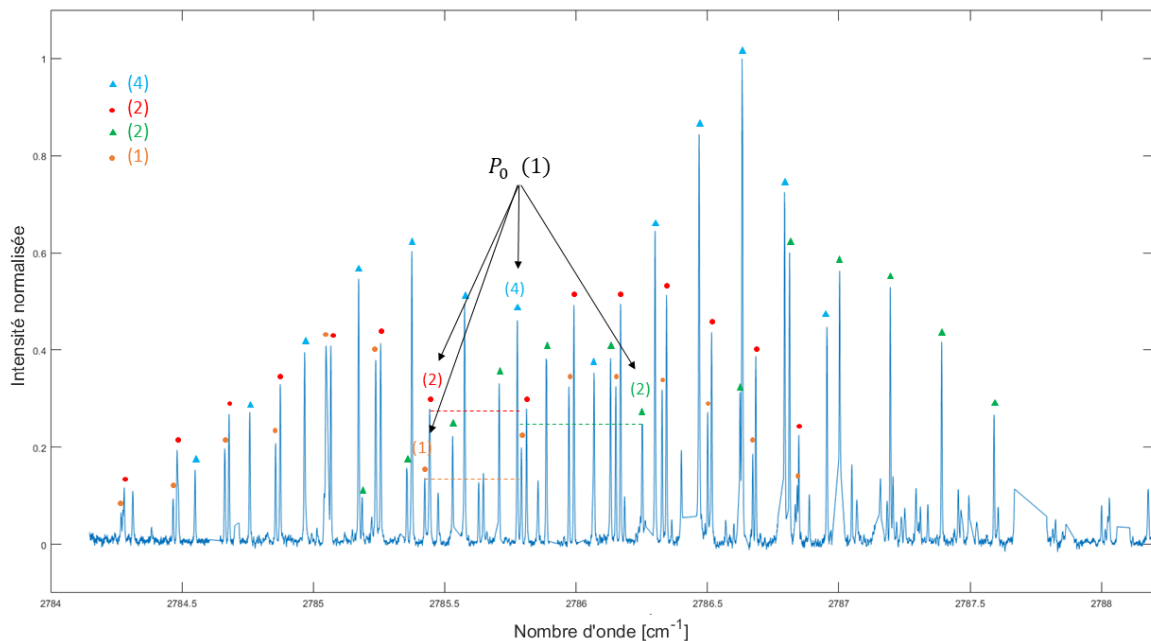


FIGURE 5.16 – Spectre du complexe $D_2O - N_2$. Les poids statistiques de chaque série de transitions identifiées sont indiqués, ainsi que les quatre composantes de la transition $P_0(1)$.

transitions grâce au spectre et la valeur des niveaux d'énergie dans l'état vibrationnel fondamental grâce aux calculs de Wang et Carrington [18] (voir Table 3.3), nous sommes capables de trouver la valeur des niveaux d'énergie dans le mode vibrationnel excité $\nu_3 = 1$: $E(J'' + 1) = R_0(J'') + E(J'')$ ou $E(J'' - 1) = P_0(J'') + E(J'')$, en faisant attention d'attribuer la bonne valeur de J au niveau d'énergie calculé. Ces calculs nous permettent de trouver les deux diagrammes d'énergie possibles en fonction de l'attribution des niveaux A_2 ou B_1 . Ceux-ci sont représentés à la Figure 5.17. Sur cette figure, les "splittings" entre les niveaux d'énergie sont à l'échelle.

Ces deux diagrammes sont tout à fait surprenants pour le mode de vibration excité $\nu_3 = 1$, par rapport à l'état fondamental $\nu = 0$. Ils ne ressemblent pas du tout au diagramme obtenu par Zhu *et al.* montré à la Figure 3.5. Les "splittings" des niveaux dûs à la rotation interne de la molécule N_2 sont beaucoup plus grands dans le mode de vibration $\nu_3 = 1$, qu'importe le diagramme (a) ou (b) sur la Figure 5.17. Avant de les calculer, on ajuste par les moindres carrés les paramètres spectroscopiques sur les transitions attribuées pour les quatre toupies symétriques, de la même manière que précédemment. On impose pour les simulations des abondances de 4 pour les niveaux A_1 , 2 pour les niveaux B_1 et A_2 (pas de distinction) et 1 pour les niveaux B_2 . Le résultat est montré à la Figure 5.18, toutes les raies attribuées sur la simulation y sont représentées.

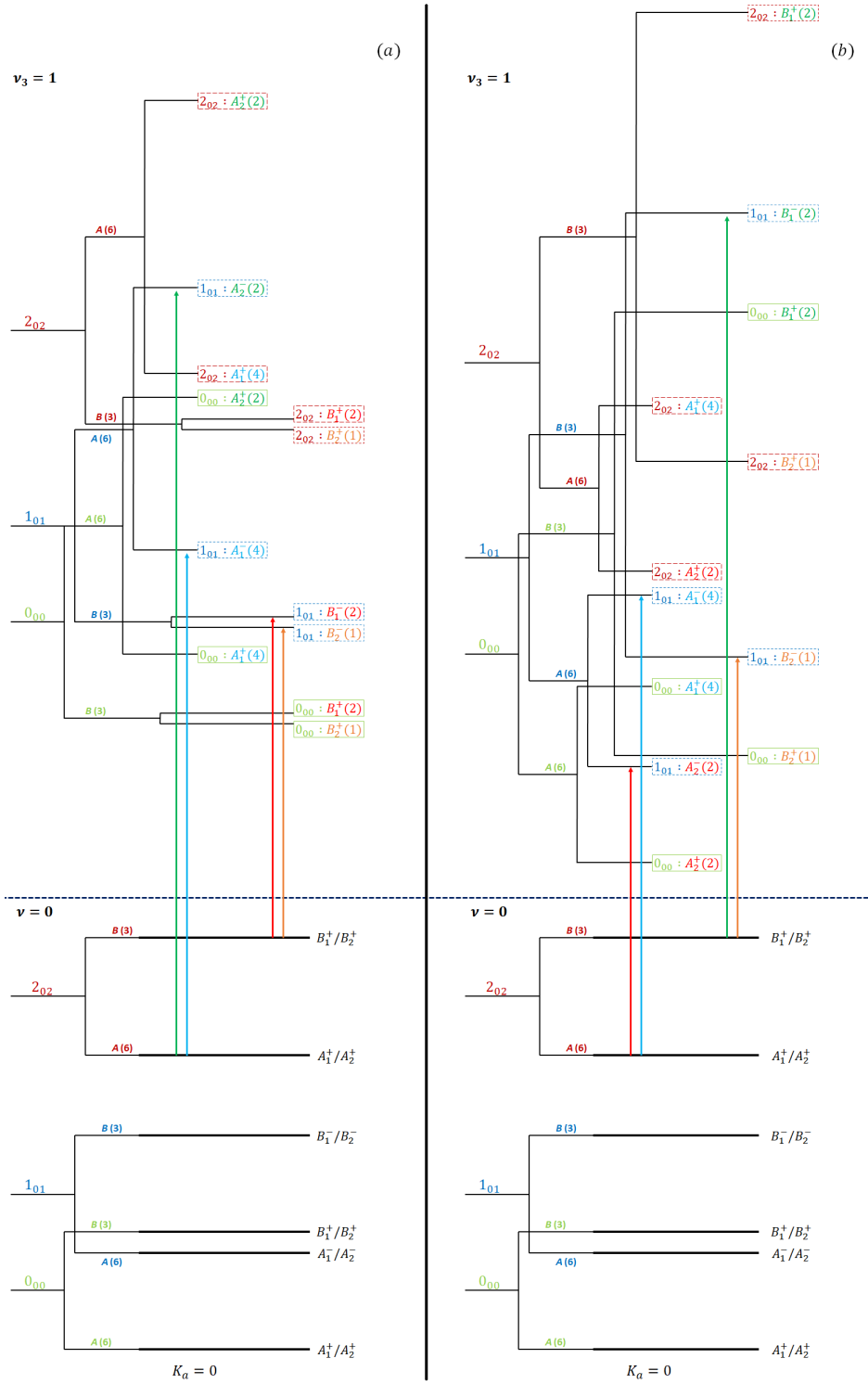


FIGURE 5.17 – Représentation des deux configurations des niveaux d'énergie pour $K_a = 0$ du complexe $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$. Les flèches en bleu représentent les transitions $P_0^{A_1}(2)$, et les flèches en orange les transitions $P_0^{B_2}(2)$. Sur la figure (a) (à gauche), la flèche en rouge représente la transition $P_0^{B_1}(2)$ et sur la figure (b) (à droite), elle représente la transition $P_0^{A_2}(2)$ (la situation est exactement l'inverse pour les flèches en vert).

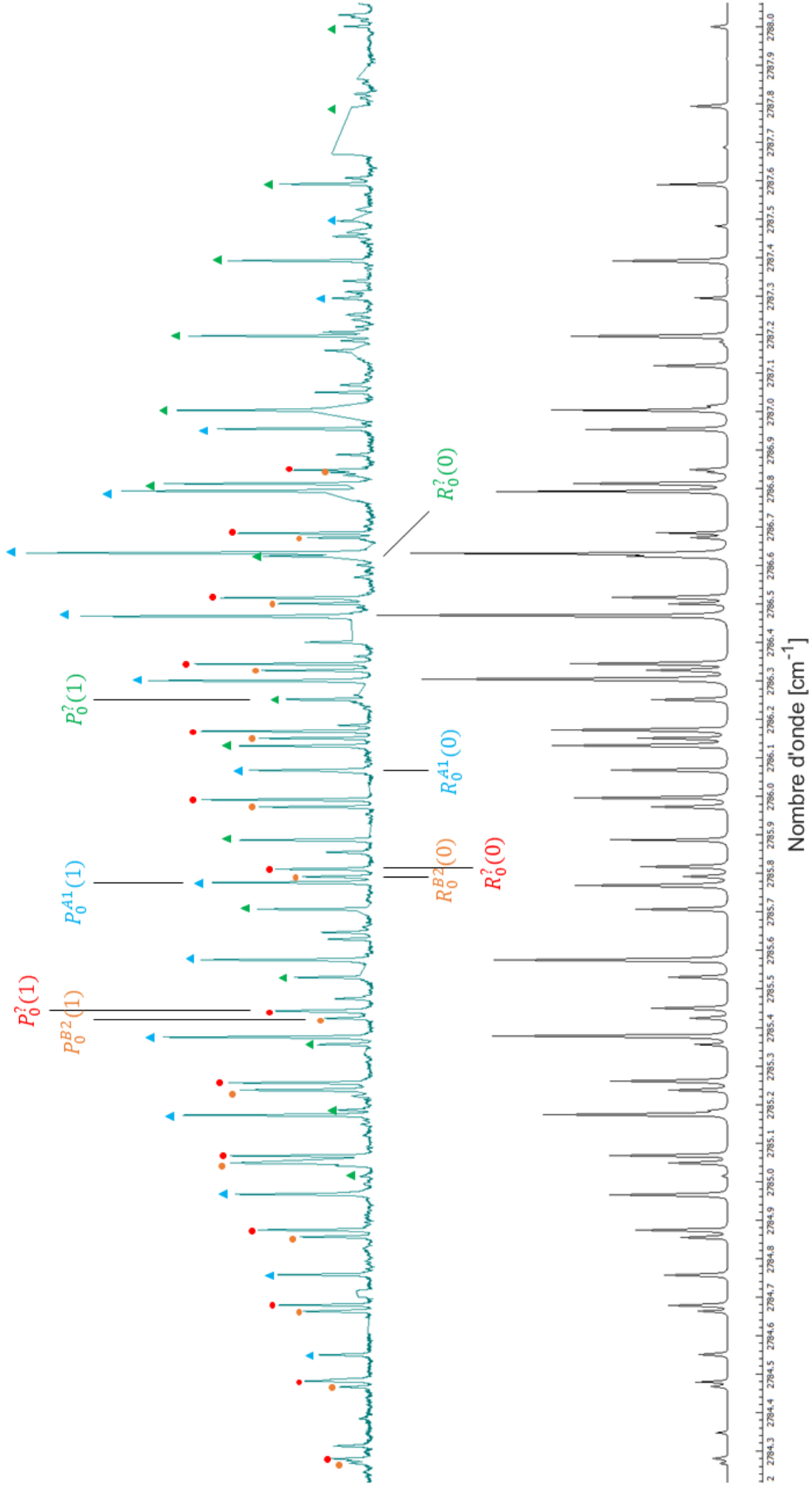


FIGURE 5.18 – Spectre du complexe $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$. Les quatre progressions de raies ont été attribuées à des transitions $K_a = 0 \leftarrow 0$. Les branches $R_0(0)$ et $P_0(1)$ sont représentées. Simulation obtenue avec le programme PGOPHER [43].

Bien que ce scénario d'attribution semblait extraordinaire, surtout à cause de la valeur du "splitting" dû à la rotation interne de N_2 dans le mode vibrationnel excité $\nu_3 = 1$, il semble être le seul possible pour expliquer le spectre du complexe $D_2O - N_2$ mesuré. On note notamment que la simulation présentée sur la Figure 5.18 suit presque parfaitement le spectre au niveau des intensités et des positions des raies. Finalement, nous essayons de choisir entre un des deux scénarios en calculant la valeur des "splittings" dans le mode de vibration excité $\nu_3 = 1$. Il est possible de les calculer grâce aux valeurs des transitions mesurées et aux valeurs des états d'énergie dans l'état vibrationnel fondamental calculées par Wang et Carrington [18] et reprises dans la Table 3.3. Les "splittings" dûs aux rotations internes de la molécule D_2O dans le complexe ($\tilde{\Delta}_0(J')$) et aux rotations internes de N_2 dans le complexe ($\tilde{\delta}_0(J')$) pour les deux configurations possibles du diagramme d'énergie sont illustrés à la Figure 5.19 et sont donnés dans la Table 5.6.

Situation (a)		Situation (b)	
"Splitting"	Valeurs mesurées [cm^{-1}]	"Splitting"	Valeurs calculées [cm^{-1}]
$\tilde{\Delta}_0(0)$	0.360	$\tilde{\Delta}_0(0)$	0.448
$\tilde{\Delta}_0(1)$	0.356	$\tilde{\Delta}_0(1)$	0.457
$\tilde{\Delta}_0(2)$	0.354	$\tilde{\Delta}_0(2)$	0.466
$\tilde{\delta}_0^A(0)$	0.476	$\tilde{\delta}_0^A(0)$	0.333
$\tilde{\delta}_0^A(1)$	0.493	$\tilde{\delta}_0^A(1)$	0.320
$\tilde{\delta}_0^A(2)$	0.512	$\tilde{\delta}_0^A(2)$	0.309
$\tilde{\delta}_0^B(0)$	0.019	$\tilde{\delta}_0^B(0)$	0.828
$\tilde{\delta}_0^B(1)$	0.019	$\tilde{\delta}_0^B(1)$	0.832
$\tilde{\delta}_0^B(2)$	0.019	$\tilde{\delta}_0^B(2)$	0.840

TABLE 5.6 – Valeurs mesurées des "splittings" dûs à la rotation interne de D_2O et de N_2 dans le complexe $D_2O - N_2$ pour l'état de vibration excité $\nu_3 = 1$ dans la situation (a) et (b) représentée à la Figure 5.19.

Les deux scénarios du diagramme d'énergie étant spectaculaires, tout comme les valeurs des deux "splittings" différents mesurés pour le complexe $D_2O - N_2$ dans ces deux cas, on ne saura pas choisir entre une des deux situations et donc nous ne savons pas si les transitions rouges et vertes correspondent aux transitions entre les niveaux A_2 ou B_1 . En effet, dans les deux situations, au moins un des "splittings" dû à la rotation interne de N_2 est beaucoup plus grand dans le mode vibrationnel excité $\nu_3 = 1$. En observant les valeurs dans la Table 5.6 et la Figure 5.17, on ne voit aucun indice qui pourrait nous permettre de choisir entre l'une ou l'autre situation. La seule conclusion que l'on est capable de faire concernant ces "splittings", c'est que dans le mode de vibration excité $\nu_3 = 1$, ceux-ci possèdent une faible dépendance en J pour les rotations internes de D_2O et de N_2 (sauf dans la situation (a)).

Finalement, bien qu'on observe une petite anomalie concernant la transition $R_0^{A_1}(6)$ (nous ne l'observons pas sur le spectre), ce scénario nous semble être le plus convaincant concernant l'explication du spectre de $D_2O - N_2$. Toutes les autres transitions sont donc attribuées à des transitions $K_a = 0 \leftarrow 0$. Les Tables 5.7, 5.8, 5.9 et 5.10 donnent les valeurs des 58 transitions attribuées.

