

THÈSE

présentée

A L'U.F.R. DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES
DE L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTE - BESANÇON

pour obtenir le

GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

Mention Physique

par

Azzeddine LAKHLIFI

ETUDE THÉORIQUE DE LA MOLÉCULE D'AMMONIAC PIÉGÉE EN MATRICE : INTERACTIONS, MOUVEMENTS ET PHÉNOMÈNES RELAXATIONNELS

Soutenue le 16 Juin 1987 devant la Commission d'Examen :

M. L. GALATRY

Président

Mme L. ABOUAF-MARGUIN
MM. M. ALLAVENA
C. GIRARDET
J.M. KAUFFMANN
D. ROBERT

Examineurs

A LA MEMOIRE DE MON PERE
ET DE RACHIDA

A MA MERE
A MES FRERES ET SOEURS

A MARYLINE

Monsieur le Professeur L. GALATRY a bien voulu m'accueillir au Laboratoire de Physique Moléculaire et a accepté de présider le Jury de cette thèse, je tiens à le remercier très vivement.

Ce travail a été élaboré sous la direction scientifique de Monsieur le Professeur C. GIRARDET. L'encouragement constant, les nombreux conseils aussi bien dans le domaine de la recherche que dans la vie quotidienne ont été pour moi un soutien précieux, je voudrais lui témoigner ici ma profonde reconnaissance.

Je souhaite remercier respectueusement Madame le Professeur L. ABOUAF-MARGUIN de l'Université de Paris VI et Monsieur M. ALLAVENA, Directeur de recherche au C.N.R.S. d'avoir accepté de juger ce travail.

Je voudrais remercier également Monsieur le Professeur D. ROBERT pour les discussions fructueuses et pour avoir accepté de juger cette thèse.

Monsieur le Professeur J.M. KAUFFMANN, Directeur de l'Institut Universitaire de Technologie de BELFORT, a accepté de faire partie du Jury de cette thèse, je le remercie respectueusement.

Plusieurs discussions avec Monsieur L. BONAMY, Chargé de recherche au C.N.R.S. concernant les calculs numériques, et avec Madame B. GAUTHIER-ROY et Monsieur P. BOISSEL de l'Université d'ORSAY concernant leurs données expérimentales, ont beaucoup apporté à ce travail ; qu'ils soient vivement remerciés.

Enfin, je n'oublierai pas de mentionner ici la compétence de Madame A.M. CORDIER pour la dactylographie et la reproduction des figures de ce manuscrit ; je l'en remercie.

RÉSUMÉ

Ce travail est une étude théorique de la dynamique d'une molécule toupie symétrique piégée dans une matrice de gaz rare ou d'azote à basse température. Il s'agit d'interpréter les résultats expérimentaux récents obtenus, en spectroscopie infrarouge haute résolution et en double résonance, sur la bande ν_2 de vibration-inversion de l'ammoniac isolée dans le cristal.

Plusieurs étapes ont été considérées :

- I) le calcul des surfaces de potentiel entre la molécule et la matrice,
- II) la séparation de l'Hamiltonien général après renormalisation,
- III) le calcul du profil spectral,
- IV) la détermination des mécanismes de relaxation de l'énergie vibrationnelle.

Le spectre infrarouge calculé de NH_3 et ND_3 est en remarquable accord avec le spectre expérimental. Les états d'inversion et d'orientation de NH_3 et ND_3 sont suffisamment perturbés par la matrice pour donner lieu à un important rétrécissement du doublet d'inversion, à une structure

élargie des raies de rotation R et à une structure plus compacte des raies Q. Les processus de collision inélastique à deux phonons (à très basse température) puis élastique (à température plus élevée) sont responsables des élargissements observés sur les raies de vibration-inversion-orientation.

Les temps de relaxation de l'énergie vibrationnelle obtenus pour NH_3 piégée en matrice d'argon et de xénon sont également en bon accord avec les mesures de double résonance. Le canal prédominant de relaxation correspond au transfert de l'énergie sur les états d'orientation de la molécule avec assistance de deux phonons du cristal. Les autres mécanismes relaxationnels (relaxation multiphononique) s'effectuent sur des temps mille fois plus longs.

Les matrices (Ar, Xe et N_2) réagissent très différemment aux mouvements d'orientation-inversion-translation de la molécule d'ammoniac. Les phénomènes inertiels qui prennent en compte l'entraînement des atomes ou molécules voisins de la molécule optique modifient le schéma des niveaux de l'ammoniac de façon considérable.

SUMMARY

A theoretical study of the dynamics and the relaxation of a symmetric top molecule (ammonia) trapped in a rare gas of nitrogen matrix is performed to interpret experimental results recorded from high-resolution infrared spectroscopy and double-resonance spectroscopy.

The various steps in the theoretical approach of the problem are as follows :

- Calculation of the molecule-matrix potential surface,
- Study of the Hamiltonian of the system,
- Calculation of the infrared profile,
- and determination of the relaxation mechanisms.

Within this framework, the calculated infrared spectrum appears in very good agreement with the experimental one. The perturbed inversion-orientation states of NH_3 and ND_3 trapped in rare gas matrices yield a narrowing of the inversion doublet, a broadened structure of the R rotational

lines and a more compact structure of the Q lines. The rotational inelastic (at low temperature) and elastic (at higher temperature) collisional processes are responsible for the observed line width.

The values and the behaviors with temperature of the vibrational relaxation times calculated for ammonia trapped in argon and xenon matrices agree still with the double-resonance data. The main relaxational channel is connected to the transfer of the vibrational energy to the orientational levels of the molecule, assisted by a lattice two-phonon process. The direct transfer (multiphonon process) is about 10^3 times less efficient.

The three matrices (argon, xenon and nitrogen) behave differently with respect to the dynamics of the trapped molecule and these differences are analyzed on the basis of an inertial model.

MOTS CLÉS

- Matrice
- Gaz rare
- Toupie symétrique
- Ammoniac
- Spectre infrarouge
- Profil spectral
- Relaxation d'énergie.

T A B L E D E S M A T I E R E S

	page
INTRODUCTION	1
PREMIER CHAPITRE	7
<i>Données expérimentales sur la spectroscopie d'espèces piégées en matrice</i>	
DEUXIEME CHAPITRE	17
<i>Méthodes théoriques antérieures pour les molécules diatomiques piégées en matrice</i>	
TROISIEME CHAPITRE	32
<i>Différentes étapes dans l'interprétation de la spectroscopie des espèces moléculaires en phase condensée</i>	
QUATRIEME CHAPITRE	86
<i>Energie potentielle d'interaction dans un cristal dopé</i>	
CINQUIEME CHAPITRE	118
<i>Profil infrarouge de la molécule d'ammoniac piégée en matrice d'argon</i>	
SIXIEME CHAPITRE	140
<i>Etude spectroscopique haute résolution de la molécule d'ammoniac deutérée piégée en matrice de krypton</i>	
SEPTIEME CHAPITRE	155
<i>Mouvements d'orientation-inversion comparés de l'ammoniac dans les matrices d'argon, de xénon et d'azote</i>	
HUITIEME CHAPITRE	181
<i>Relaxation d'énergie vibrationnelle de la molécule d'ammoniac piégée en matrice de gaz rare</i>	
CONCLUSION GENERALE	247

A P P E N D I C E S

APPENDICE A	252
Méthode numérique pour le calcul de l'éclatement du doublet d'inversion de la molécule d'ammoniac en matrice	
APPENDICE B	258
Calcul des éléments propres attachés au mouvement d'orien- tation de la molécule d'ammoniac en matrice	
APPENDICE C	263
Modes normaux de vibration d'un cristal de Bravais cristal- lisant dans le système cubique à faces centrées	
APPENDICE D	270
Calcul de l'énergie de couplage entre l'orientation, la trans- lation de la molécule et les vibrations du réseau cristallin	
APPENDICE E	280
Calcul de la moyenne et des fonctions de corrélation des modes normaux du cristal dopé	
APPENDICE F	288
Calcul des états de vibration-inversion de la molécule d'am- moniac en matrice, hors approximation adiabatique	
APPENDICE G	294
Calcul des éléments de matrice du couplage de Born-Oppenheimer	
APPENDICE H	302
Expression des coefficients $\Delta V_i(\vec{R}, \vec{\Omega})$ pour la molécule d'am- moniac piégée en matrice d'argon	
APPENDICE I	304
Calcul du mode local de translation de la molécule d'am- moniac en matrice d'argon dans le modèle de cage	
BIBLIOGRAPHIE	306

INTRODUCTION

La technique d'isolement d'une entité moléculaire dans un cristal simple porté à basse température est vieille d'une trentaine d'années. Elle avait été à l'origine développée pour permettre l'étude d'espèces instables à l'état gazeux, en particulier des radicaux. Le cristal jouait alors le rôle d'un piège particulièrement efficace mais dont on voulait et on pouvait (par suite des faibles résolutions expérimentales) ignorer toutes les influences néfastes.