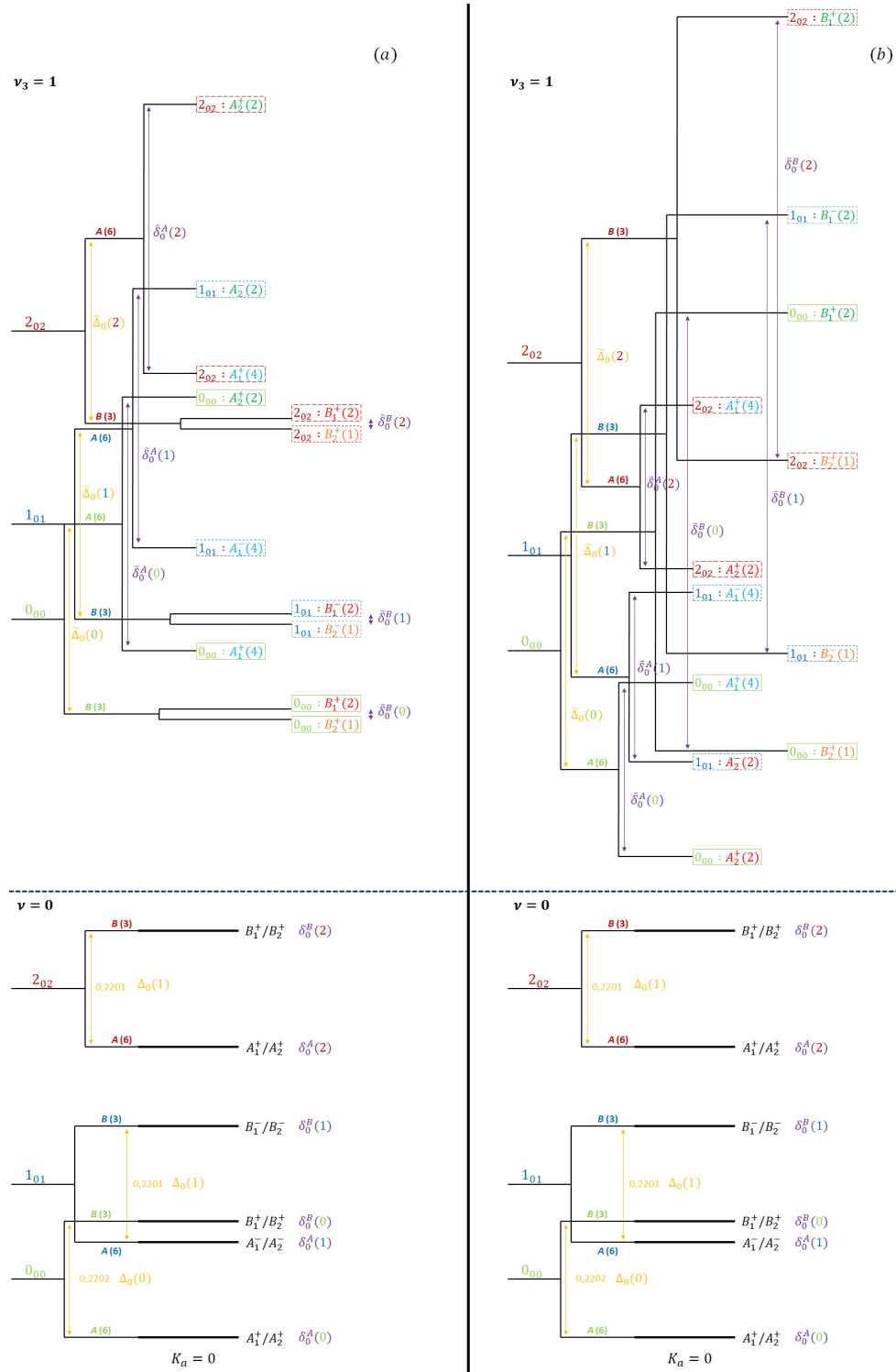


FIGURE 5.19 – Représentation des deux configurations des niveaux d'énergie pour $K_a = 0$ du complexe $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$. Les "splittings" en jaune représentent les "splittings" dûs à la rotation interne de D_2O dans le complexe et les "splittings" en mauve ceux dûs à la rotation interne de N_2 dans le complexe.

Cette dernière attribution nous apprend que la vibration intramoléculaire de D_2O dans le complexe $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$ influence donc grandement la dynamique intermoléculaire. De plus, les états d'énergie n'ont pas du tout la même forme dans les états de vibration

fondamental et excité $\nu_2 = 1$ que dans l'état de vibration excité $\nu_3 = 1$. De ce fait, on peut conclure que ce n'est pas juste la vibration intramoléculaire de D_2O dans le complexe qui influe fortement sur la dynamique intermoléculaire, mais la nature de la vibration intramoléculaire.

Transitions	J''	K''_a	K''_c	J'	K'_a	K'_c	Obs. [cm^{-1}]
$P_0^{B_2}(7)$	7	0	7	6	0	6	2784.268
$P_0^{B_2}(6)$	6	0	6	5	0	5	2784.466
$P_0^{B_2}(5)$	5	0	5	4	0	4	2784.663
$P_0^{B_2}(4)$	4	0	4	3	0	3	2784.856
$P_0^{B_2}(3)$	3	0	3	2	0	2	2785.048
$P_0^{B_2}(2)$	2	0	2	1	0	1	2785.237
$P_0^{B_2}(1)$	1	0	1	0	0	0	2785.424
$R_0^{B_2}(0)$	0	0	0	1	0	1	2785.792
$R_0^{B_2}(1)$	1	0	1	2	0	2	2785.973
$R_0^{B_2}(2)$	2	0	2	3	0	3	2786.151
$R_0^{B_2}(3)$	3	0	3	4	0	4	2786.328
$R_0^{B_2}(4)$	4	0	4	5	0	5	2786.501
$R_0^{B_2}(5)$	5	0	5	6	0	6	2786.673
$R_0^{B_2}(6)$	6	0	6	7	0	7	2786.842

TABLE 5.7 – Transitions observées dans l'état de rotation interne B_2 du complexe $D_2O - N_2$.

Transitions	J''	K''_a	K''_c	J'	K'_a	K'_c	Obs. [cm^{-1}]
$P_0^{A_1}(7)$	7	0	7	6	0	6	2784.550
$P_0^{A_1}(6)$	6	0	6	5	0	5	2784.758
$P_0^{A_1}(5)$	5	0	5	4	0	4	2784.967
$P_0^{A_1}(4)$	4	0	4	3	0	3	2785.172
$P_0^{A_1}(3)$	3	0	3	2	0	2	2785.375
$P_0^{A_1}(2)$	2	0	2	1	0	1	2785.576
$P_0^{A_1}(1)$	1	0	1	0	0	0	2785.776
$R_0^{A_1}(0)$	0	0	0	1	0	1	2786.131
$R_0^{A_1}(1)$	1	0	1	2	0	2	2786.301
$R_0^{A_1}(2)$	2	0	2	3	0	3	2786.468
$R_0^{A_1}(3)$	3	0	3	4	0	4	2786.633
$R_0^{A_1}(4)$	4	0	4	5	0	5	2786.794
$R_0^{A_1}(5)$	5	0	5	6	0	6	2786.955
$R_0^{A_1}(6)$	6	0	6	7	0	7	/
$R_0^{A_1}(7)$	7	0	7	8	0	8	2787.294
$R_0^{A_1}(8)$	8	0	8	9	0	9	2787.495

TABLE 5.8 – Transitions observées dans l'état de rotation interne A_1 du complexe $D_2O - N_2$.

Transitions	J''	K''_a	K''_c	J'	K'_a	K'_c	Obs. [cm^{-1}]
$P_0(7)$	7	0	7	6	0	6	2784.280
$P_0(6)$	6	0	6	5	0	5	2784.482
$P_0(5)$	5	0	5	4	0	4	2784.679
$P_0(4)$	4	0	4	3	0	3	2784.874
$P_0(3)$	3	0	3	2	0	2	2785.067
$P_0(2)$	2	0	2	1	0	1	2785.256
$P_0(1)$	1	0	1	0	0	0	2785.443
$R_0(0)$	0	0	0	1	0	1	2785.811
$R_0(1)$	1	0	1	2	0	2	2785.992
$R_0(2)$	2	0	2	3	0	3	2786.170
$R_0(3)$	3	0	3	4	0	4	2786.344
$R_0(4)$	4	0	4	5	0	5	2786.516
$R_0(5)$	5	0	5	6	0	6	2786.684
$R_0(6)$	6	0	6	7	0	7	2786.848

TABLE 5.9 – Transitions observées dans l'état de rotation interne A_2 ou B_1 du complexe $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$.

Transitions	J''	K''_a	K''_c	J'	K'_a	K'_c	Obs. [cm^{-1}]
$P_0(8)$	8	0	8	7	0	7	2785.014
$P_0(7)$	7	0	7	6	0	6	2785.186
$P_0(6)$	6	0	6	5	0	5	2785.356
$P_0(5)$	5	0	5	4	0	4	2785.530
$P_0(4)$	4	0	4	3	0	3	2785.707
$P_0(3)$	3	0	3	2	0	2	2785.887
$P_0(2)$	2	0	2	1	0	1	2786.068
$P_0(1)$	1	0	1	0	0	0	2786.252
$R_0(0)$	0	0	0	1	0	1	2786.624
$R_0(1)$	1	0	1	2	0	2	2786.813
$R_0(2)$	2	0	2	3	0	3	2786.003
$R_0(3)$	3	0	3	4	0	4	2787.196
$R_0(4)$	4	0	4	5	0	5	2787.392
$R_0(5)$	5	0	5	6	0	6	2787.591
$R_0(6)$	6	0	6	7	0	7	2787.749
$R_0(7)$	7	0	7	8	0	8	2788.001

TABLE 5.10 – Transitions observées dans l'état de rotation interne A_2 ou B_1 du complexe $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$.

Conclusion et perspectives

Dans ce mémoire, le spectre du complexe $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$ dans le mode de vibration excité $\nu_3 = 1$ a été étudié. Celui-ci a été enregistré à l'Université de Calgary, au Canada, grâce à l'utilisation d'un jet supersonique pulsé, sondé par un laser à cascade quantique.

Premièrement, dans le Chapitre 1, les bases théoriques du jet supersonique ont été introduites. Une brève description du phénomène nous a permis de comprendre les effets de refroidissement et d'accélération du gaz durant l'expansion du réservoir jusqu'à la chambre sous vide en passant par un petit orifice. L'évolution des vitesses et des propriétés thermodynamiques du gaz le long de l'expansion a été illustrée pour un orifice en fente et un orifice circulaire et comparée selon trois coefficients adiabatiques différents. L'évolution des températures associées aux degrés de liberté d'une particule dans un jet supersonique a été décrite en utilisant le "*sudden freeze model*". Finalement, le montage expérimental permettant d'obtenir le spectre du complexe $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$ étudié a été décrit. Les composants principaux de ce montage ont été caractérisés : la vanne pulsée dont le taux de répétition peut atteindre 125 Hz, l'orifice en fente dont la section est de $30 \text{ mm} \times 25 \text{ }\mu\text{m}$, le laser QCL émettant à une longueur d'onde comprise entre 3591.95 nm et 3585.25 nm et la cellule multi-passages dont le nombre de passages caractéristique va de 100 à 180.

Dans le Chapitre 2, des notions de la théorie des groupes ont été introduites. Tout d'abord, l'hypothèse du découplage de la fonction d'onde totale du complexe $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$ a été faite. Ensuite, les différents groupes de symétrie du complexe ont été trouvés, dont le groupe de symétrie moléculaire $\mathbf{G}_{\text{MS}} = \mathbf{G}_8$. Les représentations irréductibles ainsi que la table de caractères de ce groupe ont été données. Grâce à celle-ci et à la théorie des groupes, on a été capable de trouver les représentations irréductibles des fonctions d'onde de spin nucléaire, de spin électronique, de rotation interne, de rotation, de vibration et électronique. Le produit direct de ces représentations nous a permis de connaître les représentations des états d'énergie rovibronique et de rotation interne ainsi que leur poids statistique.

Dans le Chapitre 3, l'état de l'art du complexe $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$ a été fait. Premièrement, la structure du complexe a pu être trouvée grâce au travail effectué par Leung *et al.* [17], Sadlej *et al.* [16] et Wang et Carrington [18], qui ont étudié celle-ci expérimentalement par spectroscopie micro-ondes ou théoriquement par calculs *ab initio*. Ensuite, l'agencement des niveaux d'énergie pour $K_a = 0$ a été présenté. Les sous-bandes $K_a = 1 \leftarrow 0$, $K_a = 0 \leftarrow 0$ et $K_a = 0 \leftarrow 1$ dans la région du mode de pliage $\nu_2 = 1$ du complexe obtenues par Zhu *et al.* [19] ont été illustrées et ses constantes moléculaires ont été données. Enfin, l'étude de Wang et Carrington a permis de connaître les niveaux d'énergie dans l'état fondamental de vibration du complexe $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$ ainsi que la valeur des "splittings" dûs aux rotations internes des molécules D_2O et N_2 . Celle-ci nous a aussi permis de calculer les "splittings" de la toupie asymétrique $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$ dans l'état vibrationnel fondamental pour $J = 0, 1, 2, 3, 4$.

Dans le Chapitre 4, la théorie permettant de décrire l'intensité d'une transition a été décrite ainsi que la théorie sur les règles de sélection. Après avoir déterminé que les transitions possibles pour le complexe $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$ dans le mode de vibration excité $\nu_3 = 1$ sont des transitions de type a , les règles de sélection pour les transitions autorisées entre les états rovibroniques et de rotation interne du complexe ont été données en fonction de K_a et K_c . Le paramètre d'asymétrie du complexe a finalement été obtenu avec les constantes rotationnelles de Zhu *et al.* [19]. Grâce à ces constantes, les "splittings" asymétriques pour les différents états d'énergie du complexe ont été calculés ainsi que la différence entre ces "splittings" pour les transitions autorisées.

Enfin, dans le Chapitre 5, le spectre du complexe $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$ dans la région de l'étirement asymétrique $\nu_3 = 1$ a été étudié. Premièrement, celui-ci a été mis en parallèle avec le spectre du mélange des gaz moléculaires D_2O et He afin d'être simplifié. Ensuite, des séries de raies ont été cherchées sur ce spectre, et quatre ont été identifiées. Deux scénarios ont été envisagés pour expliquer les transitions observées dans ces progressions de raies. Dans le premier scénario, des sous-bandes $K_a = 0 \leftarrow 0$ et $K_a = 1 \leftarrow 1$ étaient observées. Bien que l'attribution des transitions $K_a = 0 \leftarrow 0$ fonctionnait bien, plusieurs anomalies ont été détectées pour l'attribution des transitions $K_a = 1 \leftarrow 1$, notamment le fait qu'aucune branche Q n'était observée et que la différence entre les transitions P et R pour $K_a = 1$ était trop faible. Dans le deuxième scénario, les quatre composantes (dûes aux rotations internes de D_2O et N_2 dans le complexe) des transitions $K_a = 0 \leftarrow 0$ étaient observées. Bien que le "splitting" des niveaux d'énergie dû à la rotation interne de N_2 dans le mode de vibration excité $\nu_3 = 1$ était très élevé par rapport à celui des études précédentes pour $\nu_2 = 1$ et à celui de l'état de vibration fondamental, ce scénario était convaincant. Les transitions observées pour les niveaux A_1 et B_2 ont donc été attribuées, ainsi que celles des niveaux A_2 et B_1 mais, ne sachant pas distinguer celles-ci par rapport au diagramme des niveaux d'énergie, aucune conclusion concernant ces niveaux n'a été prise. Cinquante-huit transitions $K_a = 0 \leftarrow 0$ ont finalement été attribuées, sans tenir compte de l'incertitude sur les deux états A_2 et B_1 .

En conclusion, la vibration intramoléculaire $\nu_3 = 1$ de la molécule D_2O dans le complexe $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$ semble impacter grandement la dynamique intermoléculaire. Plus que la vibration intramoléculaire de cette molécule, c'est la nature de cette vibration qui influe le plus fortement sur la dynamique intermoléculaire. Il serait intéressant de vérifier cette hypothèse et de voir si les mêmes effets sont observés dans la région de l'étirement symétrique $\nu_1 = 1$ de D_2O dans le complexe. Le spectre du complexe $\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$ dans la région du mode de pliage $\nu_1 = 1 + \nu_3 = 1$ a été mesuré à l'Université de Calgary. Il serait donc aussi intéressant d'analyser ce spectre à la lumière de notre travail afin de découvrir si les mêmes propriétés sont observées dans ce cas, si la différence de la nature du mode de vibration d'étirement joue un rôle et si la nature des noyaux de deutérium ou d'hydrogène impacte cette dynamique intermoléculaire.

Bibliographie

- [1] Z. Li, H. W. Barker, and L. Moreau. The variable effect of clouds on atmospheric absorption of solar radiation. *Nature*, 376 :486–490, 1995.
- [2] R. D. Cess, M. H. Zhang, P. Minnis, L. Corsetti, E. G. Dutton, B. W. Forgan, D. P. Garber, W. L. Gates, J. J. Hack, E. F. Harrison, X. Jing, J. T. Kiehi, C. N. Long, J.-J. Morcrette, G. L. Potter, V. Ramanathan, B. Subasilar, C. H. Whitlock, D. F. Young, and Y. Zhou. Absorption of solar radiation by clouds : Observations versus models. *Science*, 267(5197) :496–499, 1995.
- [3] P. Pilewskie and F. P. J. Valero. Direct observations of excess solar absorption by clouds. *Science*, 267(5204) :1626–1629, 1995.
- [4] V. Ramanathan, B. Subasilar, G. J. Zhang, W. Conant, R. D. Cess, J. T. Kiehi, H. Grassi, and L. Shi. Warm pool heat budget and shortwave cloud forcing : A missing physics? *Science*, 267(5197) :499–503, 1995.
- [5] H. G. Kjaergaard, G. R. Low, T. W. Robinson, and D. L. Howard. Calculated oh-stretching vibrational transitions in the water–nitrogen and water–oxygen complexes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(38) :8955–8962, 2002.
- [6] K. P. Shine, I. V. Ptashnik, and G. Rädel. The water vapour continuum : Brief history and recent developments. *Surveys in Geophysics*, 33(3) :535–555, 2012.
- [7] P. Varanasi, S. Chou, and S. S. Penner. Absorption coefficients for water vapor in the 600–1000 cm⁻¹ region. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 8(8) :1537 – 1541, 1968.
- [8] P. Chýlek and D. J. W. Geldart. Water vapor dimers and atmospheric absorption of electromagnetic radiation. *Geophysical Research Letters*, 24(16) :2015–2018, 1997.
- [9] Z. Slanina and A. V. Vigasin. *Molecular Complexes In Earth’s, Planetary Cometary And Interstellar Atmospheres*. World Scientific Publishing Company, 1998.
- [10] H. G. Kjaergaard, T. W. Robinson, D. L. Howard, J. S. Daniel, J. E. Headrick, and V. Vaida. Complexes of importance to the absorption of solar radiation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(49) :10680–10686, 2003.
- [11] N. Goldman, C. Leforestier, and R. J. Saykally. Water dimers in the atmosphere II : Results from the VRT(ASP-W)III potential surface. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(5) :787–794, 2004.
- [12] V. Vaida. Perspective : Water cluster mediated atmospheric chemistry. *The Journal of Chemical Physics*, 135(2) :020901, 2011.

- [13] J. S. Daniel, S. Solomon, H. G. Kjaergaard, and D. P. Schofield. Atmospheric water vapor complexes and the continuum. *Geophysical Research Letters*, 31(6), 2004.
- [14] I. M. Svishchev and R. J. Boyd. van der waals complexes of water with oxygen and nitrogen : infrared spectra and atmospheric implications. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(37) :7294–7296, 1998.
- [15] S. Kuma, M. N. Slipchenko, K. E. Kuyanov, T. Momose, and A. F. Vilesov. Infrared spectra and intensities of the H_2O and N_2 complexes in the range of the ν_1 - and ν_3 -bands of water. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(33) :10046–10052, 2006.
- [16] J. Sadlej, B. Rowland, J. P. Delvin, and V. Buch. Vibrational spectra of water complexes with H_2 , N_2 , and CO . *The Journal of Chemical Physics*, 102 :4804–4818, 1995.
- [17] H. O. Leung, M. D. Marshall, R. D. Suenram, and F. J. Lovas. Microwave spectrum and molecular structure of the $\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$ complex. *The Journal of Chemical Physics*, 90 :700, 1989.
- [18] X.-G. Wang and T. Carrington Jr. The vibration-rotation-tunneling levels of $\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$ and $\text{N}_2 - \text{D}_2\text{O}$. *The Journal of Chemical Physics*, 143, 2015.
- [19] Y. Zhu, R. Zheng, S. Li, Y. Yang, and C. Duan. Infrared spectra and tunneling dynamics of the $\text{N}_2 - \text{D}_2\text{O}$ and $\text{OC} - \text{D}_2\text{O}$ complexes in the ν_2 bend region of D_2O . *The Journal of Chemical Physics*, 139(214309), 2013.
- [20] S. D. Springer, B. A. McElmurry, Z. Wang, I. I. Leonov, R. R. Lucchese, J. W. Bevan, and L. H. Coudert. Rovibrational analysis of the water bending vibration in the mid-infrared spectrum of atmospherically significant $\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$ complex. *Chemical Physics Letters*, 633 :229 – 233, 2015.
- [21] Y. I. Baranov, I. A. Buryak, S. E. Lokshtanov, V. A. Lukyanchenko, and A. A. Vigasin. $\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$ collision-induced absorption band intensity in the region of the N_2 fundamental : *ab initio* investigation of its temperature dependence and comparison with laboratory data. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 370(1668) :2691–2709, 2012.
- [22] M. Herman, R. Georges, M. Hepp, and D. Hurtmans. High resolution fourier transform spectroscopy of jet-cooled molecules. *International Reviews in Physical Chemistry*, 19 (2) :277–325, 2000.
- [23] J. M. Hayes. Analytical spectroscopy in supersonic expansion. *Chem. Rev.*, 87 : 745–760, 1987.
- [24] R. E. Smalley, L. Wharton, and D. H. Levy. Critical assessment use of supersonic jet spectrometry for complexe mixture analysis (IUPAC technical report). *Pure and applied chemistry*, 75 :4977–4989, 1975.
- [25] R. Georges. La conservation de l’énergie. Notes de cours, ULB, 2001.
- [26] H. Jeanmart. Lfsab1302 chimie-physique 2 : Partie TCG et gaz parfait - notes de synthèse. Notes de cours, UCL-EPL, 2015.

- [27] D. Wilmart. Chemical and physical characterization of a cold plasma. Master’s thesis, UCL-EPL, 2016-2017.
- [28] H. Ashkenas and F. S. Sherman. Rarefied gas dynamics, IVth symposium. *J. H. de Leeuw (Academic, New-York)*, 2 :84–105, 1966.
- [29] J. Toennis and K. Winkelman. Theoretical studies of highly expanded free jets : Influence of quantum effects and a realistic intermolecular potential. *The Journal of Chemical Physics*, 66(9) :3965, May 1977.
- [30] M. Schulz-Weiling, H. Sadeghi, J. Hung, and E. Grant. On the evolution of the phase-space distributions of a non-spherical molecular ultracold plasma in a supersonic beam. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 49(19), 2016.
- [31] J. N. Oliaee. *High-Resolution Infrared Spectroscopy of van der Waals Clusters of Nitrous Oxide, Carbon Dioxide and OCS-R Complexes*. PhD thesis, University of Calgary, Canada, 2013.
- [32] J. B. McManus, P. L. Kebabian, and M. S. Zahniser. Astigmatic mirror multipass absorption cells for long-path-length spectroscopy. *Applied Optics*, 34(18) :3336–3348, 1995.
- [33] P. R. Bunker and P. Jensen. *Molecular Symmetry and Spectroscopy*. NRC Research Press, Ottawa, Ontario, Canada, e-book edition, 2012.
- [34] A. S. Tulegenov, R. J. Wheatley, M. P. Hodges, and A. H. Harvey. Intermolecular potential and second virial coefficient of the water-nitrogen complex. *The Journal of Chemical Physics*, 126(094305), 2007.
- [35] L. H. Coudert and J. T. Hougen. Tunneling splittings in the water dimer : Further development of the theory. *The Journal of Molecular Spectroscopy*, 130 :89–119, 1988.
- [36] H. W. Kroto. *Molecular Rotation Spectra*. Dover phoenix editions. Dover Publications, 2003.
- [37] S. Coussan, A. Loutellier, J. P. Perchard, S. Racine, and Y. Bouteiller. Matrix isolation infrared spectroscopy and DFT calculations of complexes between water and nitrogen. *Journal of Molecular Structure*, 471(1) :37–47, 1998.
- [38] J. K. G. Watson. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules. III. sextic coefficients. *The Journal of Chemical Physics*, 48(10) :4517–4524, 1968.
- [39] Philip R. Bunker. 11 - near symmetry, perturbations, and optical selection rules. In *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, pages 268–328. Academic Press, 1979.
- [40] R. N. Zare. *Angular Momentum : Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics*. John Wiley & Sons, Inc., New-York, United States of America, 1988.
- [41] P. F. Bernath. *Spectra of Atoms and Molecules*. Topics in physical chemistry. Oxford University Press, 1995.
- [42] MATLAB. *version 9.0 (R2016a)*. The MathWorks Inc., Natick, Massachusetts, 2016.

- [43] C. M. Western. PGOPHER, a program for simulating rotational, vibrational and electronic spectra. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 186, 2016.
- [44] J. Tennyson, P. F. Bernath, L. R. Brown, A. Campargue, A. G. Császár, L. Daumont, R. R. Gamache, J. T. Hodges, O. V. Naumenko, O. L. Polyansky, L. S. Rothman, R. A. Toth, A. C. Vandaele, N. F. Zobov, S. Fally, A. Z. Fazliev, T. Furtenbacher, I. E. Gordon, S.-M. Hu, S. N. Mikhailenko, and B. A. Voronin. IUPAC critical evaluation of the rotational–vibrational spectra of water vapor. part II : Energy levels and transition wavenumbers for HD¹⁶O, HD¹⁷O, and HD¹⁸O. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 111(15) :2160–2184, 2010.
- [45] A. Barclay, A. van der Avoird, A. R. W. McKellar, and N. Moazzen-Ahmadi. The water-carbon monoxide dimer : new infrared spectra, *ab initio* rovibrational energy level calculations, and an interesting intermolecular mode. *Journal of the American Chemical Society*, 2019. Soumis.
- [46] M. J. Zucrow and J. D. Hoffman. *Gas dynamics. Volume 2 - Multidimensional flow*. John Wiley and Sons, Inc., New-York, 1977.
- [47] T. Imasaka, D. S. Moore, and T. Vo-Dinh. The fluorescence excitation spectrum of rotationally cooled NO₂. *The Journal of Chemical Physics*, 63(7) :975–998, 2003.

Annexes

Annexe A

Jet supersonique

A.1 Description thermodynamique

A.1.1 Définition de la vitesse du son et du nombre de Mach

Lors d'une transformation adiabatique et isentropique, la vitesse du son peut être définie comme la propagation d'une petite perturbation de pression dans le fluide et est donnée par l'Equation A.1.1.

$$a = \sqrt{\left(\frac{dP}{d\rho}\right)_s} \quad (\text{A.1.1})$$

En transformant l'équation d'un gaz parfait $PV = nRT$ en $P = \frac{\rho RT}{M_m}$ et en utilisant le fait que pour une transformation isentropique : $P \left(\frac{1}{\rho}\right)^\gamma = \text{constant}$, l'expression de la vitesse du son devient :

$$a = \sqrt{\frac{\gamma P}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M_m}} = \sqrt{\gamma R^* T} \quad (\text{A.1.2})$$

avec $R^* = R/M_m$ la constante spécifique des gazs parfaits, dépendante du gaz considéré, et γ le coefficient adiabatique ou le rapport entre la capacité calorifique à pression constante c_P et celle à volume constant c_V : $\gamma = \frac{c_P}{c_V}$.

Le nombre de Mach est, quant à lui, définit comme le rapport entre la vitesse moyenne locale de l'écoulement, u , et la vitesse locale du son, a , [25] :

$$M = \frac{u}{a} \quad (\text{A.1.3})$$

Trois types d'écoulement peuvent être identifiés en fonction du nombre de Mach : l'écoulement en régime supersonique si $M > 1$, celui en régime sonique si $M = 1$ et celui en régime subsonique si $M < 1$. Le régime supersonique pourra donc être atteint si la vitesse moyenne de l'écoulement augmente suffisamment ou si la vitesse du son diminue suffisamment également. Comme décrite par l'Equation A.1.2, la vitesse du son peut être réduite en diminuant la pression. C'est une des raisons pour laquelle la pression dans le réservoir de gaz est beaucoup plus grande que celle dans la chambre sous vide : $P_0 \gg P_b$. Si la vitesse du son devient plus basse que la vitesse moyenne de l'écoulement, le jet obtenu est un jet supersonique.

A.1.2 Expansion en système ouvert

Considérons un système ouvert dans un volume contrôlé comme illustré sur la Figure A.1 dans lequel on néglige l'effet des ondes de choc (décrit dans l'Annexe A.2) et de la viscosité (pour un réservoir à haute pression, les effets de la viscosité du gaz sur le flux sont mineurs [22]). La description de l'écoulement dans ce volume peut se faire en utilisant la *première loi de la thermodynamique*, donnée par l'Equation A.1.4.

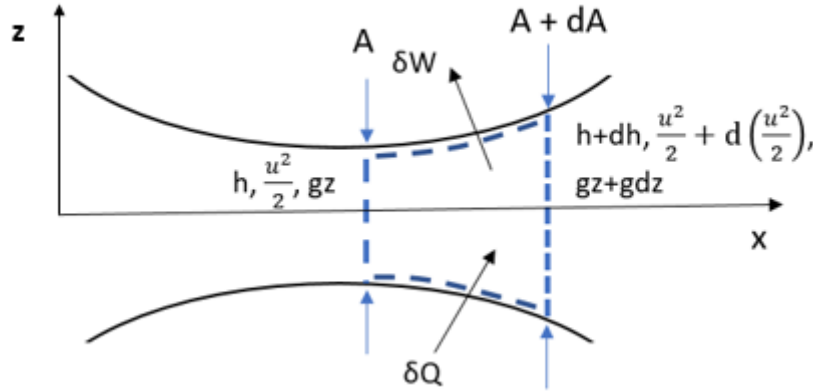


FIGURE A.1 – Représentation schématique de la conservation d'énergie dans un volume contrôlé pour un écoulement de gaz en système ouvert. Image reproduite à partir de la référence [46].

$$W_m = h + \frac{u^2}{2} + gz - Q \quad (\text{A.1.4})$$

avec $\frac{u^2}{2}$ l'énergie cinétique du gaz par unité de masse, W_m le travail mécanique effectué par le flux sur le système par unité de masse, h l'enthalpie du flux par unité de masse, Q la quantité de chaleur reçue par le flux par unité de masse et gz l'énergie potentielle du flux par unité de masse.

Pour une variation infinitésimale, l'expression devient :

$$\delta W_m = dh + d\left(\frac{u^2}{2}\right) + gdz - \delta Q \quad (\text{A.1.5})$$

Dans la zone de refroidissement, décrite dans la Section 1.2, le flux de gaz peut être considéré comme adiabatique ($\delta Q = 0$), compressible et stationnaire [30]. De plus, l'écoulement du gaz est considéré comme un écoulement libre car il est provoqué seulement par une différence de pression. Cela signifie qu'aucun travail extérieur n'est appliqué sur le flux : $\delta W_m = 0$. L'Equation A.1.5 peut donc être réarrangée pour donner l'équation du flux supersonique de Saint-Venant [25], décrite par l'Equation A.1.6.

$$dh + d\left(\frac{u^2}{2}\right) + gdz = 0 \quad (\text{A.1.6})$$

En considérant un gaz parfait, $dh = c_P dT$ (on fait l'hypothèse que c_P est indépendante de la température) et en négligeant le terme d'énergie potentielle (négligeable par rapport à l'enthalpie et l'énergie cinétique pour un gaz [25]), l'Equation A.1.6 devient :

$$c_P dT + d\left(\frac{u^2}{2}\right) = 0 \quad (\text{A.1.7})$$

Dans le cas de la situation illustrée à la Figure A.1, avec $u_0 = 0$, l'Equation A.1.7 donne :

$$c_P T_0 = c_P T + \frac{1}{2} u^2 \quad (\text{A.1.8})$$

avec $c_P T_0$ l'énergie thermique des molécules de gaz dans le réservoir, $c_P T$ l'énergie thermique des molécules de gaz en expansion dans la chambre à vide et $\frac{1}{2} u^2$ l'énergie cinétique des molécules de gaz en expansion. Cette équation provient du fait que les molécules de gaz subissent un grand nombre de collisions au voisinage de l'orifice lorsque $\lambda_0 < D$. Durant l'expansion, l'énergie thermique du gaz associée aux nombreux mouvements aléatoires des molécules sera convertie en énergie cinétique associée au mouvement dirigé des molécules dans la chambre à vide. C'est-à-dire que l'accélération du fluide est accompagnée par une baisse de la température T du flux [22]. Cette situation est illustrée à la Figure A.2.