Avec l'avènement des sources laser accordables, la maîtrise des techniques cryogéniques et l'utilisation des spectroscopies en transformée de Fourier, on a assisté depuis le travail des pionniers des matrices (HAL. 1973) à un développement spectaculaire des études spectroscopiques à basse température.

Ainsi, les chercheurs dans ce domaine ont varié leurs centres d'intérêt. Ils ont d'une part étendu l'éventail des espèces étudiées en incluant les atomes simples (gaz rares) portés dans des états électroniques excités, les ions, les atomes métalliques, les radicaux, les petites molécules stables mais aussi les petits agrégats (ioniques, métalliques ou polymères de molécules). Ils ont d'autre part multiplié les techniques des sondes électromagnétiques (UV, IR proche, lointain, microonde, DCM, RMN) et particulières. Ils ont enfin atteint, grâce aux raffinements successifs dans les techniques de mesure, un degré d'acuité dans l'information microscopique expérimentale qui a nécessité une remise en cause des méthodes d'interprétation existantes.

Aujourd'hui, l'interprétation des données expérimentales exige une très bonne connaissance des énergies d'interaction entre l'espèce piégée et la matrice, une parfaite maîtrise des méthodes permettant de déterminer le site d'inclusion de l'espèce moléculaire dans le cristal hôte et la réaction du cristal à cette inclusion (étude de la statique), ainsi que les mouvements possibles

des partenaires en interaction (étude de la dynamique). La construction théorique du profil spectral des raies d'absorption infrarouge ou ultraviolet, de diffusion Raman ou de fluorescence peut alors être menée à bien. La comparaison avec les profils expérimentaux et leur évolution en fonction de différents paramètres physiques (température, pression, concentration en espèces piégées ...) constitue un test sévère des méthodes analytiques et numériques mises en oeuvre ainsi que des modèles physiques de représentation de la matière à l'échelle microscopique.

Dans ce travail, nous nous intéresserons au piégeage de molécules toupies symétriques telles que l'ammoniac NH_3 et sa forme deutérée ND_3 ou le fluorure de méthyle CH_3F (CD_3F) dans des matrices de gaz rare et d'azote. Les raisons de ce choix sont doubles et méritent d'être précisées.

En premier lieu, le fait d'étudier des molécules de ce type constitue la suite logique d'un travail de recherche effectué ces quinze dernières années sur les molécules diatomiques (essentiellement le monoxyde de carbone et les hydrides) par des chercheurs israéliens, américains et français. Plusieurs articles de revue donnent une rétrospective des études consacrées aux molécules diatomiques piégées dans des matrices atomiques, soit en ce qui concerne la partie spectroscopique à un photon (GIR. 1981), soit pour la spectroscopie à deux photons (LEG. 1977, DIE. 1976).

En second lieu, des expériences en France au Laboratoire de Photophysique Moléculaire de Paris 11 et aux USA (Berkeley, Illinois, Los Alamos) ont été effectuées sur ces molécules toupies symétriques. Après des discussions avec l'équipe française (L. ABOUAF, B. GAUTHIER et P. BOISSEL), il nous est apparu qu'il existait dans ce domaine une carence totale en interprétation et qu'il y avait là un créneau à prendre. En effet, s'il est vrai que le nombre de variables augmente avec la complexité de la molécule, la spectroscopie nous donne plus de renseignements que sur les diatomiques, et, de plus, de nouveaux effets relativement originaux dus aux propriétés spécifiques d'inversion de l'ammoniac apparaissent.

Il faut dire également que les mécanismes de relaxation d'énergie, après excitation vibrationnelle de la molécule, présentent des particularités de comportement dans les différents cristaux de gaz rare qui vont à l'encontre des interprétations données pour les diatomiques. De même, il existe pour le fluorure de méthyle une controverse entre les laboratoires américains déjà cités et le laboratoire français en ce qui concerne les mouvements d'orientation de cette molécule en matrice de gaz rare.

Nous avons au début pensé orienter notre travail essentiellement sur la molécule CH_3F . En fait des problèmes de méconnaissance du potentiel d'interaction lié à cette molécule nous ont fait dévier de nos ambitions initiales et nous avons en fait consacré l'essentiel de ce mémoire à l'ammoniac. Outre ses particularités, l'ammoniac nous a permis d'avancer également dans la compréhension de la dynamique de CH_3F . Nous n'avons pas mentionné ici les résultats préliminaires sur cette molécule mais ils feront l'objet d'un travail immédiatement après la soutenance de cette thèse.

Le mémoire se décompose comme suit. Après un premier chapitre consacré à la description des résultats déduits des expériences de spectroscopie traditionnelle ou à haute résolution et des expériences résolues dans le temps, dites de double résonance infrarouge-infrarouge, nous essayons de faire une liste aussi complète que possible des études théoriques adaptées essentiellement aux molécules diatomiques. Dans ce chapitre deux, il s'agit de situer notre travail dans le contexte de la recherche internationale sur les matrices. Nous montrons que de nombreux problèmes ont été soulevés, que certains ont été résolus mais qu'il n'y a jamais eu une tentative d'unification dans les résolutions. C'est vrai en particulier pour ce qui concerne les travaux sur les mécanismes de relaxation d'énergie qui escamotent la plupart du temps, d'une part les multiples possibilités existantes pour ne sélectionner *a priori* qu'un canal préférentiel, et d'autre part toute la partie consacrée à la construction précise des états propres du système

qui relaxe et du bain qui accepte l'énergie. Or, quand on sait l'importance de la loi de défaut d'énergie dans les mécanismes de relaxation, il y a là un paradoxe entre le fait d'invoquer une telle loi et de méconnaître les résonances possibles entre le système donneur d'énergie et le système accepteur.

Le chapitre trois est une tentative d'unification des méthodes interprétatives. Nous essayons ici de répertorier les différentes étapes nécessaires à la construction théorique du profil spectral de la molécule piégée et à l'analyse des phénomènes de relaxation de l'énergie. Nous montrons que l'élaboration du spectre "barre", c'est-à-dire le spectre des intensités des transitions possibles en fonction de la fréquence, est une étape indispensable parce qu'elle constitue le test le plus pertinent sur la validité du modèle développé.

Les chapitres suivants sont relatifs à l'application du schéma développé au chapitre trois à des cas concrets. Ainsi, après avoir défini au chapitre quatre l'énergie d'interaction entre la molécule toupie symétrique et les atomes ou molécules de la matrice qui nous servira tout au long de ce mémoire, dans le chapitre cinq, nous étudions le profil spectral de la bande ν_2 d'absorption infrarouge de l'ammoniac piégé dans une matrice d'argon. Cette bande ν_2 comporte de nombreuses structures que nous interprétons comme le résultat des éclatements des niveaux de vibration-inversion-orientation par couplage des différents mouvements. Outre la différence induite par la fonction de spin nucléaire, la molécule deutérée ND_3 présente également des particularités lorsqu'elle est piégée dans une matrice de krypton et nous essayons au chapitre six d'expliquer les différences expérimentales observées entre les deux systèmes NH_3/Ar et ND_3/Kr par un schéma relativement différent des niveaux d'orientation de la molécule et de vibration de réseau du cristal impliqué.

Dans le chapitre sept, nous cherchons à unifier l'interprétation des spectres d'orientation-inversion de la molécule d'ammoniac dans trois matrices-

types : l'argon, le xénon et l'azote. Nous montrons que chaque matrice réagit très différemment à la molécule piégée et que les mécanismes mis en cause ne sont absolument pas transposables d'un cristal à l'autre. En effet, même si ces mécanismes existent *a priori* dans tous les cas, leur intensité et en conséquence leur manifestation expérimentale varient complètement dans ces trois matrices.

Le dernier chapitre (chapitre huit) concerne les phénomènes de relaxation de l'énergie de vibration d'une molécule d'ammoniac portée dans un état excité par pompage laser. Les différents canaux de désexcitation sont disséqués de façon systématique pour la première fois et nous montrons comment l'orientation moléculaire ou les modes locaux de translation peuvent s'impliquer dans un processus de relaxation sur les modes de translation collectifs (phonons) du cristal.

Une conclusion générale fait le bilan de ce travail et ouvre la voie à une étude ultérieure des mécanismes relaxationnels impliquant des transferts d'énergie sur les modes intramoléculaires.

Il faut signaler ici que plusieurs articles concernant ce travail de thèse ont été publiés dans des revues internationales en langue anglaise. Aussi avons-nous choisi d'insérer une copie de ces articles dans les chapitres de ce mémoire qui leur sont consacrés. Mais, étant donné qu'il n'est pas possible pour les articles dans des revues à grande diffusion de présenter certains calculs intermédiaires, nous avons utilisé ce mémoire pour présenter en appendice quelques détails concernant ces calculs. Au lecteur intéressé, nous signalerons que les dits articles renvoient en référence à ce mémoire pour ce qui concerne les calculs des modes normaux et fonctions de corrélation abondamment utilisés dans nos développements théoriques.