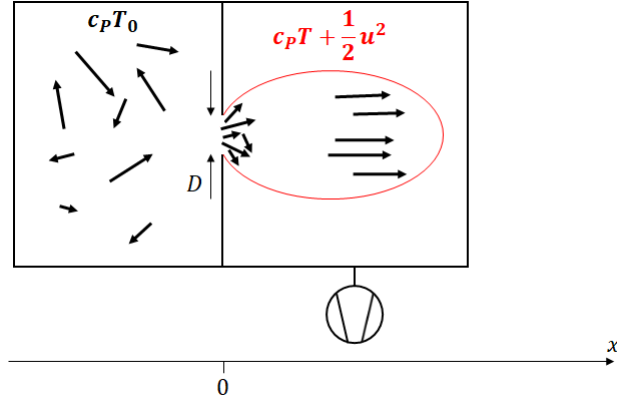


FIGURE A.2 – Représentation schématique de la conversion d'énergie thermique d'un gaz dans le réservoir en énergie cinétique lors de l'expansion. Les vitesses des particules sont représentées par des vecteurs. Dans le réservoir, la norme et la direction de la vitesse des particules sont aléatoires. Au niveau de l'orifice de diamètre D , celles-ci tendent à s'uniformiser. Plus loin dans l'expansion, la vitesse des particules est dirigée dans la direction x et la norme de la vitesse dans cette direction tend à s'uniformiser pour chaque particule. Image adaptée à partir de la référence [27].

Idéalement, ce processus s'arrête lorsque toute l'énergie thermique a été convertie en énergie cinétique, par exemple quand la vitesse maximale du flux u_{max} a été atteinte [22]. En prenant $T \rightarrow 0$, l'Equation A.1.8 donne :

$$u_{max} = (2c_P T_0)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.1.9})$$

L'évolution de la distribution des vitesses des molécules de gaz en expansion dans la direction x peut être exprimée en fonction du nombre de Mach. Elle est donnée par l'Equation A.1.10 [47] et est illustrée à la Figure A.3, pour un gaz d'argon.

$$f(v_x) = \left(\frac{M_m}{RT_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{\gamma-1}{2}M^2\right)^{\frac{3}{2}} v_x^3 \exp\left(-\left[\left(\frac{M_m}{2RT_0}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{\gamma-1}{2}M^2\right)^{\frac{1}{2}} v_x - \left(\frac{\gamma}{2}\right)^{\frac{1}{2}} M\right]^2\right) \quad (\text{A.1.10})$$

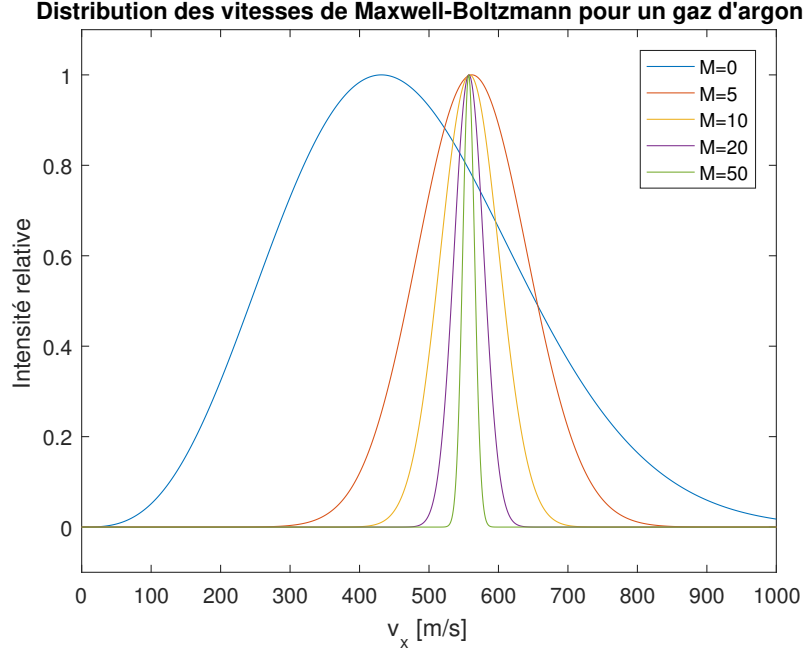


FIGURE A.3 – Distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann (à une dimension) pour un gaz d'argon en expansion dans la direction x , pour différentes valeurs du nombre de Mach.

Dans le réservoir de gaz, les normes et directions des vitesses des molécules sont aléatoires. Le nombre de molécules dont le mouvement est dirigé dans une direction particulière est le même que celui des molécules dont le mouvement est dirigé dans la direction opposée. La distribution des vitesses des molécules dans une direction particulière aura donc la forme d'une gaussienne centrée en 0. Lors de l'expansion du gaz, la distribution des vitesses gardera la forme d'une gaussienne, toutefois, la largeur de celle-ci rétrécira plus le nombre de Mach sera grand. Comme expliqué dans la Section 1.1.1, cela aura pour effet de refroidir le gaz en expansion. Nous verrons plus tard que le rétrécissement de la distribution des vitesses est relié plus spécifiquement à la température translationnelle T_t du gaz. L'augmentation du nombre de Mach ($M = u/a$) est due à l'augmentation de la vitesse moyenne de l'écoulement dans la direction x (initialement : $u_0 \approx 0$) et à la diminution de la vitesse du son.

A.1.3 Expansion isentropique

Dans une expansion supersonique, il y a de grands gradients de température et de vitesse, mais comme la conductivité thermique et la viscosité du gaz sont faibles, l'expansion peut être considérée comme réversible. De plus, pour un réservoir de gaz à haute pression, les effets des transferts de chaleur sur le flux sont mineurs [22] et sont donc négligés.

La transformation peut donc être considérée comme isentropique [22] (transformation adiabatique réversible). Ces différentes approximations nous permettent d'utiliser l'équation d'état adiabatique de Poisson [30]. Pour un gaz parfait (loi des gaz parfaits : $PV = nRT$), l'expansion isentropique d'un gaz de l'état initial (P_0, ρ_0, T_0) à l'état final (P, ρ, T) est donnée par les Equations A.1.11, A.1.12 et A.1.13 :

$$\frac{P}{P_0} = \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (\text{A.1.11})$$

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \quad (\text{A.1.12})$$

$$\frac{P}{P_0} = \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{\gamma} \quad (\text{A.1.13})$$

avec γ le coefficient adiabatique : $\gamma = \frac{c_P}{c_V}$. Il vaut $\frac{5}{3}$ pour un gaz parfait monoatomique, $\frac{7}{5}$ pour un gaz parfait diatomique (en ignorant les vibrations) et $\frac{9}{7}$ pour un gaz parfait polyatomique.

En regardant les équations, on voit que la température T dans l'expansion sera donc plus froide pour un gaz parfait monoatomique que pour un gaz parfait diatomique ou polyatomique. En effet, pour un gaz monoatomique, la capacité calorifique à volume constant c_V est plus faible que pour un gaz polyatomique à cause de l'absence des degrés de liberté rotationnels et vibrationnels pour le gaz monoatomique. L'utilisation d'un gaz porteur monoatomique permet de tenir compte de cette propriété. Généralement, une grande concentration de ce gaz porteur (≥ 90 %) est mixée à une faible concentration du gaz polyatomique que l'on veut étudier afin d'obtenir un meilleur refroidissement de celui-ci.

En utilisant la relation de Mayer : $c_P - c_V = R^*$ et la définition du coefficient adiabatique : $\gamma = \frac{c_P}{c_V}$, on obtient la relation suivante :

$$c_P = \frac{\gamma R^*}{\gamma - 1} \quad (\text{A.1.14})$$

En combinant cette équation avec les Equations A.1.2 et A.1.8, il est possible d'exprimer la vitesse du son en fonction du nombre de Mach M :

$$\frac{a_0^2}{\gamma - 1} = \frac{a^2}{\gamma - 1} + \frac{u^2}{2} \quad (\text{A.1.15})$$

$$a_0^2 = a^2 \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right) \quad (\text{A.1.16})$$

Finalement, avec les Equations A.1.11 et A.1.12, on obtient l'évolution de la pression, température, densité et vitesse de l'écoulement en fonction du nombre de Mach ($M = u/a$). Ces équations sont exprimées ci-dessous :

$$\frac{P}{P_0} = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right)^{\frac{-\gamma}{\gamma-1}} \quad (\text{A.1.17})$$

$$\frac{T}{T_0} = \frac{1}{\left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right)} \quad (\text{A.1.18})$$

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2\right)^{\frac{-1}{\gamma-1}} \quad (\text{A.1.19})$$

$$u = a_0 \sqrt{\frac{2M^2}{2 + (\gamma - 1)M^2}} \quad (\text{A.1.20})$$

Il est important de préciser que la valeur du nombre de Mach évolue en fonction de la distance parcourue dans la zone de refroidissement x par rapport à l'orifice. Les Equations A.1.21 et A.1.22 donne cette évolution [22] :

$$M = \left(\frac{x}{D}\right)^{\left(\frac{\gamma-1}{j}\right)} \sum_{n=0}^{n=3} \left(\frac{A_n}{(x/D)^n}\right), \quad \text{pour } \frac{x}{D} > 0.5 \quad (\text{A.1.21})$$

$$M = 1.0 + a_2 \left(\frac{x}{D}\right)^2 + a_3 \left(\frac{x}{D}\right)^3, \quad \text{pour } 0 < \frac{x}{D} < 1.0 \quad (\text{A.1.22})$$

où, pour une expansion axisymétrique : $j = 1$ et D représente le diamètre de l'orifice, et pour une expansion planaire : $j = 2$ et D représente la largeur de la fente. a_2, a_3, A_n sont des paramètres d'ajustements dépendants de γ . L'évolution du nombre de Mach en fonction de x/D est donnée sur la Figure A.4 pour un gaz monoatomique, diatomique et polyatomique en expansion axisymétrique ou planaire. Les valeurs des paramètres d'ajustements sont données dans le tableau ci-dessous pour les différents coefficients adiabatiques γ [22].

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

La vitesse maximale du gaz en expansion peut être trouvée grâce à l'Equation A.1.9 et à la relation de Mayer :

$$u_{max} = (2c_P T_0)^{\frac{1}{2}} = \left[2R^* T_0 \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1}\right)\right]^{1/2} \quad (\text{A.1.23})$$

Comme expliqué plus haut, la vitesse moyenne de l'écoulement augmente dans l'expansion, mais par contre, la vitesse du son diminue. En effet, la vitesse du son est proportionnelle à $T^{1/2}$ (voir Equation A.1.2), et comme T diminue dans l'expansion, la vitesse du son diminuera aussi. Elle sera donc maximale dans le réservoir de gaz, lorsque $T = T_0$: $a_{max} = a_0$. L'évolution des vitesses relatives u/u_{max} et a/a_0 peut être obtenue en fonction de la distance parcourue au-delà de l'orifice et est montrée sur la Figure A.5. Après inspection de cette figure, on peut voir que la vitesse maximale du flux pour un jet axisymétrique est atteinte lorsque $\frac{x}{D} \approx 10$, c'est à dire $M = 15$ pour un gaz monoatomique (voir Figure A.4). Toutefois, en pratique, le nombre de Mach augmente jusqu'à des valeurs beaucoup plus élevées à cause de la diminution de la densité du flux qui réduit la vitesse du son (voir Equation A.1.1 et A.1.2).

Enfin, comme les propriétés thermodynamiques du jet dépendent du nombre de Mach, l'évolution des rapports $T/T_0, \rho/\rho_0, P/P_0$ peut être obtenue en fonction de la distance parcourue dans l'expansion et est illustrée à la Figure A.6 pour un gaz monoatomique.

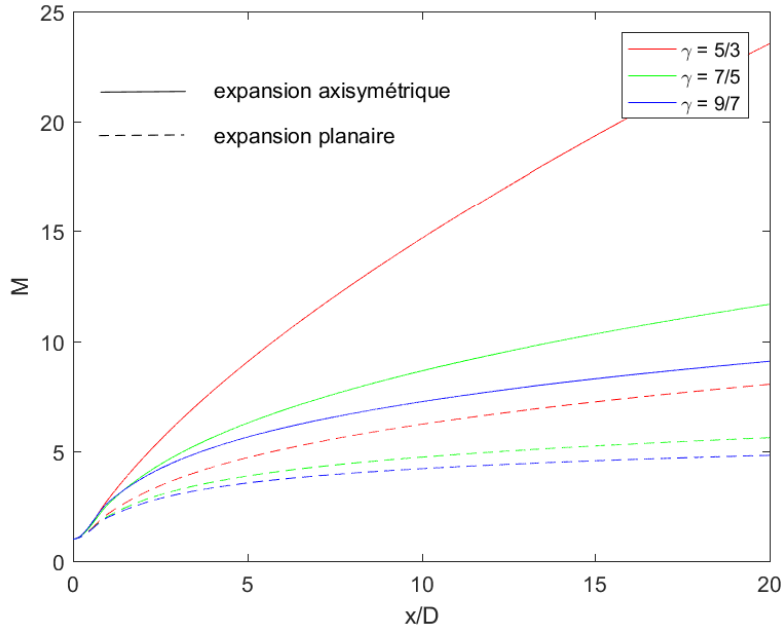


FIGURE A.4 – Graphe de l'évolution du nombre de Mach en fonction de x/D la distance au-delà de l'orifice pour un jet axisymétrique et pour un jet planaire, selon différentes valeurs de γ .

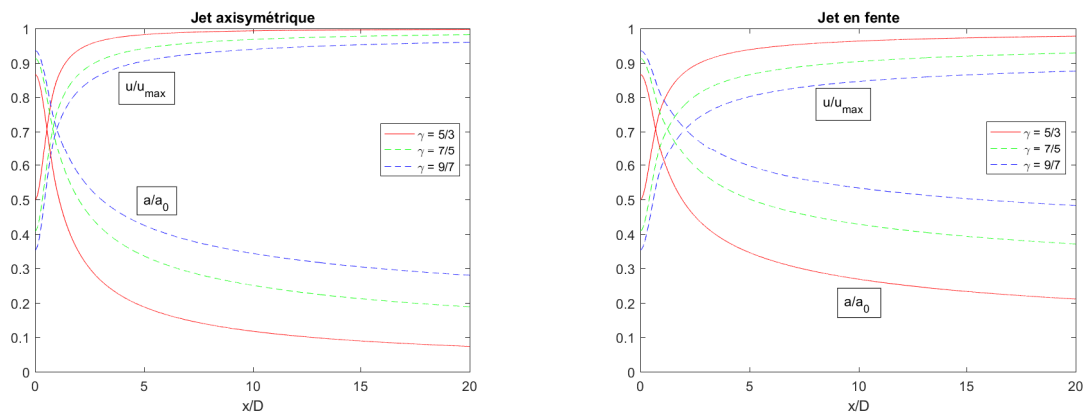


FIGURE A.5 – Évolution de la vitesse relative du flux u/u_{max} et de la vitesse relative du son a/a_0 en fonction de la distance au-delà de l'orifice pour différentes valeurs de γ dans le cas d'un orifice circulaire (à gauche), et d'un orifice en fente (à droite).

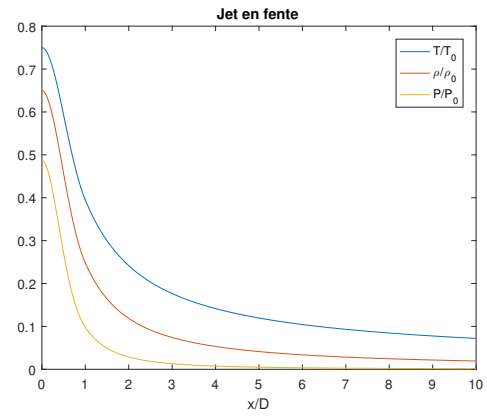
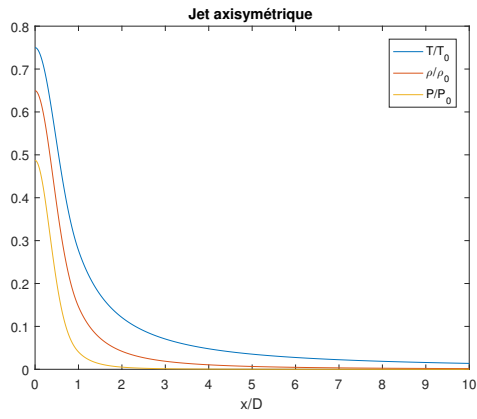


FIGURE A.6 – Évolution des grandeurs thermodynamiques d'un jet T/T_0 , ρ/ρ_0 , P/P_0 en fonction de la distance au-delà de l'orifice dans le cas d'un orifice circulaire (à gauche) et d'un orifice en fente (à droite).