P R E M I E R C H A P I T R E

*"Données expérimentales sur la spectroscopie d'espèces
piégées en matrice"*

Dans les études expérimentales sur la relaxation d'impuretés piégées en matrice à basse température, deux types de méthodes sont utilisés :

- i) Etudes par spectroscopie traditionnelle infrarouge ou Raman, qui donne des informations sur les états stationnaires d'un système optique (position de fréquence de vibration, intensité de transition) et sur la largeur de raie, lorsque la résolution le permet.
- ii) Etudes par spectroscopie temporelle (spectroscopie à deux photons) qui permet de suivre la dégradation de population d'un niveau vibrationnel sur lequel le système optique a été pompé. Ce type d'études permet d'obtenir des renseignements sur la dynamique de relaxation d'énergie.

La majorité des études expérimentales réalisées avant 1970 sur le piégeage, en matrice simple, d'espèces moléculaires stables concerne le monomère. Une molécule, hôte d'un cristal de gaz rare ou d'azote, est sondée par spectroscopie à résolution très moyenne (~ 2 à 5 cm^{-1}). Parmi les molécules étudiées, deux espèces ont particulièrement retenu l'attention des théoriciens (les hydrides HX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ et I) et la molécule CO) et elles ont en conséquence fait l'objet d'observations plus soutenues que les autres. Pour toute la bibliographie antérieure à 1975, on pourra consulter le livre (HAL. 1973) et l'article de revue de Hallam (HAL. 1976). Depuis 1970, l'intérêt des expérimentateurs s'est, d'une part, déplacé vers les petits polymères (quelques molécules) piégés en matrice (HAL. 1976) et en particulier vers les dimères (RED. 1984) pour lesquels d'autres techniques expérimentales permettaient une étude détaillée de leur géométrie d'équilibre. D'autre part, la résolution expérimentale s'est considérablement améliorée et une série d'études à moyenne résolution (~ 0.2 à 0.5 cm^{-1}) concernant des molécules simples (HX , N_2 , CO , CO_2 , HCN , NH , NH_3 , CH_3F , CH_4 ...) isolées en matrice a été développée de façon à extraire non

seulement des renseignements sur la position des raies d'absorption et de diffusion mais aussi sur la forme du profil spectral (ALL. 1982, DUB. 1972, GIR. 1981). Ces études spectroscopiques ont été doublées, la plupart du temps, d'études de relaxation (LEG. 1977). Bien que les molécules étudiées dans ce mémoire sont des toupies symétriques (NH_3 , CH_3F), il nous a semblé intéressant de rappeler quelques résultats importants obtenus sur les deux espèces diatomiques HCl et CO . En effet, la molécule HCl fait partie, tout comme NH et NH_3 , de la classe des molécules hydrogénées pour lesquelles les mouvements de rotation ont un comportement quantique par suite des faibles moments d'inertie de ces molécules. A l'inverse des molécules hydrogénées, la molécule CO , à laquelle semblerait s'apparenter la molécule CH_3F , possède des propriétés spécifiques à une inertie rotationnelle importante.

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LES MOLECULES DIATOMIQUES

1. Spectroscopie traditionnelle

a. Molécule HX

Les hydracides ont été étudiés non seulement du fait de leur grande stabilité mais aussi du fait des possibilités offertes par la substitution isotopique ($\text{H} \leftrightarrow \text{D}$) qui permet une identification plus certaine des raies d'absorption (HAL. 1973, MAIL. 1979). En matrice de gaz rare, il est maintenant bien admis que les hydracides comme leurs homologues deutérés ont un mouvement de rotation presque libre. Mais les spectres infrarouge proche et lointain montrent des comportements en fonction de la nature de la matrice qui restent encore délicats à interpréter. Ainsi, le déplacement de la fréquence vibrationnelle de HCl dans les différents gaz rares que l'on appelle l'effet de matrice ne s'explique que par l'introduction très empirique, à travers un pa-

ramètre, d'une dépendance vibrationnelle des interactions (FRI. 1965). De même, il est nécessaire d'inclure une analyse détaillée du couplage entre la rotation et les phonons pour retrouver la position et le profil expérimental des raies de rotation (WIE. 1977, ALL. 1982).

En matrice d'azote, le spectre infrarouge proche montre que la molécule d'hydra-
cide effectue des mouvements de vibration-libration puisqu'un signal haute fré-
quence correspondant à la libration de l'axe de l'hydracide est observé
(GIR. 1981).

b. Molécule CO

Les spectres d'absorption infrarouge de la molécule CO piégée en matrice ont été interprétés de manières très diverses. Un certain nombre d'auteurs ont conclu que cette molécule était fortement bloquée dans son site matriciel quelle que soit la nature du gaz rare (LER. 1964, DAV. 1972, CHAR. 1964, 1965). D'autres (CHAU. 1971) ont constaté des anomalies importantes de la capacité calorifique dans les solides Co-Ar entre 2 et 15°K et ils ont attribué cet effet à la rotation gênée des molécules CO avec une barrière expérimentale de 43 cm^{-1} .

Des expériences postérieures de spectroscopie traditionnelle et de double do-
page (DUB. 1972, DUB. 1975) permettent finalement une attribution différente puisque les raies, auparavant attribuées aux dimères, seraient dues à l'absorp-
tion de la molécule isolée alors que celles, liées antérieurement à la molécu-
le isolée, semblent originaires de l'absorption de CO perturbée par d'autres
molécules (H_2O , N_2 , CO_2 ou NH_3) présentes dans l'échantillon cristallin. Ainsi,
les déplacements des raies de vibration s'effectuent vers les basses fréquences,
contrairement aux résultats des références antérieures. De plus, le mouvement
d'orientation de CO dans sa cage correspond à une libration alors qu'apparaît
un mode localisé de translation dans toutes les matrices de gaz rares.

2. Relaxation vibrationnelle (LEG. 1977)

a. Molécule_HX

Dans les expériences de spectroscopie à deux photons, c'est la molécule HCl qui a été la plus étudiée parmi les hydracides. En matrice d'argon à 9K, Wiesenfeld et coll. (WIE. 1977, 1979) ont pu mesurer une relaxation de HCl plus rapide que pour DCl à partir du niveau vibrationnel $v = 1$ (constante de relaxation de l'ordre de $8 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ et 10^2 s^{-1} pour HCl et DCl respectivement). La constante de relaxation varie légèrement avec la température dans le domaine 9 à 21K (augmentation d'un facteur 1.3).

L'analyse de ces résultats expérimentaux semble confirmer une loi empirique proposée par Legay, à savoir que la relaxation se ferait par l'intermédiaire de la rotation de la molécule et avec la participation de quelques phonons localisés permettant de combler le défaut d'énergie. Dans des expériences de relaxation d'énergie de HCl et DCl en fonction du milieu cristallin, Young (YOU. 1981) a observé une augmentation de la constante de relaxation dans la série Ar, Kr, Xe et a confirmé l'interprétation de Wiesenfeld et coll. sur la relaxation assistée par la rotation moléculaire.

Bondibey et Brus (BON. 1975) ont mesuré de grandes constantes de relaxation ($\sim 10^6 \text{ s}^{-1}$) pour les molécules NH et ND, électriquement excitées, en matrice d'argon, mais sans dépendance en température, entre 4.2 et 25K ; ils ont établi aussi le fait que les molécules hydrogénées se relaxent plus rapidement que leurs homologues deutérés. Ces résultats sur HCl et NH semblent donc montrer une certaine cohérence de comportement des molécules hydrogénées en ce qui concerne les mécanismes impliqués dans la relaxation.

b. Molécule_CO

La première mesure directe (à haute résolution) de la durée

de vie vibrationnelle en matrice a été réalisée sur la molécule CO en matrice de gaz rare par Dubost et coll. (DUB. 1972, 1975 et 1976). Ces auteurs mesurent dans toutes les matrices pour CO et ses isotopes (^{13}C , ^{18}O) des durées de vie toujours très proches de la durée de vie radiative (15 ms), avec une insensibilité remarquable à l'augmentation de la température jusqu'à 25K. Ils ont donc été amenés à interpréter la désexcitation vibrationnelle de cette molécule par un mécanisme de relaxation purement radiatif.

Il faut cependant noter que des études réalisées sur la molécule N_2 montrent que la relaxation, non radiative, s'effectue sur les phonons du réseau cristallin dans une échelle de temps voisine de la seconde (TIN. 1968).

II - RESULTATS OBTENUS POUR LES TOUPIES SYMETRIQUES

Après les molécules diatomiques, les études spectroscopiques d'impuretés piégées en matrices ont été étendues aux petites molécules polyatomiques telles que les toupies symétriques. Parmi ces molécules toupies symétriques, ce sont les molécules d'ammoniac NH_3 (ND_3) et de fluorure de méthyle CH_3F (CD_3F) qui ont été traitées ces dernières années.