A.2 Ondes de choc

Des molécules de gaz résiduelles subsistent dans la chambre à vide à cause de l'impossibilité de réaliser un vide complet suite aux contraintes mécaniques des pompes. L'interaction de ce gaz avec les molécules dans l'expansion supersonique va donner naissance à des ondes de choc, entourant le jet de gaz. En effet, lorsque la densité du gaz en expansion se rapproche de la densité du gaz résiduel, les collisions entre les deux gaz vont altérer fortement la distribution des vitesses des molécules. De fait, la vitesse des molécules de gaz résiduelles est beaucoup plus petite que celle des molécules du gaz en expansion. La vitesse des molécules du gaz en expansion va fortement diminuer suite aux collisions et cela va mener à une région de forts gradients de vitesse, température et pression. La surface de discontinuité séparant cette région de la région moléculaire libre (aussi appelée zone de silence) est appelée onde de choc. Deux ondes de choc peuvent être distinguées comme illustré à la Figure A.7 : une onde de choc latérale, sous la forme d'une parabole, et une onde de choc perpendiculaire à l'axe du jet qui se situe à la fin de la zone de silence : le disque de Mach.

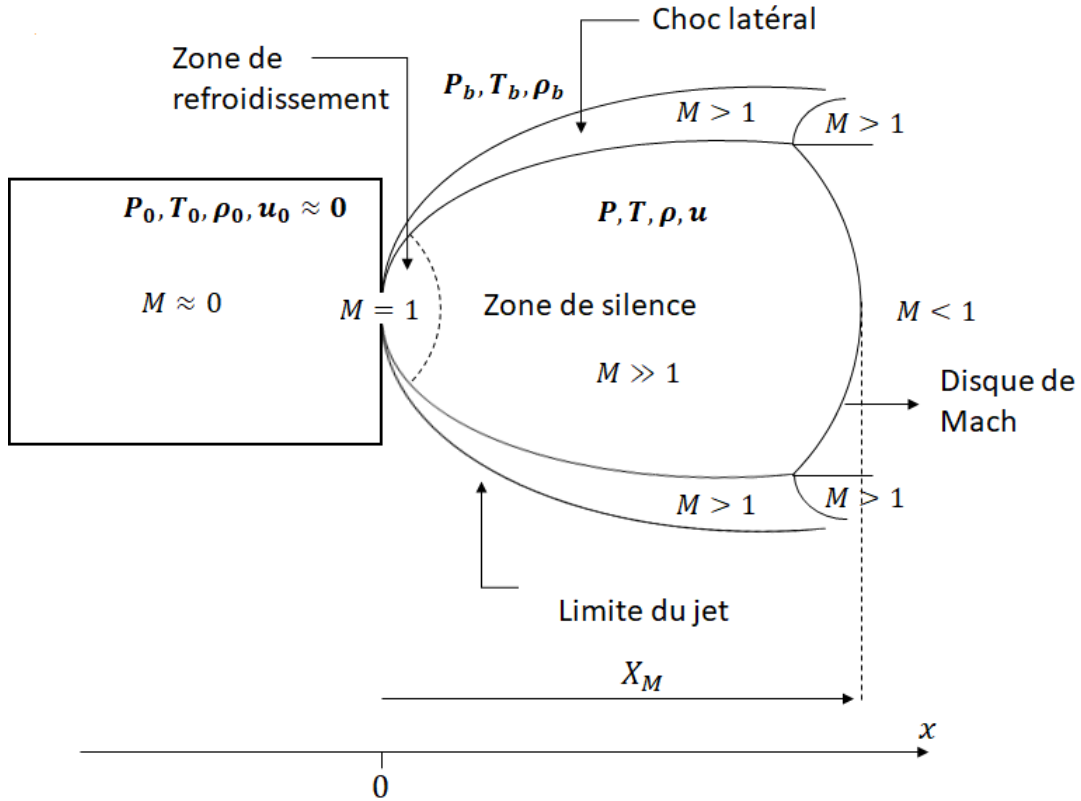


FIGURE A.7 – Illustration des ondes de choc et des zones existantes lors d'une expansion supersonique. Image adaptée des références [25, 27].

Le flux de gaz va être fortement ralenti en traversant les ondes de choc latérales mais va rester supersonique [22]. Il ne deviendra subsonique qu'après avoir traversé l'onde de choc normale. Celle-ci se situe à une distance X_M de l'orifice de diamètre D . Cette distance dépend de la pression initiale du réservoir et de la pression résiduelle dans la chambre à vide [28] :

$$X_M = 0.67D \left(\frac{P_0}{P_b} \right)^{1/2} \quad (\text{A.2.1})$$

Le domaine de validité de cette relation est $15 \leq \frac{P_0}{P_b} \leq 17000$ [25]. À l'intérieur de ces ondes de choc, la description de la zone de refroidissement et de la zone de silence donnée préalablement est adéquate. Les ondes de choc agissent comme des boucliers [25] empêchant les molécules du gaz résiduel de venir perturber le gaz en expansion.

À titre d'exemple, on calcule ici la valeur de X_M afin se rendre compte de son ordre de grandeur. Les pressions P_0 et P_b obtenues lors de la mesure du spectre de $\text{D}_2\text{O} - \text{N}_2$ que nous allons étudier valent respectivement ~ 11 bar et $\sim 1.33 \times 10^{-7}$ bar. Le rapport des pressions est donc égal à $\frac{P_0}{P_b} = \frac{11}{1.33 \times 10^{-7}} = 8.27 \times 10^7$, ce qui est beaucoup plus grand que la borne supérieure du domaine de validité de l'Equation A.2.1 (17000). Calculons donc cette distance X_M au niveau de cette borne supérieure, pour un diamètre $D = 1$ mm :

$$X_M = 0.67 \times 1 \times 10^{-3} \times (17000)^{1/2} \quad (\text{A.2.2})$$

$$= 0.0874 \text{ m} \quad (\text{A.2.3})$$

Ce résultat montre que la distance du disque de Mach par rapport à l'orifice est de l'ordre de la dizaine de centimètres, ce qui est suffisant pour permettre à l'expérimentateur de sonder le jet. Cette valeur peut être facilement modifiée car elle est proportionnelle au diamètre de l'orifice D .

A.3 Jet planaire

L'évolution du nombre de Mach pour un jet en fente est donné par les Equations A.1.21 et A.1.22 avec $j = 2$. La Figure A.4 montre que l'évolution de celui-ci est plus lente pour une expansion planaire que pour une expansion axisymétrique. La diminution de la température translationnelle $T_{\parallel}$ avec la distance parcourue dans l'expansion x/D est donc plus lente pour un orifice en fente, tout comme la diminution de la densité dans l'expansion (voir Equation A.1.12). En regardant les Equations A.1.19 et A.1.21, on peut voir que la diminution de la densité dans l'expansion sera théoriquement proportionnelle à $1/\delta$ ($\delta = x/D$) pour un jet planaire, alors qu'elle était proportionnelle à $1/\delta^2$ pour un jet axisymétrique. Cela signifie que les molécules ont plus de chance de subir des collisions dans l'expansion et donc plus de chance de voir leurs degrés de liberté internes (rotationnels et vibrationnels) s'équilibrer avec la température translationnelle. Suite à ce plus grand nombre de collisions, il y aura aussi une plus grande probabilité pour la formation de complexes moléculaires [22].

La structure du flux d'un jet en fente est montrée sur la Figure A.8. La zone de silence est encapsulée par des chocs latéraux convergents et divergents. Les chocs convergents se rencontrent à une distance δ_L de l'orifice donnée par la relation [22] :

$$\delta_L = \frac{X_L}{D} = 40 \left(\frac{P_0}{P_b} \right)^{0.34} \quad (\text{A.3.1})$$

Comme dit plus haut, bien que le flux soit fortement ralenti par les ondes de choc latérales, celui-ci restera dans un régime supersonique après avoir traversé celles-ci. Il ne

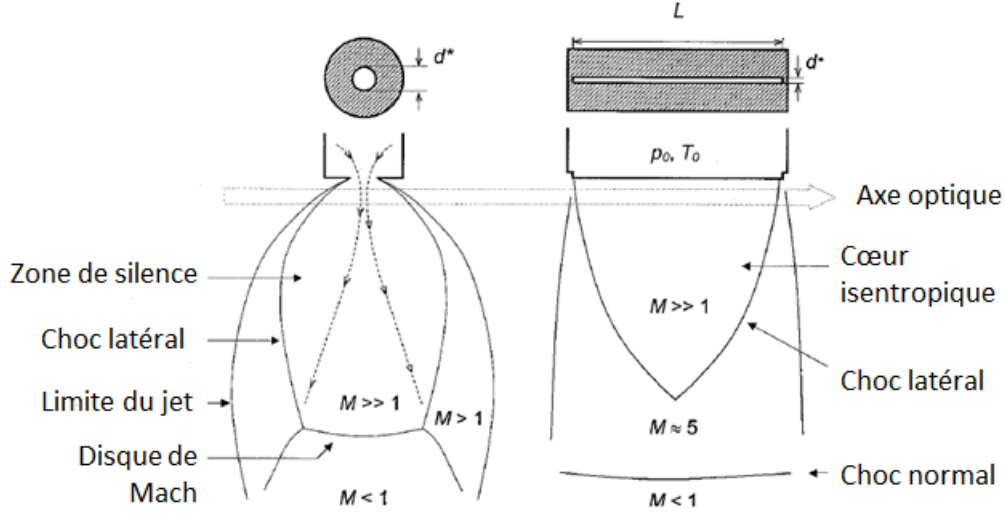


FIGURE A.8 – Structure du flux de gaz pour un orifice circulaire ou en fente. Image adaptée à partir de la référence [22].

deviendra subsonique qu'après avoir croisé l'onde de choc normale, dont la position est donnée par la relation [22] :

$$\delta_M = \frac{X_M}{D} = 1.23 \left(\frac{P_0}{P_b} \right)^{0.775} \quad (\text{A.3.2})$$

En inspectant l'Equation A.3.2, pour un certain rapport de pression, il est possible d'éloigner l'onde de choc normale en augmentant la largeur de la fente et en diminuant sa longueur pour garder la même aire d'ouverture. Pour une fente de largeur égale à 25 μm et un rapport de pression de 17000, la distance X_M vaut : $X_M = 0.0584$ m. Il faut toutefois trouver le juste équilibre pour la largeur de la fente car une augmentation de celle-ci entraîne de moins bonnes performances thermodynamiques de l'écoulement.

Enfin, un jet en fente permet aussi d'améliorer le signal sur bruit grâce à l'augmentation de la longueur d'interaction entre les molécules et la lumière, ce qui est particulièrement intéressant pour la spectroscopie à haute résolution [22]. En effet, la diminution de la divergence du flux entraîne une diminution de l'élargissement des raies spectrales dû à l'effet Doppler. La largeur à mi-hauteur des raies est donc plus petite, ce qui signifie que l'on obtient une meilleure résolution spectrale.

Annexe B

Tables des valeurs des "splittings" de la toupie asymétrique calculés

On note $\sigma_{K_a}^E(J)$ pour le splitting associé à la toupie asymétrique du niveau rotationnel J , K_a pour les états $E = A$ ou B .

	Résultats Wang et Carrington [18]	Splitting $K_a = 1$		Résultats Wang et Carrington [18]	Splitting $K_a = 1$
$\sigma_1^A(1)$	0.00124	0.0013	$\sigma_1^B(1)$	0.00085	0.001
$\sigma_1^T(2)$	0.0038	0.0038	$\sigma_1^B(2)$	0.0029	0.0031
$\sigma_1^A(3)$	0.0075	0.0077	$\sigma_1^B(3)$	0.0058	0.0063
$\sigma_1^A(4)$	0.0125	0.0128	$\sigma_1^B(4)$	0.0098	0.0104
$\sigma_1^A(5)$	/	0.0192	$\sigma_1^B(5)$	/	0.0157
$\sigma_1^A(6)$	/	0.0269	$\sigma_1^B(6)$	/	0.0219
$\sigma_1^A(7)$	/	0.0358	$\sigma_1^B(7)$	/	0.0292

TABLE B.1 – "Splittings" de la toupie asymétrique calculés grâce aux constantes rotationnelles mesurées par Zhu *et al.* [19] pour l'état vibrationnel fondamental $\nu = 0$. Ceux-ci sont comparés avec les résultats obtenus par Wang et Carrington [18].

	Splitting $K_a = 1$		Splitting $K_a = 1$
$\tilde{\sigma}_1^A(1)$	0.0013	$\tilde{\sigma}_1^B(1)$	0.0011
$\tilde{\sigma}_1^A(2)$	0.004	$\tilde{\sigma}_1^B(2)$	0.0033
$\tilde{\sigma}_1^A(3)$	0.008	$\tilde{\sigma}_1^B(3)$	0.0066
$\tilde{\sigma}_1^A(4)$	0.0133	$\tilde{\sigma}_1^B(4)$	0.0110
$\tilde{\sigma}_1^A(5)$	0.0200	$\tilde{\sigma}_1^B(5)$	0.0164
$\tilde{\sigma}_1^A(6)$	0.0280	$\tilde{\sigma}_1^B(6)$	0.0230
$\tilde{\sigma}_1^A(7)$	0.0373	$\tilde{\sigma}_1^B(7)$	0.0307

TABLE B.2 – "Splittings" de la toupie asymétrique calculés grâce aux constantes rotationnelles mesurées par Zhu *et al.* [19] pour le mode vibrationnel $\nu_2 = 1$.

Annexe C

Codes Matlab

C.1 Calcul et simulation des niveaux d'énergie d'une toupie asymétrique

C.1.1 Fonction FinalParameters.m

```
1 function [] = FinalParameters()
2 %
3 % DESCRIPTION : Cette fonction genere le graphique des niveaux d'energie
4 %               de la toupie asymetrique en faisant appel a la fonction
5 %               'Energygraph'. Elle donne les paramatres pour lesquels les
6 %               niveaux d'energie doivent etre calcules et illustres
7 %               (valeurs des constantes rotationnelles A, B et C et du
8 %               moment angulaire total J)
9 %
10 % ENTREE :      /
11 %
12 % SORTIE :      Graphique des etats d'energie d'une toupie asymetrique en
13 %               fonction du parametre d'asymetrie kappa.
14
15
16 % Valeurs des constantes rotationnelles (Zhu et al. Table I (N2-D2O))
17 % Pour l'etat A dans l'etat de vibration fondamental
18 A = 11.49547;
19 B = 0.0932434;
20 C = 0.0919648;
21
22 % Valeurs de J pour lesquelles on veut connaitre les niveaux d'energies
23 J1 = 0;
24 J2 = 1;
25 J3 = 2;
26 J4 = 3;
27
28 % Illustration des niveaux d'energie pour chaque J sur la meme figure
29 figure(1)
30 EnergyGraph(A,B,C,J1);
31 hold on
32 EnergyGraph(A,B,C,J2);
33 hold on
34 EnergyGraph(A,B,C,J3);
35 hold on
36 EnergyGraph(A,B,C,J4);
```

```

37
38
39 end

```

C.1.2 Fonction EnergyGraph.m

```

1 function [] = EnergyGraph(A,B,C,J)
2 %
3 % DESCRIPTION : Cette fonction genere le graphique des niveaux d'energie
4 %                de la toupie asymetrique pour le nombre quantique de moment
5 %                angulaire total J et les constantes rotationnelles donnees.
6 %                Pour ce faire , elle fait appel a la fonction
7 %                'EnergyLevels'. Cela lui permet de connaitre les valeurs
8 %                des niveaux d'energie pour le parametre d'asymetrie
9 %                calcule avec les constantes rotationnelles donnees. Elle
10 %               calcule ensuite la valeur de ces niveaux pour les cas
11 %               limite prolate et oblate et pour plusieurs autres
12 %               parametres d'asymetrie. Elle realise ensuite un fit pour
13 %               une fonction quadratique des valeurs des niveaux calcules
14 %               pour les memes valeurs de Ka et Kc afin de represente les
15 %               niveaux sont la forme de courbe en fonction du parametre
16 %               d'asymetrie kappa = k.
17 %
18 % ENTREE :      La fonction prend en entree les constantes rotationnelles
19 %               de la toupie asymetrique A,B et C et la valeur de J.
20 %
21 % SORTIE :      Courbe des etats d'energie d'une toupie asymetrique en
22 %               fonction du parametre d'asymetrie kappa pour le nombre
23 %               quantique de moment angulaire total J donne.
24
25
26 n = 2*J+1;
27
28 % Calcul de la matrice hamiltonienne diagonaliser une premiere fois en
29 % deux blocs et calcul du parametre d'asymetrie en fonction des
30 % constantes rotationnelles : calcules pour plusieurs cas.
31
32
33 % Cas F : Calcul pour les constantes rotationnelles donnees
34 M_F = EnergyLevels(A,B,C,J);
35 k_F = (2*B-A-C)/(A-C);
36
37 %Cas 1 : Prolate : A>B>C & K_A = 1 & k=-1
38 B1 = C;
39 k_P = -1;
40 M_P = EnergyLevels(A,B1,C,J);
41
42 %Cas 2 : Oblate : A~B>C & K_C = 1 & k=1
43 B2 = A;
44 k_O = 1;
45 M_O = EnergyLevels(A,B2,C,J);
46
47 %Cas 3 : Cas asymetrique presque prolate
48 B3 = C+((A-C)/20);
49 k3 = (2*B3-A-C)/(A-C);
50 M_a3 = EnergyLevels(A,B3,C,J);
51
52