1. Spectroscopie traditionnelle

a. Molécule de fluorure de méthyle

Plusieurs groupes de recherche se sont intéressés à l'étude de la molécule de fluorure de méthyle piégée en matrice à basse température. Les résultats obtenus par ces différents groupes présentent un certain nombre de désaccords fondamentaux. En effet, Gauthier-Roy et coll. (GAU. 1980, 1981) observent que les transitions vibrationnelles attachées à la vibration ν_3 (vibration d'étirement de la liaison CH_3 --- F) ont des largeurs réversibles en température et que les déplacements de fréquence des raies s'effectuent vers

les basses fréquences indépendamment de la température dans toutes les matrices de gaz rares mais en progression croissante avec la taille de l'atome de gaz rare. Ces phénomènes ont été interprétés par un modèle de rotation gênée de l'axe de symétrie de la molécule, avec des barrières à la rotation croissant dans l'ordre Xe, Kr, Ne, Ar ($\sim 2.5, 4.2, 5.7, 10.9 \text{ cm}^{-1}$).

Jones et coll. (JON. 1982), en généralisant leur étude à tous les modes de vibration de CH_3F , concluent au caractère plutôt librationnel du mouvement de l'axe de la molécule mais confirment la réversibilité de l'élargissement avec la température. Leur interprétation repose sur un modèle de relaxation de phase faisant intervenir les modes de basse fréquence (phonons du réseau). En matrice d'argon et de krypton, du fait de l'absence de structure rovibrationnelle, ces mêmes auteurs concluent que la rotation, qu'elle soit libre ou empêchée, ne contribue pas à la forme des raies d'absorption de cette molécule ?

Dans des expériences à haute résolution ($\sim 0.06 \text{ cm}^{-1}$) de CH_3F en matrice de krypton, Apkarian et coll. (APK. 1982) observent une dépendance réversible des déplacements et des largeurs en fonction de la température ainsi qu'un fort empêchement à la rotation avec une barrière de l'ordre de 85 cm^{-1} , mais une rotation libre autour de l'axe C_3 de symétrie de la molécule.

Gauthier-Roy et coll. sont les seuls à avoir étudié les mouvements de la molécule CH_3F en matrice d'azote. Ils observent un déplacement de la transition vibrationnelle (par rapport au gaz) vers les basses fréquences avec une dépendance réversible en température et une transition de vibration-libration qui leur permet d'évaluer une barrière à la rotation de l'axe C_3 de la molécule de l'ordre de 15 cm^{-1} .

b. Molécule d'ammoniac

Cette molécule a fait aussi l'objet de plusieurs études de différents groupes dans la région du mode ν_2 . En effet, dès la naissance de la technique des matrices, cette molécule a été utilisée pour éprouver le pouvoir d'isolement des matrices en fonction de la température. Ainsi, Pimentel et coll. (PIM. 1962) ont montré qu'en matrice d'azote la molécule NH_3 effectue un mouvement de libration autour d'un axe de symétrie d'ordre 3 de la cage matricielle. Dans cette même matrice, les études expérimentales de Abouaf-Marguin et coll. (ABO. 1970, 1972, 1973, 1977), Fredin et coll. (FRE. 1976, 1981) confirmées par des calculs théoriques (GIR. 1984) conduisent aux conclusions suivantes :

- la molécule effectue un mouvement de libration autour de l'axe C_3 de la matrice (axe correspondant à la plus haute symétrie) avec une fréquence $\nu_L = 174 \text{ cm}^{-1}$,
- elle a une position d'équilibre excentrée d'environ $0.36 \text{ \AA}$ selon le même axe de symétrie,
- la barrière à la rotation propre autour de son axe de symétrie est de l'ordre de 90 cm^{-1} ,
- enfin, un écart de 1.6 cm^{-1} ($\sim 36 \text{ cm}^{-1}$ en gaz) a été observé , pour le dédoublement du premier niveau vibrationnel excité dû au mouvement d'inversion de NH_3 .

En matrice de gaz rares, deux types d'études ont été faites sur la molécule d'ammoniac. Tout d'abord en spectroscopie infrarouge lointain, Cugley et coll. (CUG. 1972, 1973) ont montré un léger empêchement à la rotation de NH_3 dans l'argon. Ensuite Abouaf-Marguin et coll. ont étudié les mouvements de cette molécule dans toutes les matrices de gaz rares de façon approfondie par spectroscopie infrarouge proche à résolution moyenne ($\sim 0.5 \text{ cm}^{-1}$), trois conclusions peuvent être dégagées :

- la molécule d'ammoniac effectue un mouvement de rotation presque libre,
- la barrière à la rotation augmente dans la série Ne, Ar, Kr, Xe (4, 24, 30, 52 cm^{-1}),
- l'écart d'inversion décroît dans la même série Ne, Ar, Kr, Xe (27, 24, 23, 22 cm^{-1}).

Notons que tous ces groupes ont observé des déplacements de fréquence vibrationnelle vers les hautes fréquences par rapport à NH_3 en phase gazeuse. Ces déplacements diminuent dans la série N_2 , Ar, Kr, Xe, Ne (19.5, + 18., + 16.5, 14.6, + 11. cm^{-1}) (ABO. 1973).

2. Relaxation vibrationnelle

a. Molécule de fluorure de méthyle

Dans les études de relaxation vibrationnelle de cette molécule en matrice, tous les groupes cités précédemment mesurent des temps de relaxation plus grands pour la molécule deutérée que pour la molécule hydrogénée. De plus, ils observent pour une même molécule un temps de relaxation croissant dans l'ordre N_2 , Ar, Ne, Kr, Xe. Gauthier-Roy et coll. (ABO. 1977, 1980, GAU. 1980, 1981) attribuent ce comportement à une différence dans l'intensité du couplage vibration-réseau, en particulier dans l'effet des forces répulsives qui sont dominantes dans le processus de relaxation. Ces auteurs interprètent la faible dépendance de la constante de relaxation en température par un mécanisme de relaxation via les hauts niveaux de rotation. Par contre dans le cas de CD_3F , la forte diminution de la constante de relaxation a été interprétée par un transfert intramoléculaire (V-V) du mode ν_3 sur le mode ν_6 dont l'énergie est plus basse.

Young et coll. (YOU. 1981, 1982), Apkarian et coll. (APK. 1980, 1982, 1986) en étudiant la relaxation vibrationnelle des différentes bandes de CH_3F dans

les matrices de gaz rares confirment les conclusions décrites ci-dessus. Contrairement aux différents groupes cités ci-dessus, Jones et coll. (JON. 1982), proposent un mécanisme de relaxation multiphonons dans lequel le mode localisé de translation joue le rôle de mode accepteur intermédiaire entre la vibration et les phonons de la bande de vibration du réseau.

b. Molécule d'ammoniac

Un seul groupe (ABO. 1973) a étudié la relaxation vibrationnelle de la molécule NH_3 . Ces auteurs ont tenté d'appliquer les modèles théoriques existant pour les diatomiques dans le but d'interpréter leurs résultats expérimentaux.

L'étude de la molécule hydrogénée et deutérée dans des échantillons cristallins à faible concentration ($\sim 1/2500$) en molécules actives a conduit ces auteurs aux conclusions suivantes :

- en matrice de gaz rares, la dépendance en température étant faible, la rotation constitue un mode accepteur prépondérant de l'énergie,
- en matrice d'azote, l'inversion joue un rôle dans le transfert d'énergie à la vibration de réseau de fait du fort couplage inversion-translation de la molécule.

Récemment ces mêmes auteurs ont mesuré des temps de relaxation croissants dans la série Ne, Ar, Kr, Xe (5., 90., 580., 2600. ns) avec une même dépendance en température, et ont proposé de ce fait un mécanisme de relaxation qualitativement bien décrit par un processus de collisions binaires (BOI. 1985, GAU. 1986) entre la molécule et un atome (ou deux) de la matrice ; ce qui expliquerait cette faible dépendance en température.

Ainsi , faute de théories vraiment adaptées, c'est pour interpréter les résultats expérimentaux obtenus sur la relaxation vibrationnelle des molécules toupies symétriques isolées en matrice à basse température, que nous avons entrepris ce travail.

DEUXIEME CHAPITRE

*"Méthodes théoriques antérieures pour les molécules
diatomiques piégées en matrice"*

Les premières études expérimentales de molécules piégées ayant été consacrées à la spectroscopie traditionnelle (essentiellement à la spectroscopie d'absorption infrarouge), on comprend donc pourquoi les premières études théoriques se sont attachées à déterminer les mouvements de la molécule piégée à partir de la reconstitution du spectre de cette molécule, ou plus modestement, des principaux signaux infrarouges (fréquence et intensité relative).

La construction du profil spectral, c'est-à-dire de la forme et de la largeur des raies n'a été réalisée que plus récemment quand il a été possible de comparer les résultats des calculs des largeurs avec les mesures de spectroscopie haute résolution. Il faut en effet signaler, que contrairement aux liquides et à ce que pouvait laisser croire les premiers spectres, les signaux infrarouges de molécules en matrice simple sont relativement fins (10^{-2} - 1 cm^{-1}) du moins à basse température ($T \lesssim 20\text{K}$) ; en conséquence la spectroscopie traditionnelle de résolution supérieure au cm^{-1} est insuffisante pour une étude sérieuse de profil de raie.

De même, les techniques de détection temporelle de dégradation de la population d'un niveau d'énergie (électronique ou vibrationnel) n'ont donné leurs premiers résultats dans les échelles de temps inférieures ou égales à la microseconde que depuis une dizaine d'années et les méthodes théoriques consacrées à l'interprétation des mécanismes de transfert d'énergie pour les molécules diatomiques sont relativement récentes.

On distinguera ici ces trois parties :

1. Analyse du mouvement de diatomiques en matrice

L'analyse a priori des molécules en matrice a été faite pour les diatomiques telles que HX (X est un atome d'halogène) et CO incluses dans les matrices simples. Dans ces études, il s'agit d'éprouver la qualité du potentiel

d'interaction molécule-matrice, la symétrie du site d'inclusion, ou/et la qualité des approximations dans le découplage des mouvements, en reconstituant le spectre barre de la diatomique et en le comparant avec les signaux infrarouges expérimentaux.

- a) Le modèle de Devonshire (DEV. 1936) consiste à étudier les mouvements d'orientation d'une molécule diatomique dont le centre de masse est fixé au centre du site cristallin de substitution. L'équation aux valeurs propres d'orientation de la molécule soumise au champ cristallin statique est alors résolue pour différentes amplitudes de ce champ et en fonction de la symétrie du site (O_h , T_d ...). Ce modèle a ensuite été raffiné et généralisé à d'autres symétries de site par Flygare, Sauer et Beyeler (FLY. 1963, SAU. 1966, BEY. 1974). Cette méthode apparaît cependant aujourd'hui comme beaucoup trop simpliste et en tous cas incapable d'interpréter le spectre infrarouge des molécules mentionnées plus haut (HCl, CO...) en matrice de gaz rare. En revanche, elle a donné des résultats intéressants, sinon exacts, lorsqu'elle a été appliquée à l'étude des mouvements de libration de ces mêmes diatomiques en matrice d'azote (GIR. 1979, GIR.1981). Dans ce cas en effet, la notion de champ cristallin semble plus effective et le découplage de la libration (mode de haute fréquence) avec la translation du centre de masse de la molécule (mode de plus basse fréquence) apparaît plus justifié.
- b) Dans le modèle "RTC" (Rotation-Translation Coupling) proposé par Friedmann, Kimel, Baur et Salzman, l'amélioration de la description (FRI. 1965, BAU. 1966) des mouvements vient de la prise en compte du couplage entre l'orientation de la molécule diatomique et la

translation de son centre de masse ; l'environnement cristallin est par ailleurs considéré comme parfaitement statique et non déformé. L'hypothèse de base du modèle est de considérer que le centre d'interaction sur lequel s'applique le champ matriciel est différent du centre de masse de la molécule. Ce modèle a eu quelques beaux succès, en particulier pour interpréter la variation des écarts rotationnels entre raies de vibration-rotation à nombre quantique J variable. Il s'est en fait avéré dix ans plus tard (MAN. 1972) que le succès de ce modèle était dû à un choix heureux (judicieusement intuitif) de la molécule piégée (HCl) et de la matrice (argon), mais que ce modèle de cage qui consistait à négliger tous les mouvements de l'environnement cristallin n'était absolument pas généralisable. En effet, le découplage entre le mode de translation de la molécule dans sa cage de fréquence ω_M et les modes de phonon n'est possible que si ω_M est très supérieure à la fréquence de coupure ω_C de la bande de phonons du cristal parfait. Cette condition démontrée et discutée par Mannheim (MAN. 1972) est partiellement vérifiée pour le cas HCl/matrice d'argon mais s'est révélée totalement non fondée pour d'autres matrices et d'autres diatomiques (CO).

- c) Dans les modèles impliquant une participation de l'environnement cristallin autre que par son interaction directe avec la molécule, il faut distinguer plusieurs cas. Une distorsion purement statique des premières couches cristallines autour de la molécule incluse donne naissance à un abaissement de symétrie locale du site cristallin qui agit sur les mouvements de rotation-translation de la diatomique (LEE. 1971, GIR. 1981). La prise en compte de cette dis-

torsion a permis une meilleure concordance quantitative entre expérience et théorie à la fois dans les modèles de Devonshire (matrice d'azote) et RTC (matrice de gaz rare). Une amélioration sensible de ces résultats a été obtenue en introduisant la renormalisation ZPR (Zero Point Renormalization) qui consiste à tenir compte des mouvements de l'environnement décorrélés de ceux de la molécule piégée. Cette méthode qui utilise l'approximation des phases aléatoires (Random Phase Approximation) diminue l'influence du champ statique puisqu'il agit comme un brouillage et donne les fréquences de libration en matrice d'azote des molécules HCl, HBr, DCl et DBr avec une précision très bonne par rapport à l'expérience (GIR. 1979).

Il est désormais possible, sous certaines approximations que nous détaillerons au chapitre suivant, d'étudier le mouvement de translation d'une molécule diatomique corrélé aux mouvements de vibration du réseau. Ces méthodes, qui réclament une bonne connaissance de physique du solide et qui ont perdu la simplicité de celles décrites en a) et b), sont spécifiques à chaque molécule piégée et chaque matrice. Elles ont été utilisées très récemment par Kono et Lin (KON. 1983) pour étudier HCl et DCl en matrice de gaz rare et ce sont celles que nous développerons dans la suite de ce travail.

La manifestation sans doute la plus probante de l'intervention dynamique de l'environnement cristallin sur le mouvement d'orientation de la molécule de monoxyde de carbone a été étudiée par Manz (MANZ 1980) dans son modèle PRC (Pseudo-Rotating Cage model). Lorsque le mouvement de rotation de la molécule piégée est de faible fréquence par rapport aux vibrations de phonons et lorsque la dite molécule (CO) possède une dimension légèrement surcritique, c'est-à-dire supérieure à la dimension du site de vacance, la matrice se déforme en suivant

le mouvement de rotation de la molécule. Ainsi CO se présente sous forme d'un ellipsoïde tel que les axes vérifient les relations $a > b = c$ et la matrice va prendre la forme d'une ellipse. Ce modèle n'a été qu'esquissé par Manz dans un schéma classique. Il sera généralisé au chapitre 7 en mécanique quantique et pour d'autres mouvements. Notons ici que des méthodes plus générales, quant à leur formulation mais plus limitées pour la description des mouvements, ont été proposées très récemment pour interpréter la dynamique classique de CO dans une matrice bidimensionnelle d'argon (MAU. 1982). La première couche atomique autour de CO est alors schématisée par un anneau de matière indéformable susceptible d'effectuer des oscillations couplées aux oscillations angulaires de la molécule. Un autre modèle moins "rigide" est actuellement en cours de réalisation ; il tient compte de la vibration du réseau bidimensionnel et des mouvements de rotation-translation de la molécule (DEL. 1987).

2. Etudes théoriques de la spectroscopie d'absorption d'une diatomique en matrice

Les théories qui se sont intéressées à la forme du profil spectral d'une molécule piégée dans une matrice à basse température n'étaient pas à l'origine destinées à cette étude, mais de façon plus générale aux milieux gazeux ou liquides. La plupart de ces théories sont basées sur l'étude de la fonction de corrélation temporelle du moment dipolaire de la molécule spectroscopiquement active. Un travail relativement récent (DAV. 1982) fait le point sur la détermination de la fonction d'autocorrélation du dipole d'une molécule dans un gaz où l'approximation des collisions binaires peut être utilisée. En solide, où l'approximation binaire n'est bien sûr plus vérifiée, on doit avoir recours aux nécessaires méthodes de développement approximatif. Les plus connues sont i) les méthodes de perturbation à température finie (BLO. 1957) utilisant les techniques

diagrammatiques, ii) les méthodes des fonctions de Green doublement dépendantes du temps (ZUB. 1960), iii) les méthodes opératoriels de projection avec écriture d'équations pilotes (ZWA. 1960), iv) et les techniques de développement cumulant (KUB. 1962).

Chacune de ces méthodes ayant en plus certaines spécificités au niveau des systèmes auxquels elles sont appliquées, on se contentera ici de rappeler brièvement celles qui ont été développées plus particulièrement pour les matrices et qui comportent une application directe à l'étude de la largeur des raies infrarouge ou Raman de petites molécules.

Dans les premiers modèles développés, la molécule et son environnement font l'objet d'une description excessivement simplifiée, la molécule est un oscillateur harmonique à une dimension et le bain un ensemble d'oscillateurs harmoniques monodimensionnels. Ainsi Diestler (DIE. 1976) étudie la forme des raies Raman isotrope à partir de la détermination de la fonction de corrélation de la coordonnée de vibration interne de la molécule basée sur la technique des opérateurs de projection de Mori-Zwanzig.