```

```

53 % Cas 4 : Cas asymetrique
54 B4 = C+((A-C)/4);
55 k4 = (2*B4-A-C)/(A-C);
56
57 M_a4 = EnergyLevels(A,B4,C,J);
58
59
60 % Cas 5 : Cas asymetrique;
61 B5 = C+((A-C)/2);
62 k5 = (2*B5-A-C)/(A-C);
63
64 M_a5 = EnergyLevels(A,B5,C,J);
65
66
67 % Cas 6 : Cas asymetrique;
68 B6 = C+3*((A-C)/4);
69 k6 = (2*B6-A-C)/(A-C);
70
71 M_a6 = EnergyLevels(A,B6,C,J);
72
73
74 % Cas 7 : Cas asymetrique presque oblate;
75 B7 = C+19*((A-C)/20);
76 k7 = (2*B7-A-C)/(A-C);
77
78 M_a7 = EnergyLevels(A,B7,C,J);
79
80
81
82 % Preallocation des vecteurs qui contiendront les valeurs propres de la
83 % matrice Hamiltonienne dans un ordre croissant d'energie.
84 V_a3 = zeros(n,1);
85 V_a4 = zeros(n,1);
86 V_a5 = zeros(n,1);
87 V_a6 = zeros(n,1);
88 V_a7 = zeros(n,1);
89 V_F = zeros(n,1);
90
91
92 % Vecteur des valeurs propres pour le cas prolata et oblate
93 V_P = sort(eig(M_P));
94 V_O = sort(eig(M_O));
95
96
97 % Calcul des valeurs propres de la matrice Hamiltonienne
98 if J==1
99     % Si J=1, la matrice Hamiltonienne est diagonale
100     V_a3 = eig(M_a3);
101     V_a4 = eig(M_a4);
102     V_a5 = eig(M_a5);
103     V_a6 = eig(M_a6);
104     V_a7 = eig(M_a7);
105     V_F = eig(M_F);
106
107 else
108 % Si J /= 1, La matrice Hamiltonienne est composee de deux blocs
109 % On peut calculer les valeurs propres de chaque bloc independamment
110

```

```

111 % Cas 3
112 M_a31 = M_a3(1:J,1:J); % Premier bloc de la matrice Hamiltonienne
113 M_a32 = M_a3(J+1:n,J+1:n); % Deuxieme bloc de la matrice Hamiltonienne
114 V_a3(1:J,1) = eig(M_a31); % Valeurs propres du premier bloc
115 V_a3(J+1:n,1) = eig(M_a32); % Valeurs propres du deuxieme bloc
116
117 % Cas 4
118 M_a41 = M_a4(1:J,1:J);
119 M_a42 = M_a4(J+1:n,J+1:n);
120 V_a4(1:J,1) = eig(M_a41);
121 V_a4(J+1:n,1) = eig(M_a42);
122
123 % Cas 5
124 M_a51 = M_a5(1:J,1:J);
125 M_a52 = M_a5(J+1:n,J+1:n);
126 V_a5(1:J,1) = eig(M_a51);
127 V_a5(J+1:n,1) = eig(M_a52);
128
129 % Cas 6
130 M_a61 = M_a6(1:J,1:J);
131 M_a62 = M_a6(J+1:n,J+1:n);
132 V_a6(1:J,1) = eig(M_a61);
133 V_a6(J+1:n,1) = eig(M_a62);
134
135 % Cas 7
136 M_a71 = M_a7(1:J,1:J);
137 M_a72 = M_a7(J+1:n,J+1:n);
138 V_a7(1:J,1) = eig(M_a71);
139 V_a7(J+1:n,1) = eig(M_a72);
140
141 % Cas F
142 M_F1 = M_F(1:J,1:J);
143 M_F2 = M_F(J+1:n,J+1:n);
144 V_F(1:J,1) = eig(M_F1);
145 V_F(J+1:n,1) = eig(M_F2);
146 end
147
148
149 % Valeurs propres calculees placees dans un vecteur par ordre croissant
150 % d'energie. Cela permet de savoir a quelles energies propres sont associes
151 % les etats Ka et Kc
152 A3 = sort(V_a3);
153 A4 = sort(V_a4);
154 A5 = sort(V_a5);
155 A6 = sort(V_a6);
156 A7 = sort(V_a7);
157 F = sort(V_F);
158
159
160 % Valeurs propres cas prolata et oblate
161 y_P = zeros(1,J+1);
162 y_O = zeros(1,J+1);
163
164 for i=1:1:J+1
165     j = 2*i-1;
166     y_P(i) = V_P(j);
167     y_O(i) = V_O(j);
168 end

```

```

169
170
171
172 % Construction des courbes selon J : mettre les niveaux d'energies de meme
173 % valeur de Ka et Kc sur la meme courbe
174
175 P = zeros(n,3);
176 a = 1;           %Compteur
177
178 % Pour chaque valeur propre
179 for k=1:J+1
180     % Fit avec un polynome de degre deux
181     P(a,:) =
182     polyfit([-1 k3 k4 k5 k6 k7 1],
183     [y_P(k) A3(a) A4(a) A5(a) A6(a) A7(a) y_O(k)],2);
184     if a+1<=n
185     P(a+1,:) =
186     polyfit([-1 k3 k4 k5 k6 k7 1],
187     [y_P(k+1) A3(a+1) A4(a+1) A5(a+1) A6(a+1) A7(a+1) y_O(k)],2);
188     end
189     a = a+2;
190 end
191
192 tau = -1:0.001:1;   %parametre d'asymetrie = axe des abscisses
193
194 % Plot des differentes courbes d'energies en fonction du parametre
195 % d'asymetrie
196 for l = 1:n
197     if J==0
198         figure(1)
199         plot(tau, polyval(P(l,:), tau), 'color', [1 0 1]);
200         hold on
201     elseif J==1
202         figure(1)
203         plot(tau, polyval(P(l,:), tau), 'color', [0 1 1]);
204         hold on
205     elseif J==2
206         figure(1)
207         plot(tau, polyval(P(l,:), tau), 'color', [1 0 0]);
208         hold on
209     elseif J==3
210         figure(1)
211         plot(tau, polyval(P(l,:), tau), 'color', [0 1 0]);
212         hold on
213     elseif J==4
214         figure(1)
215         plot(tau, polyval(P(l,:), tau), 'color', [0.87 0.49 0]);
216         hold on
217     else
218         figure(1)
219         plot(tau, polyval(P(l,:), tau));
220         hold on
221     end
222 xlabel('kappa'); ylabel('Energie_{cm^{-1}}');
223
224 % Plot des points de la configuration asymetrique V_F
225 % tau_F = k_F*ones(1,n);
226 % scatter(tau_F,F,5,'blue','filled');

```

```

227
228 % Plot des points de la configuration oblate V_O
229 tau_O = k_O*ones(1,n);
230 scatter(tau_O,V_O,20,'black','filled');
231 hold on;
232
233 % Plot des points de la configuration prolata V_P
234 tau_P = k_P*ones(1,n);
235 scatter(tau_P,V_P,20,'black','filled');
236
237 end

```

C.1.3 Fonction EnergyLevels.m

```

1 function [H] = EnergyLevels(A,B,C,J)
2 %
3 % DESCRIPTION : Cette fonction diagonalise l'Hamiltonien rotationnel d'un
4 %                rotateur rigide en deux blocs en utilisant les constantes
5 %                rotationnelles de la toupie asymetrique pour une valeur de
6 %                J donnee, grace a la matrice de Wang U.
7 %
8 % ENTREE :      La fonction prend en entree les constantes rotationnelles
9 %                de la toupie asymetrique A,B et C et la valeur de J.
10 %
11 % SORTIE :      La matrice Hamiltonienne d'un rotateur rigide diagonalisee
12 %                en deux blocs.
13
14
15 %Matrice de Wang pour le J considere : fonction 'Umatrice'
16 U = Umatrice(J);
17
18 %Matrice Hamiltonienne calculee avec les valeurs des constantes
19 %rotationnelles et la fonction 'HamiltonienRR'.
20 Hrr = HamiltonienRR(A,B,C,J); %dans la base J K
21
22 %Diagonalisation de l'hamiltonien H avec la matrice de Wang U
23 H = U*Hrr*U;
24
25 end

```

C.1.4 Fonction Umatrice.m

```

1 function [Uj] = Umatrice(J)
2 %
3 % DESCRIPTION : Cette fonction calcule la matrice de Wang U qui permet de
4 %                diagonaliser l'Hamiltonien en deux sous-blocs.
5 %
6 % ENTREE :      La fonction prend en entree la valeur du nombre quantique de
7 %                moment angulaire total J.
8 %
9 % SORTIE :      La matrice de Wang U calculee pour le J donne.
10
11
12 % Taille de la matrice carree
13 n = 2*J+1;
14 Uj = zeros(n);
15
16 % Calcul de la matrice

```

```

17 for i=1:n
18     if i<=J
19         Uj(i,i) = (1/sqrt(2))*(-1);
20         Uj(n+1-i,i) = (1/sqrt(2))*(1);
21     elseif i==J+1
22         Uj(i,i) = (1/sqrt(2))*(sqrt(2));
23     elseif i>J+1
24         Uj(i,i) = (1/sqrt(2))*(1);
25         Uj(n+1-i,i) = (1/sqrt(2))*(1);
26     end
27 end
28
29 end

```

C.1.5 Fonction HamiltonienRR.m

```

1 function [Hrr] = HamiltonienRR(A,B,C,J)
2 %
3 % DESCRIPTION : Cette fonction calcule l'Hamiltonien rotationnel d'un
4 %                rotateur rigide.
5 %
6 % ENTREEE :      La fonction prend en entree les constantes rotationnelles
7 %                de la toupie asymetrique A,B et C et la valeur de J.
8 %
9 % SORTIE :       L'Hamiltonien d'un rotateur rigide.
10
11
12 % parametre d'asymetrie
13 k = (2*B-A-C)/(A-C);
14
15
16 % Calcul de la constante rotationnelle F en fonction de k
17 if k<0
18     % Cas prolate : A>B>C => I_A < I_B ~ I_C & K_A = 1
19     F = 0.5*(k-1); G = 1; H = -0.5*(k+1);
20 elseif k==0
21     %Cas tres asymetrique
22     F = 0; G = k; H = 1;
23 elseif k>0
24     %Cas oblate : A<B<C & K_C = 1
25     F = 0.5*(k+1); G = -1; H = 0.5*(k-1);
26 end
27
28
29 % Calcul de l'hamiltonien H dans la base |J K>
30 Hk = zeros(2*J+1);
31
32 % Cette matrice contient des termes aux emplacement decrits par un 'x'
33 % ci-dessous
34 % x 0 x 0 0 0 0
35 % 0 x 0 x 0 0 0
36 % x 0 x 0 x 0 0
37 % 0 x 0 x 0 x 0
38 % 0 0 x 0 x 0 x
39 % 0 0 0 x 0 x 0
40 % 0 0 0 0 x 0 x
41 % C'est-a-dire pour des termes <J K+2|H|J K>, <J K|H|J K>, <J K|H|J K+2>
42 i = 1;

```

```

43 for K=J:1:J
44     j = 1;
45     for K2=J:1:J
46         if K==K2
47             Hk(i,j) = 0.5*(A+C)*J*(J+1)+0.5*(A-C)*(F*J*(J+1) + (G-F)*(K^2));
48         elseif K2==K+2
49             Hk(i,j) = 0.5*(A-C)*(H*sqrt(0.25*(J*(J+1) - K*(K+1)) * (J*(J+1) - (K+1)*(K+
50         elseif K2==K-2
51             Hk(i,j) = 0.5*(A-C)*(H*sqrt(0.25*(J*(J+1) - K*(K-1)) * (J*(J+1) - (K-1)*(K-
52         end
53     j = j+1;
54 end
55 i = i+1;
56 end
57
58 Hrr = Hk;
59
60 end

```

C.1.6 Fonction SplittingKa1.m

```

1 function [] = SplittingKa1()
2 %
3 % DESCRIPTION : Cette fonction calcule le "splitting" d'une toupie
4 %                asymetrique pour Ka=1 et chaque J.
5 %
6 % ENTREE :      /
7 %
8 % SORTIE :      Valeurs des "splittings" de la toupie asymetrique pour Ka=1
9
10
11 % Constantes rotationnelles de Zhu (etats A, v=0)
12 A_A0 = 11.49547;
13 B_A0 = 0.0932434;
14 C_A0 = 0.0919648;
15
16 % Constantes rotationnelles de Zhu (etats B, v=0)
17 A_B0 = 11.16828;
18 B_B0 = 0.093073;
19 C_B0 = 0.092029;
20
21 % Constantes rotationnelles de Zhu (etats A, v=1)
22 A_A1 = 12.03345;
23 B_A1 = 0.0934558;
24 C_A1 = 0.0921234;
25
26 % Constantes rotationnelles de Zhu (etats B, v=1)
27 A_B1 = 11.77645;
28 B_B1 = 0.093287;
29 C_B1 = 0.0921907;
30
31
32 J = 7; % J final
33
34
35 % preallocation des vecteurs contenant les energies propres pour chaque J
36 graph_A0 = zeros(1,J);
37 graph_B0 = zeros(1,J);

```

```

38 graph_A1 = zeros(1,J);
39 graph_B1 = zeros(1,J);
40
41
42 % Pour chaque valeur de J
43 % Calcul des energies propres
44 for x=1:J
45     n = 2*x+1;
46
47     %preallocation
48     V_A0 = zeros(n,1);
49     V_B0 = zeros(n,1);
50     V_A1 = zeros(n,1);
51     V_B1 = zeros(n,1);
52
53     % Calcul des energies pour chaque J
54     M_A0 = EnergyLevels(A_A0,B_A0,C_A0,x);
55     M_B0 = EnergyLevels(A_B0,B_B0,C_B0,x);
56     M_A1 = EnergyLevels(A_A1,B_A1,C_A1,x);
57     M_B1 = EnergyLevels(A_B1,B_B1,C_B1,x);
58
59
60     if x==1
61     % Si J=1, matrice deja diagonale
62         V_A0 = eig(M_A0);
63         V_B0 = eig(M_B0);
64         V_A1 = eig(M_A1);
65         V_B1 = eig(M_B1);
66     else
67     % Si J=/1, matrice en deux blocs
68         Mat1_A0 = M_A0(1:x,1:x);% Premier bloc de la matrice Hamiltonienne
69         Mat2_A0 = M_A0(x+1:n,x+1:n); % Deuxieme bloc de la matrice
70         V_A0(1:x,1) = eig(Mat1_A0); % Valeurs propres premier bloc
71         V_A0(x+1:n,1) = eig(Mat2_A0); % Valeurs propres deuxieme bloc
72
73         Mat1_B0 = M_B0(1:x,1:x);
74         Mat2_B0 = M_B0(x+1:n,x+1:n);
75         V_B0(1:x,1) = eig(Mat1_B0);
76         V_B0(x+1:n,1) = eig(Mat2_B0);
77
78
79         Mat1_A1 = M_A1(1:x,1:x);
80         Mat2_A1 = M_A1(x+1:n,x+1:n);
81         V_A1(1:x,1) = eig(Mat1_A1);
82         V_A1(x+1:n,1) = eig(Mat2_A1);
83
84         Mat1_B1 = M_B1(1:x,1:x);
85         Mat2_B1 = M_B1(x+1:n,x+1:n);
86         V_B1(1:x,1) = eig(Mat1_B1);
87         V_B1(x+1:n,1) = eig(Mat2_B1);
88     end
89
90 % Etat fondamental vibrationnel
91 % Vecteur contenant les valeurs propres
92 Vec_A0 = sort(V_A0);
93 Vec_B0 = sort(V_B0);
94
95