Le même type de modèle simplifié à une dimension est adopté par Allavena et coll. pour étudier le profil d'absorption infrarouge de la molécule de monoxyde de carbone en matrice de gaz rare. Le coefficient d'absorption est exprimé au moyen de la fonction de Green doublement dépendante du temps et la transformée de Fourier de cette fonction est ensuite calculée en écrivant une hiérarchie d'équations qu'il est nécessaire de découpler à un certain ordre. Ainsi, les premiers travaux de ce groupe (BLA. 1973) sont consacrés à l'analyse de l'influence de l'anharmonicité vibrationnelle, dans le couplage de la vibration interne de la molécule avec les phonons de la chaîne d'atome, sur le profil de la bande de vibration de CO en matrice. Le modèle 1D sera utilisé quelques années plus tard pour étudier d'une part (BLA. 1976) l'élargissement des raies

de vibration-libration de CO dû au couplage de la libration de la molécule avec les phonons, et d'autre part (ALL. 1982) l'influence, sur le profil des raies de rotation de HCl en matrice de gaz rare, du couplage de la rotation presque libre de la molécule avec les phonons de la chaîne atomique. Ce n'est que plus récemment que ce même groupe a pu formaliser à trois dimensions les différents problèmes monodimensionnels précédents (GAR. 1985, SEI. 1983, CHA. 1986).

Un modèle monodimensionnel a été également développé pour étudier la forme des raies de vibration d'une diatomique piégée dans un solide (KOR. 1979) à travers le mécanisme de couplage entre la vibration de la molécule CO et les phonons de la chaîne d'argon. La différence essentielle avec les travaux précédents découle de l'emploi d'une théorie diagrammatique perturbative d'ordre élevé et autocohérente. Les résultats numériques utilisant une énergie potentielle *a priori*, en l'occurrence un potentiel de Lennard-Jones décrivant l'interaction C-Ar et O-Ar et un potentiel de Morse attaché à l'interaction C-O pour la molécule non rigide, se sont avérés relativement décevants puisqu'ils n'ont pu, ni expliquer la largeur (trouvée trop petite par le calcul) ni la dépendance en température (trouvée quasi-nulle) de la raie de vibration de CO en matrice d'argon.

Pendant la même période, d'autres études de profil spectral ont été abordées en utilisant les techniques de développement cumulant de l'opérateur d'évolution du système couplé au bain thermique. Ainsi, l'effet de la non rigidité de la molécule HCl (à travers son anharmonicité de vibration interne) en matrice de gaz rare, dans l'élargissement des raies de vibration est analysé en décrivant le bain comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques indépendants (ROB. 1976) ou au contraire, comme un ensemble d'oscillateurs isotropes couplés (DUBS 1978). Ces deux modèles (d'Einstein et de Debye) de description de la dynamique tridimensionnelle d'un cristal de gaz rare sont cependant très simplifiés

dans la mesure où ils ne font pas intervenir les modifications apportées sur les vibrations de réseau par l'inclusion de l'impureté.

Une autre méthode proposée par Lin (LIN 1976) consiste à effectuer une séparation adiabatique du mouvement de haute fréquence de vibration interne de la molécule des mouvements de basse fréquence des vibrations du réseau cristallin. Dans cette description, les mouvements deviennent séparés et ce n'est qu'après introduction du couplage diabatique qu'il existe la possibilité d'une relaxation vibrationnelle sur les phonons du cristal. Ce modèle a été récemment étendu à l'étude spectroscopique du spectre de vibration-orientation de HCl en matrice de gaz rare en introduisant une description très générale des mouvements du solide comportant l'impureté moléculaire (KON. 1983).

C'est en fait une juxtaposition de cette dernière méthode et de la technique cumulant que nous allons utiliser au chapitre III pour étudier les molécules toupies symétriques.

3. Etude de la relaxation d'énergie en matrice

Nous avons résolument séparé les phénomènes spectroscopiques de ce paragraphe bien que les mécanismes de relaxation d'énergie, on l'a vu au paragraphe 2, interviennent également dans le phénomène d'élargissement des raies spectrales. Cependant, comme il existe maintenant des mesures temporelles qui permettent *directement* d'accéder aux constantes de temps de relaxation de l'énergie de vibration, il nous a paru intéressant de faire le point, même s'il n'est relatif qu'aux phénomènes se produisant en matrice, sur la façon d'aborder la dégradation de l'énergie d'une molécule.

Il existe de nombreux canaux de désexcitation d'une molécule excitée dans son premier état vibrationnel en dehors de la désexcitation radiative. Une étude bibliographique fouillée de ces canaux a été faite par Legay (LEG. 1977) et Boissel (BOI. 1985). On distingue :

i) la relaxation par migration d'énergie sur la même espèce moléculaire lorsque la concentration en impuretés moléculaires dans une matrice est suffisamment importante ($c \gtrsim 1\%$). La migration peut également se faire sur d'autres impuretés acceptrices d'énergie grâce à une assistance des phonons de la matrice ; ceci exige une concentration appréciable de défauts susceptibles d'accepter l'énergie. Cette cause de relaxation sera totalement écartée dans la suite de ce mémoire du fait du choix de concentration en molécules très faible ($c \lesssim 1\%$), mais elle a été et est encore extensivement étudiée (FOR. 1948, ZUM. 1978, 1980, BLU. 1978) pour révéler les pièges d'énergie en solide.

ii) La relaxation peut se faire par transfert intramoléculaire sur un autre état de vibration. Bien sûr inexistant pour les diatomiques, ce canal de transfert d'énergie peut être efficace dans les molécules polyatomiques (SHE. 1979) mais il n'en sera pas question dans ce mémoire étant donné que l'état vibrationnel excité de l'ammoniac est l'état de plus basse énergie (mode ν_2).

iii) la plupart des mécanismes explicatifs de la relaxation d'énergie de vibration a porté sur le couplage entre la vibration et les phonons. Ce mécanisme appelé relaxation multiphonon a été évoqué très tôt dans les modèles de schématisation de la matière extrêmement simplifiée (NIT. 1973, LIN 1974) où la molécule schématisée par un oscillateur harmonique, est couplée au bain par un terme dépendant linéairement de la coordonnée de vibration interne. Si des lois très générales semblent être vérifiées dans ces théories, en particulier la loi de défaut d'énergie et une forte dépendance du taux de relaxation avec la température, il ne faut cependant pas, de l'aveu même des auteurs, ériger ces résultats en loi absolue dans la mesure où l'intensité et la forme du couplage "molécule-bain" restaient des inconnues. Les améliorations de ce modèle ont donc porté sur l'élaboration de la forme du couplage. Si le bain est encore considéré comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques, l'interaction molécule-solide est main-

tenant décrite par une forme exponentielle supposée caractériser la partie répulsive du potentiel molécule-atome de la matrice. Une telle forme analytique permet d'inclure sans difficulté une dépendance multiphononique de l'énergie de couplage. Si cette dépendance existe formellement, elle est toutefois délicate à analyser telle qu'elle apparaît dans l'expression du taux de relaxation et il s'est avéré nécessaire d'utiliser (LIN 1974, JOR. 1976) des hypothèses simplificatrices telles que le remplacement de la distribution des modes de phonons du réseau cristallin par un pic de Dirac à une fréquence "moyenne", ce qui donne le nombre N de phonons intervenant dans la relaxation d'une énergie E_v sous la forme : $N = E_v / \hbar \omega$.

iv) La relaxation d'énergie peut se faire par l'intermédiaire de modes dits localisés qui sont, soit des modes de translation spécifiques de la présence de l'impureté moléculaire dans le cristal, soit des modes d'orientation de la molécule. Là encore, les premiers modèles ont permis d'établir quelques comportements qualitatifs de la constante de relaxation, en particulier, sa quasi-indépendance en fonction de la température, mais une dépendance isotropique à travers la constante de rotation de la molécule diatomique (FRE. 1977 , DIE. 1980) lorsque les niveaux de rotation sont accepteurs d'énergie. Des raffinements ont été apportés par l'introduction des pseudomodes (LAD. 1979, SHIN 1981) caractéristiques des mouvements des atomes plus proches voisins de la molécule qui sont susceptibles d'accepter l'énergie vibrationnelle et de redonner sous forme de processus à un phonon l'énergie au bain. Le développement le plus complet de ce type de méthodes a été réalisé par Berkowitz et Gerber (BER. 1977) où d'une part les contributions à la constante de relaxation provenant des modes locaux et résonnants de phonons sont étudiées séparément et d'autre part l'influence des modes de rotation est discutée. Il est montré que les modes locaux de translation dominent en général les modes de volume et que

la rotation peut être un accepteur d'énergie dominant si la molécule a une constante rotationnelle grande. Les modèles stochastiques (SHU. 1978) qui consistent à simuler dans un espace à une dimension les mouvements couplés d'une molécule et d'un bain thermique par une équation de Langevin généralisée, permettent d'arriver à des conclusions voisines de celles déduites des modèles purement quantiques.

Il faut signaler que la notion de modes locaux peut être étendue à l'extrême limite où un seul atome de la matrice accepte au cours d'une collision sélective l'énergie de vibration, soit directement en excitant le mouvement de translation relative de la paire molécule-atome formée, soit indirectement par l'intermédiaire de la rotation de la molécule dont l'énergie est ensuite transférée au mouvement de translation de la paire. Ce modèle, chronologiquement le plus ancien (SUN. 1968) car il est une conséquence directe des études effectuées en milieu gazeux, a été récemment repris par plusieurs expérimentateurs (WIE. 1977, 1979, BOI. 1985) pour expliquer qualitativement les résultats de relaxation de HCl ou NH₃ en matrice de gaz rare ou en liquide de gaz rare.

4. Critique de ces modèles

Beaucoup de modèles développés pour interpréter le profil de raies ou la relaxation vibrationnelle utilisent des paramètres qui restent à fixer pour permettre un accord quantitatif avec les données expérimentales. En effet la plupart de ces théories sont basées sur une modélisation extrême des termes de couplage entre la vibration de la molécule et les autres coordonnées attachées à la molécule et au milieu cristallin ambiant. Ces termes sont ou bien laissés comme des paramètres à choisir *a posteriori* ou bien déduits de formes de potentiel d'interaction molécule-matrice trop simplifiées. Même si cette énergie potentielle d'interaction était connue avec précision, le cou-

plage est généralement obtenu en développant en série de Taylor ce potentiel en termes des différentes coordonnées. Au-delà des dérivées secondes, troisièmes et quatrièmes de ce potentiel, l'imprécision sur ces dérivées n'est plus chiffrable et les calculs deviennent pratiquement insurmontables. Il faut en effet remarquer que l'on connaît très mal, aujourd'hui, la dépendance vibrationnelle des constantes électriques de la molécule la plus simple (H_2) ! Cette méconnaissance rédhibitoire pose un problème certain dans l'étude de la relaxation vibrationnelle plus que pour l'analyse du profil spectral. Cependant, il est nécessaire, même si la précision n'est pas excellente, d'estimer ces dérivées.

Un des problèmes généralement écarté dans toutes ces études est relatif au choix toujours très simplifié de la base (choisie) pour représenter l'état initial du système total molécule-matrice. Dans la mesure où la plupart de ces études sont qualitatives, les états de vibration et d'orientation de la molécule ainsi que les états de vibration du réseau sont choisis comme les états de la molécule isolée et du cristal parfait. C'est incontestablement une approximation trop grossière dont il est possible de s'affranchir grâce à une étude préalable de la statique du milieu solide. C'est, avec la construction d'une énergie potentielle pour le système total, ce que nous avons essayé de faire aux chapitres suivants.

Mais, même si la description de la base initiale est convenablement réalisée, il reste le problème sous-jacent de la base d'arrivée dans le mécanisme de relaxation de l'énergie. A-t-on le droit de considérer que la base d'arrivée pour laquelle l'énergie de vibration de quelques dixièmes d'eV est passée d'un mode haute fréquence à un ou des modes basse fréquence, puisse être atteinte à partir de la base de départ par un traitement de perturbation ? Oui sans doute si l'énergie se partage sur un grand nombre de degrés de liberté ; non sûrement pas, si l'énergie reste localisée sur un atome ou un mode donné !

Les modèles de collisions multiples (relaxation multiphonon) et de collision binaire (relaxation sur une paire) sont une simulation de ces deux possibilités opposées. Mais les formalismes actuellement développés sont tellement éloignés pour l'un et l'autre qu'il n'est pas possible de trouver des points communs qui permettraient de faire un lien entre les deux. Car, sans aucun doute, la réalité physique est intermédiaire entre ces deux modèles. Même en présence d'une forte anisotropie du potentiel d'interaction molécule-matrice, cette interaction n'est pas hautement sélective au point de favoriser une collision spécifique entre le vibreur interne qui est la molécule et un *seul* atome voisin. Inversement, il est permis de penser que tous les atomes voisins d'une molécule excitée vibrationnellement ou orientationnellement (si le transfert s'est déjà produit sur l'orientation) ne vont pas participer de la même façon au processus de désexcitation, surtout si le site cristallin est relativement grand devant la taille de la molécule substituée et suffisamment anisotrope pour imposer au centre de la molécule une excentricité importante par rapport au centre du site cristallin.

Une tentative de réponse à ce problème a été récemment réalisée par Kono et Lin en utilisant la méthode de séparation adiabatique entre modes rapides et lents. Dans ce schéma la relaxation directe de l'énergie de vibration sur les phonons n'est pas un processus de création d'un nombre important de phonons ($N = E_v / \hbar \omega$) mais au contraire un processus de renormalisation des oscillateurs en interaction directe avec la molécule désexcitée. En revanche, une relaxation d'énergie de quelques 100 cm^{-1} ne fait appel qu'à une création de un ou deux phonons réalisée par l'anharmonicité du potentiel molécule-matrice qui peut être spécifique de l'interaction entre la molécule et un ou quelques atomes. Cette méthode n'a été utilisée que pour expliquer le comportement de la constante de relaxation de HCl et DCl en matrice de gaz rare. Nous la générali-

serons au chapitre 8 à l'étude des mécanismes de relaxation multiphonon, par l'orientation interposée, ou mixte (orientation-phonon) pour des molécules toupies symétriques.

TROISIEME CHAPITRE

*"Différentes étapes dans l'interprétation de la spectroscopie
des espèces moléculaires en phase condensée"*

I - ENERGIE POTENTIELLE D'INTERACTION

La connaissance de l'énergie d'interaction entre la molécule incluse et la matrice est à la base de l'interprétation quantitative des phénomènes spectroscopiques. Cette énergie est généralement considérée comme résultant de l'interaction par paires entre la molécule piégée et chaque atome (ou molécule) constituant la matrice. En fait, il est, la plupart du temps, tenu compte des effets d'environnement de chaque espèce, à travers les paramètres de ce potentiel binaire. Il est en effet préférable pour les études en solide d'introduire des paramètres effectifs, pour les molécules, obtenus à partir des mesures expérimentales en phase condensée et non en phase gazeuse.

Cette énergie d'interaction binaire effective est alors la somme de contributions à longue distance de nature électrostatique, inductive ou dispersive et de contributions à courte distance décrivant d'une part le recouvrement des nuages électroniques des deux partenaires en présence et d'autre part les phénomènes de transfert de charge éventuels.

Les parties électrostatiques et inductives de l'énergie sont désormais bien connues et les seules améliorations faites depuis les travaux de Buckingham (BUC. 1967) concernent, d'une part la prise en compte d'effets d'ordre supérieur et d'autre part (et surtout) la détermination des différentes grandeurs électriques moléculaires à savoir les moments multipolaires (dipole, quadripole, octupole, hexadécapole ...) et les polarisabilités électriques (dipolaire, quadripolaire ...) (KIE. 1971, PUL. 1978, HEM. 1981, CIP. 1982).

En ce qui concerne la partie dispersive des interactions, certains progrès ont été réalisés dans la connaissance des paramètres dispersifs dipo-

lares (termes couramment décrits en C_6) et quadripolaires (termes en C_8 ...) (MAI. 1981, FIG. 1983) en se plaçant au delà de l'approximation usuelle de Unsöld et en introduisant le caractère dynamique de ces interactions à caractère quantique. Il faut cependant, signaler que ce dernier type de méthode n'est actuellement développé que pour les interactions entre systèmes simples et devient particulièrement pénible à utiliser pour des molécules plus grosses telles que celles que nous allons considérer.

Dans les interactions répulsives, il n'existe bien sûr pas de méthodes analytiques et les seules possibilités résident dans un calcul numérique par les techniques usuelles de la chimie quantique (semi-empirique, ab initio, interaction de configuration ...) (PUL. 1978). Les deux seules issues possibles à partir de ces méthodes sont ou bien d'essayer d'approcher les résultats numériques par des courbes analytiques ou bien de rentrer point par point (dans la mesure où elle est connue !) la surface de potentiel numérique. Inutile de dire que la deuxième solution est absolument impossible à réaliser lorsque le nombre de variables attachées à la description de la géométrie relative des deux partenaires en interaction est important.

En fait, toute la suite de ce travail repose sur une détermination de l'énergie d'interaction V qui satisfait aux conditions suivantes :

- a. l'énergie doit être analytique
- b. elle doit comporter une dépendance explicite de la distance $|\vec{R}|$ entre les deux partenaires en interaction
- c. elle doit faire apparaître une dépendance explicite de l'orientation $\vec{\Omega}$ relative de ces partenaires
- d. elle doit également dépendre de façon explicite des coordonnées internes des molécules (distances interatomiques).

La forme analytique des interactions électrostatiques et d'induction satisfait aux trois premiers critères à condition toutefois de poursuivre le développement en série multipolaire assez loin. En effet les deux premiers moments d'une molécule toupie symétrique sont incapables de différencier l'orientation des atomes non situés sur l'axe de symétrie moléculaire et la première interaction différentielle apparaîtra à travers le moment octupolaire. Le critère d est en général fort mal connu : déjà approchée au premier ordre pour le moment dipolaire, on ne possède que des renseignements très fragmentaires sur la dépendance vibrationnelle des moments multipolaires supérieurs à un et des polarisabilités moléculaires. Il a donc fallu, quand il n'existait pas de calcul ab initio, estimer cette dépendance au moyen de modèles simplifiés donnés dans la littérature (TUR. 1981, HEM. 1981).