```

```

96 % Seulement valeur propre pour Ka = 1
97 % (valeurs de la deuxieme et troisieme energie)
98 % (voir graphe Krotto)
99 Vk_A0 = Vec_A0(2:3,1);
100 Vk_B0 = Vec_B0(2:3,1);
101
102 % Vecteur contenat les energies Ka=1 les plus grandes pour chauce J
103 graph_A0(1,x)=Vk_A0(1,1);
104 % Vecteur contenat les energies Ka=1 les plus petites pour chauce J
105 graph_A0(2,x)=Vk_A0(2,1);
106 % Vecteur des valeurs de J
107 graph_A0(3,x)=x;
108
109 graph_B0(1,x)=Vk_B0(1,1);
110 graph_B0(2,x)=Vk_B0(2,1);
111 graph_B0(3,x)=x;
112
113
114 % Etat vibrationnel excite
115 Vec_A1 = sort(V_A1);
116 Vec_B1 = sort(V_B1);
117
118 % Seulement pour Ka = 1 (valeurs de la deuxieme et troisieme energie)
119 % (voir graphe Krotto)
120 Vk_A1 = Vec_A1(2:3,1);
121 Vk_B1 = Vec_B1(2:3,1);
122
123
124 graph_A1(1,x)=Vk_A1(1,1);
125 graph_A1(2,x)=Vk_A1(2,1);
126 graph_A1(3,x)=x;
127
128 graph_B1(1,x)=Vk_B1(1,1);
129 graph_B1(2,x)=Vk_B1(2,1);
130 graph_B1(3,x)=x;
131 end
132
133 % Calcul des "splittings" pour les differents etats
134 diff_A0 = graph_A0(2,:) - graph_A0(1,:);
135 diff_B0 = graph_B0(2,:) - graph_B0(1,:);
136
137 diff_A1 = graph_A1(2,:) - graph_A1(1,:);
138 diff_B1 = graph_B1(2,:) - graph_B1(1,:);
139
140 end

```

C.2 Calcul des combinaisons de différence

C.2.1 Fonction CombinaisonDifference.m

```

1 function [] = CombinaisonDifference()
2
3 % DESCRIPTION : Cette fonction retourne les valeurs de la constante
4 %
5 % rotationnelle Bbar = (B + C)/2 grace a des calculs de
6 %
7 % combinaison-difference en fonction des frequences de
8 %
9 % transition et de J', le moment angulaire total de l'etat
10 %
11 % final. Elle calcule par la meme occasion la difference

```

```

8 %          entre les branches P et R les plus proches d'une meme
9 %          serie.
10
11
12 format long
13
14
15 % Vecteur des valeurs des frequences des transitions P et R des etats A1
16 P_J0_A1 = [2785.776469 2785.575739 2785.375027 2785.172356 2784.966783
17 2784.75786];
18 %P(1)->0, P(2)->1, P(3)->2, P(4)->3, P(5)->4, P(6)->5
19 R_J0_A1 = [2786.131331 2786.300855 2786.468346 2786.632868 2786.793812
20 2786.955107];
21 %R(0)->1, R(1)->2, R(2)->3, R(3)->4, R(4)->5, R(5)->6
22
23 % Vecteur des valeurs des frequences des transitions P et R des etats B1 ou
24 % A2
25 P_J0_B1A2 = [2786.252116 2786.068394 2785.886974 2785.707341 2785.53029
26 2785.356153];
27 %P(1)->0, P(2)->1, P(3)->2, P(4)->3, P(5)->4, P(6)->5
28 R_J0_B1A2 = [2786.624175 2786.81269 2787.003463 2787.1962 2787.39177
29 2787.591134];
30 %R(0)->1, R(1)->2, R(2)->3, R(3)->4, R(4)->5, R(5)->6
31
32
33 % Vecteur des valeurs des frequences des transitions P et R des etats A2 ou
34 % B1
35 P_J0_A2B1 = [2785.442762 2785.256269 2785.067163 2784.874075 2784.679031
36 2784.482307 2784.279742];
37 %P(1)->0, P(2)->1, P(3)->2, P(4)->3, P(5)->4, P(6)->5, P(7)->6
38 R_J0_A2B1 = [2785.811464 2785.991769 2786.169504 2786.34437 2786.515998
39 2786.684145 2786.848034];
40 %R(0)->1, R(1)->2, R(2)->3, R(3)->4, R(4)->5, R(5)->6, R(6)->7
41
42 % Vecteur des valeurs des frequences des transitions P et R des etats B2
43 P_J0_B2 = [2785.424069 2785.237452 2785.0478182 2784.856196 2784.662777
44 2784.466238 2784.268246];
45 %P(1)->0, P(2)->1, P(3)->2, P(4)->3, P(5)->4, P(6)->5, P(7)->6
46 R_J0_B2 = [2785.791884 2785.972871 2786.151409 2786.327531 2786.50119
47 2786.672592 2786.841943];
48 %R(0)->1, R(1)->2, R(2)->3, R(3)->4, R(4)->5, R(5)->6, R(6)->7
49
50
51
52 % Calcul des combibnaisons-differences : R(J'-1) - P(J'+1)
53 Vec_Delta_F0_A1 = R_J0_A1(1,1:5) - P_J0_A1(1,2:6);
54 Vec_Delta_F0_B1A2 = R_J0_B1A2(1,1:5) - P_J0_B1A2(1,2:6);
55
56 Vec_Delta_F_A2B1 = R_J0_A2B1(1,1:6) - P_J0_A2B1(1,2:7);
57 Vec_Delta_F_B2 = R_J0_B2(1,1:6) - P_J0_B2(1,2:7);
58
59
60 % Vecteur des valeurs de J'
61 % Taille des vecteurs A1 et B1A2 = 5, taille des vecteurs A2B1 et B2 = 6
62 J01 = 1:5;
63 J02 = 1:6;
64
65 % Vecteur des valeurs de (2J'+1)

```

```

66 x01 = (2.*J01)+1;
67 x02 = (2.*J02)+1;
68
69
70
71 % Vecteur des valeurs de Bbar pour les etats A1 et B2
72 Bbar_A1 = 0.5.*(Vec_Delta_F0_A1(1,:)./x01)
73 Bbar_B1A2 = 0.5.*(Vec_Delta_F0_B1A2(1,:)./x01)
74
75 Bbar_A2B1 = 0.5.*(Vec_Delta_F_A2B1(1,:)./x02)
76 Bbar_B2 = 0.5.*(Vec_Delta_F_B2(1,:)./x02)
77
78
79 % Calcul de la distance entre les branches R(0) et P(1)
80 dist_A1 = R_J0_A1(1)-P_J0_A1(1)
81 dist_B1A2 = R_J0_B1A2(1)-P_J0_B1A2(1)
82
83 dist_A2B1 = R_J0_A2B1(1)-P_J0_A2B1(1)
84 dist_B2 = R_J0_B2(1)-P_J0_B2(1)
85
86
87
88 end

```

C.3 Simulation des transitions

C.3.1 Fonction Transitiongauss.m

```

1 function [] = Transitiongauss(J)
2 %
3 % DESCRIPTION : Cette fonction calcule l'energie des niveaux d'une toupie
4 % symetrique prolatae pour les valeurs de J allant de 0 a J et
5 % des valeurs de Ka = 0 et 1. Pour ce faire, les constantes
6 % rotationnelles des differents etats d'energie sont donnees
7 % au debut du code (Valeurs de A, Bbar, v0 et DeltaJ en
8 % fonction de l'etat vibrationnel et de la valeur de Ka).
9 % Celles utilisees dans ce cas-ci sont les constantes du
10 % complexe D2O-N2 obtenues par une simulation PGOPHER
11 % prealable.
12 % Elle calcule ensuite leur population en ajustant la
13 % population des niveaux Ka=1 par rapport au niveaux Ka=0
14 % grace a un parametre d'ajustement f1. Les valeurs de la
15 % constante de Boltzmann kB et de la temperature Tj sont
16 % donnees.
17 % Par apres, les intensites des transitions permises par les
18 % regles de selection et les positions de celles-ci sont
19 % calculees. Les intensites sont calculees en tenant compte
20 % du poids statistique des etats (deux fois plus grand pour
21 % les etats A) et de la degenerescence due a la toupie
22 % asymetrique pour Ka=1.
23 % Finalement, ces transitions sont illustrees sur la figure
24 % de sortie, tout comme le spectre du complexe D2O-N2 pour
25 % comparer les transitions simulees et observees.
26 %
27 % ENTREE : Valeur du J maximum pour lequel on veut calculer les
28 % transitions. Attention, le code renverra une erreur pour
29 % J=0 en entree.

```

```

30 %
31 % SORTIE :      Graphique des transitions permises simulees du complexe
32 %               D2O-N2 ainsi que le spectre observe de ce complexe.
33
34
35
36 % Valeur de kB en [cm-1*K-1] et de la temperature en J [K]
37 k = 0.695;
38 Tj = 2.5;
39
40
41 % Constantes rotationnelles A et B en [cm-1] pour D2O-N2
42
43 % Valeurs de A (Zhu et al. Table I (N2-D2O)) et Bbar (pgopher) pour v=0 et
44 % Ka=0
45 A00_A = 11.49547;
46 B00_A = 0.0923686;
47 A00_B = 11.16828;
48 B00_B = 0.0924805;
49
50 % Valeurs de A (Zhu et al. Table I (N2-D2O)) et Bbar (pgopher) pour v=1
51 % et Ka=0
52 A10_A = 12.03345;
53 B10_A = 0.0911909;
54 A10_B = 11.77645;
55 B10_B = 0.0914077;
56
57 % Valeurs de A (Zhu et al. Table I (N2-D2O)) et Bbar (pgopher) pour v=0 et
58 % Ka=1
59 A01_A = 11.49547;
60 B01_A = 0.0924186;
61 A01_B = 11.16828;
62 B01_B = 0.0926093;
63
64 % Valeurs de A (Zhu et al. Table I (N2-D2O)) et Bbar(pgopher) pour v=1 et
65 % Ka=1
66 A11_A = 11.49547;
67 B11_A = 0.0886019;
68 A11_B = 11.16828;
69 B11_B = 0.0927961;
70
71
72 % Valeurs de v0 (pgopher) en [cm-1] pour Ka=0
73 v10_A = 2785.629;
74 v10_B = 2785.829;
75 v00_B = 0.22;
76
77 % Valeurs de v0 (pgopher) en [cm-1] pour Ka=1
78 v11_A = 2785.955;
79 v11_B = 2786.447;
80 v01_B = 0;
81
82
83 % Valeurs de Dj (pgopher) en [cm-1] pour Ka=0
84 Dj00_A = -1.86e-6;
85 Dj00_B = -2.94e-7;
86 Dj10_A = 1.108e-6;
87 Dj10_B = 5.143e-7;

```

```

88
89 % Valeurs de Dj (pgopher) en [cm-1] pour Ka=1
90 Dj01_A = -2.19e-6;
91 Dj01_B = 1.374e-6;
92 Dj11_A = -2e-5;
93 Dj11_B = -3.15e-6;
94
95
96 % Valeurs de l'etat de plus basse energies pour Ka=1 :
97 % E_JKa = E11 = B*J*(J+1)+(A-B)*K^2- Dj*J^2*(J+1)^2
98 % Ce terme servira pour le calcul de la population des niveaux Ka=1
99 E11A = B01_A*1*(1+1) + (A01_A-B01_A)*(1)^2 - Dj01_A*4;
100 E11B = B01_B*1*(1+1) + (A01_B-B01_B)*(1)^2 - Dj01_B*4;
101
102
103 % Taille des matrices contenant les etats d'energie et leur population
104 s = 2*J+1;
105
106 % Initialisation du tableau des valeurs de | J | Ka | E | population | pour
107 % v=0 (niveaux A)
108 Tv0A = zeros(s,5);
109
110 % Valeurs de J : J=0 pour i=1, J=1 pour i=2;J+2, J=2 pour i=3;J+1+i, etc.
111 for i=1:J
112     Tv0A(i+1,1) = i;
113     Tv0A(i+1+J,1) = i;
114 end
115
116 % Valeurs de Ka : 0,1 pour chaque J (sauf 0), pour les niveaux A
117 Tv0A(1:J+1,2) = 0;
118 Tv0A(J+2:s,2) = 1;
119
120
121
122 % Initialisation du tableau des valeurs de | J | Ka | E | population | pour
123 % v=0 (niveaux B)
124 Tv0B = zeros(s,5);
125
126 % Valeurs de J : J=0 pour i=1, J=1 pour i=2;J+2, J=2 pour i=3;J+1+i, etc.
127 for i=1:J
128     Tv0B(i+1,1) = i;
129     Tv0B(i+1+J,1) = i;
130 end
131
132 % Valeurs de Ka : 0,1 pour chaque J (sauf 0), pour les niveaux B
133 Tv0B(1:J+1,2) = 0;
134 Tv0B(J+2:s,2) = 1;
135
136
137 % Energies en cm-1 : E = v0 + B*J*(J+1)+(A-B)*K^2- Dj*J^2*(J+1)^2
138 for i=1:s
139     if Tv0A(i,2)==0 % Ka = 0
140         % Niveaux A
141         Tv0A(i,4) = B00_A*Tv0A(i,1)*(Tv0A(i,1)+1) + (A00_A-B00_A)*(Tv0A(i,2))^2 -
142             Dj00_A*(Tv0A(i,1)^2)*(Tv0A(i,1)+1)^2;
143         % Niveaux B
144         Tv0B(i,4) = v00_B + B00_B*Tv0B(i,1)*(Tv0B(i,1)+1) + (A00_B-B00_B)*(Tv0B(i,2))^2 -
145             Dj00_B*(Tv0B(i,1)^2)*(Tv0B(i,1)+1)^2;

```

```

146
147     elseif Tv0A(i,2)==1 % Ka = 1
148         % Niveaux A
149         Tv0A(i,4) = B01_A*Tv0A(i,1)*(Tv0A(i,1)+1) + (A01_A-B01_A)*(Tv0A(i,2))^2 -
150                     Dj01_A*(Tv0A(i,1)^2)*(Tv0A(i,1)+1)^2;
151         % Niveaux B
152         Tv0B(i,4) = v01_B + B01_B*Tv0B(i,1)*(Tv0B(i,1)+1) + (A01_B-B01_B)*(Tv0B(i,2))^2 -
153                     Dj01_B*(Tv0B(i,1)^2)*(Tv0B(i,1)+1)^2;
154     end
155 end
156
157
158 % Population des niveaux v=0
159
160 % facteur d'intensite entre les niveaux Ka=0 et Ka=1 : f1 = exp(-E11/k Tk)
161 f1 = 0.7; %300K Si 100K 0.85;
162
163 for i=1:s
164     % Niveaux A : facteur 2 pour tenir compte des poids statistiques
165     if Tv0A(i,2)==1 % Ka = 1
166         Tv0A(i,5) = f1*2*exp(-(Tv0A(i,4)-E11A)/(k*Tj));
167
168     elseif Tv0A(i,2)==0 % Ka = 0
169         Tv0A(i,5) = 2*exp(-Tv0A(i,4)/(k*Tj));
170     end
171
172     % Niveaux B
173     if Tv0B(i,2)==1 % Ka = 1
174         Tv0B(i,5) = f1*exp(-(Tv0B(i,4)-E11B)/(k*Tj));
175
176     elseif Tv0B(i,2)==0 % Ka = 0
177         Tv0B(i,5) = exp(-(Tv0B(i,4)-v00_B)/(k*Tj));
178     end
179 end
180
181
182
183 % Initialisation du tableau des valeurs de | J | Ka | E | population | pour
184 % v=1 (niveaux A)
185 Tv1A = zeros(s,5);
186
187 % Valeurs de J : J=0 pour i=1, J=1 pour i=2;J+2, J=2 pour i=3;J+1+i, etc.
188 for i=1:J
189     Tv1A(i+1,1) = i;
190     Tv1A(i+1+J,1) = i;
191 end
192
193 % Valeurs de Ka : 0,1 pour chaque J (sauf 0), pour les niveaux A
194 Tv1A(1:J+1,2) = 0;
195 Tv1A(J+2:s,2) = 1;
196
197
198 % Initialisation du tableau des valeurs de | J | Ka | E | population | pour
199 % v=1 (niveaux B)
200 Tv1B = zeros(s,5);
201
202 % Valeurs de J : J=0 pour i=1, J=1 pour i=2;J+2, J=2 pour i=3;J+1+i, etc.
203 for i=1:J

```

```

204     Tv1B(i+1,1) = i;
205     Tv1B(i+1+J,1) = i;
206 end
207
208 % Valeurs de Ka : 0,1 pour chaque J (sauf 0), pour les niveaux B
209 Tv1B(1:J+1,2) = 0;
210 Tv1B(J+2:s,2) = 1;
211
212
213 % Energies en cm-1
214 for i=1:s
215     if Tv1A(i,2)==0 % Ka = 0
216         % Niveaux A
217         Tv1A(i,4) = v10_A + B10_A*Tv1A(i,1)*(Tv1A(i,1)+1) + (A10_A-B10_A)*(Tv1A(i,2))^2
218                     Dj10_A*(Tv1A(i,1)^2)*(Tv1A(i,1)+1)^2;
219         % Niveaux B
220         Tv1B(i,4) = v10_B + B10_B*Tv1B(i,1)*(Tv1B(i,1)+1) + (A10_B-B10_B)*(Tv1B(i,2))^2
221                     Dj10_B*(Tv1B(i,1)^2)*(Tv1B(i,1)+1)^2;
222
223     elseif Tv1A(i,2)==1 % Ka = 1
224         % Niveaux A
225         Tv1A(i,4) = v11_A + B11_A*Tv1A(i,1)*(Tv1A(i,1)+1) + (A11_A-B11_A)*(Tv1A(i,2))^2
226                     Dj11_A*(Tv1A(i,1)^2)*(Tv1A(i,1)+1)^2;
227         % Niveaux B
228         Tv1B(i,4) = v11_B + B11_B*Tv1B(i,1)*(Tv1B(i,1)+1) + (A11_B-B11_B)*(Tv1B(i,2))^2
229                     Dj11_B*(Tv1B(i,1)^2)*(Tv1B(i,1)+1)^2;
230     end
231 end
232
233
234
235 % /\ niveaux non peuples en v=1 : population=0
236
237
238
239
240 % Determination des transitions
241
242 % Intensite d'une transition = Probabilite de transition *
243 %                               Nombre d'onde de la transition *
244 %                               Population du niveau du bas *
245 %                               Facteur d'emission stimulee.
246 % Pour calculer la probabilite d'une transition, on utilise la fonction
247 % Wigner3j trouvee dans la litterature de MATLAB permettant de calculer le
248 % facteur de Wigner 3j present dans le facteur de la probabilite d'une
249 % transition.
250
251 % NIVEAUX A
252
253 ca=1; % compteur transition Ka=0
254 cak1=1; % compteur transition Ka=1
255 caqk1=1; % compteur transition Ka=1, branche Q
256
257 % On parcourt les matrices contenant les etats A dans l'etat vibrationnel
258 % excite et fondamental
259 for i=1:s
260     for j=1:s
261         % Transitions autorisees :

```

```

262 % DeltaJ = 1,-1 et DeltaKa est pair (donc egal a 0)
263 if abs(Tv0A(i,1)-Tv1A(j,1))==1 && abs(Tv0A(i,2)-Tv1A(j,2))==0
264     % G = gns*(2*S+1)*(2*J'+1)*(2*J'+1)
265     Ga = (2*Tv0A(i,1)+1)*(2*Tv1A(j,1)+1);
266
267 % Si Ka = 1
268 if Tv1A(j,2)==1 && Tv0A(i,2)==1
269
270     % Probabilite de la transition
271     Sigma_a = Wigner3j([Tv0A(i,1) 1 Tv1A(j,1)], [1 0 -1]);
272     S_a = Sigma_a;
273     Sif_a = Ga*S_a^2;
274     vif_a = (Tv1A(j,4)-Tv0A(i,4));
275
276     % Matrice contenant les positions et les intensites des
277     % transitions pour Ka=1
278
279     % Positions (nombres d'onde)
280     Transak1(1,cak1) = vif_a;
281
282     % Intensites : Facteur 2 pour tenir compte de la
283     % degenerescence asymetrique.
284     Transak1(2,cak1) = 2*Sif_a*vif_a*Tv0A(i,5)*(1-exp(-vif_a/(k*Tj)));
285
286     cak1=cak1+1; % compteur transition Ka=1
287
288 % Si Ka = 0
289 else
290     % Probabilite de la transition
291     S_a = Wigner3j([Tv0A(i,1) 1 Tv1A(j,1)], [0 0 0]);
292     Sif_a = Ga*(S_a)^2;
293     vif_a = (Tv1A(j,4)-Tv0A(i,4));
294
295     % Matrice contenant les positions et les intensites des
296     % transitions pour Ka=0
297
298     % Positions (nombres d'onde)
299     Transa(1,ca) = vif_a;
300
301     % Intensites
302     Transa(2,ca) = (Sif_a)*vif_a*Tv0A(i,5)*
303         (1-exp(-vif_a/(k*Tj)));
304
305     ca=ca+1; % compteur transition Ka=0
306 end
307
308 % Branche Q : DeltaJ = 0 et DeltaKa est pair (donc egal a 0) et
309 % Ka = 1
310 elseif abs(Tv0A(i,1)-Tv1A(j,1))==0 && Tv1A(j,2)==1 && Tv0A(i,2)==1
311     % G = gns*(2*S+1)*(2*J'+1)*(2*J'+1)
312     Ga = (2*Tv0A(i,1)+1)*(2*Tv1A(j,1)+1);
313
314     % Probabilite de la transition
315     Sigma_a = Wigner3j([Tv0A(i,1) 1 Tv1A(j,1)], [1 0 -1]);
316     S_a = Sigma_a; %((-1)^k1)*
317     Sif_a = Ga*S_a^2;
318     vif_a = (Tv1A(j,4)-Tv0A(i,4));
319

```

```

320      % Matrice contenant les positions et les intensites des
321      % transitions pour Ka=0
322
323      % Positions (nombres d'onde)
324      Transaqk1(1,caqk1) = vif_a;
325
326      % Intensites : Facteur 2 pour tenir compte de la
327      % degenerescence asymetrique.
328      Transaqk1(2,caqk1) = 2*Sif_a*vif_a*Tv0A(i,5)*
329                          (1-exp(-vif_a/(k*Tj)));
330
331      caqk1=caqk1+1; % compteur transition Ka=1, branche Q
332  end
333 end
334 end
335
336
337 % NIVEAUX B
338
339 cb=1;      % compteur transition Ka=0
340 cbk1=1;    % compteur transition Ka=1
341 cbqk1=1;   % compteur transition Ka=1, branche Q
342
343 % On parcourt les matrices contenant les etats A dans l'etat vibrationnel
344 % excite et fondamental
345 for i=1:s
346     for j=1:s
347         % Transitions autorisees :
348         % DeltaJ = 1,-1 et DeltaKa est pair (donc egal a 0)
349         if abs(Tv0B(i,1)-Tv1B(j,1))==1 && abs(Tv0B(i,2)-Tv1B(j,2))==0
350             % G = gns*(2*S+1)*(2*J'+1)*(2*J'+1)
351             Gb = (2*Tv0B(i,1)+1)*(2*Tv1B(j,1)+1);
352
353             % Si Ka = 1
354             if Tv1B(j,2)==1 && Tv0B(i,2)==1
355
356                 % Probabilite de la transition
357                 Sigma_b = Wigner3j([Tv0B(i,1) 1 Tv1B(j,1)],[1 0 -1]);
358                 S_b = Sigma_b; %((-1)^k1)*
359                 Sif_b = Gb*S_b^2;
360                 vif_b = (Tv1B(j,4)-Tv0B(i,4));
361
362                 % Matrice contenant les positions et les intensites des
363                 % transitions pour Ka=1
364
365                 % Positions (nombres d'onde)
366                 Transbk1(1,cbk1) = Tv1B(j,4)-Tv0B(i,4);
367
368                 % Intensites : Facteur 2 pour tenir compte de la
369                 % degenerescence asymetrique.
370                 Transbk1(2,cbk1) = 2*Sif_b*vif_b*Tv0B(i,5)*
371                                     (1-exp(-vif_b/(k*Tj)));
372
373                 cbk1=cbk1+1; % compteur transition Ka=1
374
375             % Si Ka = 0
376             else
377                 % Probabilite de la transition

```

```

378     S_b = Wigner3j([Tv0B(i,1) 1 Tv1B(j,1)], [0 0 0]);
379     Sif_b = Gb*(S_b)^2;
380     vif_b = (Tv1B(j,4)-Tv0B(i,4));
381
382     % Matrice contenant les positions et les intensites des
383     % transitions pour Ka=1
384
385     % Positions (nombres d'onde)
386     Transb(1,cb) = Tv1B(j,4)-Tv0B(i,4);
387
388     % Intensites
389     Transb(2,cb) = Sif_b*vif_b*Tv0B(i,5)*
390                   (1-exp(-vif_b/(k*Tj)));
391
392     cb=cb+1; % compteur transition Ka=0
393 end
394
395 % Branche Q : DeltaJ = 0 et DeltaKa est pair (donc egal a 0) et
396 % Ka = 1
397 elseif abs(Tv0B(i,1)-Tv1B(j,1))==0 && Tv1B(j,2)==1 && Tv0B(i,2)==1
398     % G = gns*(2*S+1)*(2*J'+1)*(2*J'+1)
399     Gb = (2*Tv0B(i,1)+1)*(2*Tv1B(j,1)+1);
400
401     % Probabilite de la transition
402     Sigma_b = Wigner3j([Tv0B(i,1) 1 Tv1B(j,1)], [1 0 -1]);
403     S_b = Sigma_b; %((-1)^k1)*
404     Sif_b = Gb*S_b^2;
405     vif_b = (Tv1B(j,4)-Tv0B(i,4));
406
407     % Matrice contenant les positions et les intensites des
408     % transitions pour Ka=1
409
410     % Positions (nombres d'onde)
411     Transbqk1(1,cbqk1) = Tv1B(j,4)-Tv0B(i,4);
412
413     % Intensites : Facteur 2 pour tenir compte de la
414     % degenerescence asymetrique.
415     Transbqk1(2,cbqk1) = 2*Sif_b*vif_b*Tv0B(i,5)*
416                       (1-exp(-vif_b/(k*Tj)));
417
418     cbqk1=cbqk1+1; % compteur transition Ka=1, branche Q
419 end
420 end
421 end
422
423
424
425 % Figures
426
427 % Spectre observe
428 MA = load('SpectreD2ON2_withoutHeD2O.txt');
429 figure(1)
430 plot(MA(:,1),(MA(:,2)/max(MA(:,2))))
431 axis([2784.2 2788 -0.1 1.1])
432 xlab = xlabel('Nombre d\'onde [cm^{-1}]'); ylab = ylabel('Intensite normalisee');
433 xlab.FontSize = 14; ylab.FontSize = 14;
434 hold on
435

```

```

436
437
438 % Transitions : celles-ci sont convoluées avec une gaussienne
439
440 % Transition Ka = 0 <- 0 niveaux A
441 for i = 1:length(Transa(1,:))
442     x = Transa(1,i) - 0.007:0.0001:Transa(1,i)+0.007;
443     gaussai = gaussmf(x,[0.00191 Transa(1,i)]);
444     wa = conv(gaussai,Transa(2,i)/max([Transa(2,:) Transak1(2,:) ]));
445     plot(x,wa,'r')
446     hold on
447 end
448
449 % Transition Ka = 0 <- 0 niveaux B
450 for i = 1:length(Transb(1,:))
451     x = Transb(1,i) - 0.007:0.0001:Transb(1,i)+0.007;
452     gaussbi = gaussmf(x,[0.00191 Transb(1,i)]);
453     wb = conv(gaussbi,Transb(2,i)/max([Transa(2,:) Transak1(2,:) ]));
454     plot(x,wb,'y')
455     hold on
456 end
457
458 % Transition Ka = 1 <- 1 niveaux A : branche P et R
459 for i = 1:length(Transak1(1,:))
460     x = Transak1(1,i) - 0.007:0.0001:Transak1(1,i)+0.007;
461     gaussaik = gaussmf(x,[0.00191 Transak1(1,i)]);
462     wak = conv(gaussaik,Transak1(2,i)/max([Transa(2,:) Transak1(2,:) ]));
463     plot(x,wak,'b')
464     hold on
465 end
466
467 % Transition Ka = 1 <- 1 niveaux B : branche P et R
468 for i = 1:length(Transbk1(1,:))
469     x = Transbk1(1,i) - 0.007:0.0001:Transbk1(1,i)+0.007;
470     gaussbik = gaussmf(x,[0.00191 Transbk1(1,i)]);
471     wbk = conv(gaussbik,Transbk1(2,i)/max([Transa(2,:) Transak1(2,:) ]));
472     plot(x,wbk,'g')
473     hold on
474 end
475
476 % Transition Ka = 1 <- 1 niveaux A : branche Q
477 for i = 1:length(Transaqk1(1,:))
478     x = Transaqk1(1,i) - 0.007:0.0001:Transaqk1(1,i)+0.007;
479     gaussaik = gaussmf(x,[0.00191 Transaqk1(1,i)]);
480     waqk = conv(gaussaik,Transaqk1(2,i)/max([Transa(2,:) Transak1(2,:) ]));
481     plot(x,waqk,'b')
482     hold on
483 end
484
485 % Transition Ka = 1 <- 1 niveaux B : branche Q
486 for i = 1:length(Transbqk1(1,:))
487     x = Transbqk1(1,i) - 0.007:0.0001:Transbqk1(1,i)+0.007;
488     gaussbik = gaussmf(x,[0.00191 Transbqk1(1,i)]);
489     wbqk = conv(gaussbik,Transbqk1(2,i)/max([Transa(2,:) Transak1(2,:) ]));
490     plot(x,wbqk,'g')
491     hold on
492 end
493

```

494
495 **end**

C.3.2 Fonction Wigner3j.m

```
1 function w = Wigner3j( j123 , m123 )
2 % Compute the Wigner 3j symbol using the Racah formula.
3 %
4 % W = Wigner3j( J123, M123 )
5 %
6 % J123 = [J1, J2, J3].
7 % M123 = [M1, M2, M3].
8 % All Ji's and Mi's have to be integeres or half integers (correspondingly).
9 %
10 % According to seletion rules, W = 0 unless:
11 %   |Ji - Jj| <= Jk <= (Ji + Jj)    (i,j,k are permutations of 1,2,3)
12 %   |Mi| <= Ji    (i = 1,2,3)
13 %   M1 + M2 + M3 = 0
14 %
15 % Reference:
16 % Wigner 3j-Symbol entry of Eric Weinstein's Mathworld:
17 % http://mathworld.wolfram.com/Wigner3j-Symbol.html
18 %
19 % Inspired by Wigner3j.m by David Terr, Raytheon, 6-17-04
20 % (available at www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange).
21 %
22 % By Kobi Kraus, Technion, 25-6-08.
23 % Updated 1-8-13.
24 j1 = j123(1); j2 = j123(2); j3 = j123(3);
25 m1 = m123(1); m2 = m123(2); m3 = m123(3);
26 % Input error checking
27 if any( j123 < 0 ),
28     error( 'The j must be non-negative' )
29 elseif any( rem( [j123, m123], 0.5 ) ),
30     error( 'All arguments must be integers or half-integers' )
31 elseif any( rem( (j123 - m123), 1 ) )
32     error( 'j123 and m123 do not match' );
33 end
34 % Selection rules
35 if ( j3 > (j1 + j2) ) || ( j3 < abs(j1 - j2) ) ... % j3 out of interval
36     || ( m1 + m2 + m3 ~= 0 ) ... % non-conserving angular momentum
37     || any( abs( m123 ) > j123 ), % m is larger than j
38     w = 0;
39     return
40 end
41
42 % Simple common case
43 if ~any( m123 ) && rem( sum( j123 ), 2 ), % m1 = m2 = m3 = 0 & j1 + j2 + j3 is odd
44     w = 0;
45     return
46 end
47 % Evaluation
48 t1 = j2 - m1 - j3;
49 t2 = j1 + m2 - j3;
50 t3 = j1 + j2 - j3;
51 t4 = j1 - m1;
52 t5 = j2 + m2;
53 tmin = max( 0, max( t1, t2 ) );
```

```

54 tmax = min( t3, min( t4, t5 ) );
55 t = tmin : tmax;
56 w = sum( (-1).^t .* exp( -ones(1,6) * gammaln( [t; t-t1; t-t2; t3-t; t4-t; t5-t] +1 ) +
57         gammaln( [j1+j2+j3+1, j1+j2-j3, j1-j2+j3, -j1+j2+j3, j1+m1, j1-
58         * [-1; ones(9,1)] * 0.5 ] ) ) * (-1)^( j1-j2-m3 ) );
59
60 % Warnings
61 if isnan( w )
62     warning( 'MATLAB: Wigner3j:NaN', 'Wigner3J is NaN!' )
63 elseif isinf( w )
64     warning( 'MATLAB: Wigner3j:Inf', 'Wigner3J is Inf!' )
65 end

```

UNIVERSITÉ CATHOLIQUE DE LOUVAIN
École polytechnique de Louvain

Rue Archimède, 1 bte L6.11.01, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique | www.uclouvain.be/epl