Il n'a été possible de prendre en compte les quatre critères, mentionnés plus haut, sur les interactions quantiques (dispersion + courte distance) qu'à partir d'une modélisation empirique de ces interactions couramment utilisées dans le cas des grosses molécules (organiques) (KIT. 1973, MAI. 1981). Le modèle atome-atome ou site-site permet, par redécomposition de chaque molécule en sous-système atomique, de faire apparaître toutes les dépendances explicites souhaitées (translationnelle, rotationnelle et vibrationnelle).

L'énergie d'interaction entre la molécule piégée notée 0 et le cristal est alors donnée sous une forme compacte comme :

$$V_0 = \sum_j \sum_{\ell_0 m_0 p_0} \sum_{\ell_j m_j p_j} A_{m_0 p_0 m_j p_j}^{\ell_0 \ell_j}(\vec{R}_{0j}, \vec{r}_0, \vec{r}_j) D_{m_0 p_0}^{\ell_0}(\vec{\Omega}_0) D_{m_j p_j}^{\ell_j}(\vec{\Omega}_j) \quad (1)$$

où A comporte la dépendance translationnelle ($\vec{R}_{0j}$) et vibrationnelle ($\vec{r}_0, \vec{r}_j$) des molécules et les matrices D décrivent l'orientation ($\vec{\Omega}_0, \vec{\Omega}_j$) de chaque molécule.

A cette énergie, il faut ajouter l'interaction V_M entre les molécules (atomes) constituant la matrice dont la forme analytique est similaire, ainsi que l'énergie interne V_I liée à la molécule piégée qui est la seule à être excitée vibrationnellement.

L'énergie potentielle totale de notre système "molécule-matrice" est donc :

$$U(\vec{R}, \vec{r}_0, \vec{r}, \vec{\Omega}_0, \vec{\Omega}) = V_M(\vec{R}, \vec{r}, \vec{\Omega}) + V_0(\vec{R}, \vec{r}_0, \vec{r}, \vec{\Omega}_0, \vec{\Omega}) + V_I(\vec{r}_0) + V_I(\vec{r}) \quad (2)$$

où $\vec{r}$ et $\vec{\Omega}$ désignent les coordonnées internes et de rotation attachées à toutes les molécules de la matrice. Les renseignements concernant le détail de ces énergies et les paramètres sont donnés au chapitre 4.

II - METHODE DE DEFORMATION DE LA MATRICE PAR INCLUSION DE LA MOLECULE

Dans un cristal classique supposé à température nulle (0K), l'inclusion de la molécule dans un site de substitution engendre une distorsion plus ou moins importante et localisée de la matrice, selon la nature de la molécule et du cristal. Dans un cristal de gaz rare, la déformation est purement translationnelle alors qu'elle peut être à la fois translationnelle (déplacement des centres de masse des molécules) et orientationnelle (réorientation des axes des molécules) dans une matrice quadripolaire telle que l'azote.

La condition d'équilibre du cristal comportant l'impureté moléculaire sera alors obtenue en minimisant l'énergie d'interaction U définie dans l'éq. (2), soit, en écrivant :

$$\underline{\nabla} U(\vec{R}, \vec{r}_0, \vec{r}, \vec{\Omega}_0, \vec{\Omega}) = 0 \quad (3)$$

où ∇ est l'opérateur gradient généralisé puisqu'il porte sur toutes les variables de U. En fait :

a. On supposera que les constantes de force internes aux molécules sont grandes devant les constantes de force externes liant les molécules du cristal et on considèrera donc que les molécules sont rigides. Il sera tenu compte par la suite de la non rigidité absolue des molécules dans l'étude de la dynamique, mais non pour le calcul de l'équilibre.

b. On séparera les déplacements impliquant les centres de masse des molécules de ceux attachés à la réorientation des axes.

Cette seconde hypothèse peut apparaître comme relativement peu justifiée mais il n'est pas possible actuellement d'envisager un traitement simultané de ces deux types de déplacement. Une amélioration du modèle consisterait à déterminer de façon itérative les deux déplacements mais il n'est pas évident que l'on puisse obtenir une convergence rapide. Un tel calcul n'a pas été tenté ici.

Lorsque les déplacements des molécules du cristal sont quelconques, la seule possibilité est une étude numérique de l'équation (3) (GIR. 1979). En revanche, et ce sera le cas dans ce travail, des déplacements suffisamment petits permettent un traitement à l'ordre quadratique en série de Taylor de l'énergie U en fonction des déplacements moléculaires. Ce traitement reste en partie analytique et relativement simple pour les déplacements translationnels.

1. Ecriture générale

La méthode exposée n'est pas nouvelle; elle a été à l'origine utilisée par Maradudin et coll. (FLI. 1962, GEH. 1972) pour calculer la déformation d'un cristal atomique autour d'un atome d'une autre espèce atomique.

Sa généralisation à une molécule toupie symétrique piégée dans une matrice moléculaire n'est pas immédiate. L'énergie U du cristal dopé (matrice + impureté) peut s'écrire :

$$U = U_p + \frac{1}{2} \underline{\xi} \cdot \underline{\nabla} \underline{\nabla} U_p \cdot \underline{\xi} + \hat{V}_0 + \underline{\nabla} \hat{V}_0 \cdot \underline{\xi} + \frac{1}{2} \underline{\xi} \cdot \underline{\nabla} \underline{\nabla} \hat{V}_0 \cdot \underline{\xi} \quad (4)$$

U_p est l'énergie potentielle du cristal parfait (sans l'impureté) que l'on a développé en série de Taylor à l'ordre quadratique en fonction des déplacements $\underline{\xi}$ de tous les centres de masse des molécules et des axes des molécules de la matrice. $\hat{V}_0$ caractérise l'énergie potentielle d'interaction V_0 entre la molécule et toutes les molécules de la matrice de laquelle on a retranché l'interaction du fantôme (la molécule de matrice remplacée par l'impureté) avec la matrice. Rappelons que les molécules sont supposées rigides et la contribution V_i (eq. (2)), est donc constante.

La condition d'équilibre conduit à l'expression des déplacements $\underline{\xi}$ de position et d'orientation comme :

$$\underline{\nabla} \underline{\nabla} (U_p + \hat{V}_0) \cdot \underline{\xi} = - \underline{\nabla} \hat{V}_0 \quad (5)$$

En définissant alors le tenseur de la fonction de Green attaché au cristal parfait comme :

$$\underline{G} : \underline{\nabla} \underline{\nabla} U_p = \underline{I} \quad (6)$$

où $\underline{I}$ est la matrice unitaire, il vient au premier ordre d'itération en $\underline{\xi}$:

$$\underline{\xi} = - \underline{G} \cdot \underline{\nabla} \hat{V}_0 + \underline{G} \cdot \underline{\nabla} \underline{\nabla} \hat{V}_0 \cdot \underline{G} \cdot \underline{\nabla} \hat{V}_0 + \dots \quad (7)$$

$\underline{\xi}$ est un tenseur de rang 1 à nN éléments (n = nombre de variables attachées à chaque molécule de la matrice ; $n = 3$ pour un atome de gaz rare et 5 pour l'azote) ; l'opérateur différentiel $\underline{\nabla}$ a la même dimension. En revanche $\underline{G}$ et $\underline{\nabla} \underline{\nabla} \hat{V}_0$ sont des tenseurs de rang 2 comportant $(nN)^2$ éléments. La fonction de Green G attachée à un cristal de gaz rare est connue dans la littérature (FLI. 1962), celle attachée à un cristal d'azote, bien que l'on ne possède que des informations incomplètes, peut néanmoins être estimée à partir des données des références (SCH. 1969, FON. 1981). Une seule condition reste à remplir pour résoudre l'éq. (7), à savoir l'annulation des déplacements d'ensemble du cristal qui ne créent pas de forces intermoléculaires supplémentaires. On imposera alors aux molécules situées loin de l'impureté de conserver leur équilibre donné par le cristal parfait. Les calculs effectués ont montré que seules les quatre premières couches de la matrice autour de l'impureté subissaient une déformation non négligeable. Les molécules de la cinquième couche et des suivantes ont donc été maintenues rigoureusement fixées.

2. Application à la déformation d'une matrice de gaz rare par inclusion d'une molécule toupie symétrique

Afin de poursuivre le développement analytique, on se limitera ici au cas d'une toupie symétrique piégée dans une matrice de gaz rare pour lesquels l'énergie d'interaction molécule-atome de gaz rare et celle entre deux atomes de gaz rare sont décrites en termes d'interactions binaires du type Lennard-Jones. Il conviendrait en toute rigueur d'ajouter à cette énergie, la contribution d'induction puisque la molécule possède des moments permanents. Cette contribution a été évidemment prise en compte dans nos calculs mais ne figure pas ici par soucis de simplification.

L'énergie potentielle totale U s'écrit :

$$U \equiv U_p + \hat{V}_0 = \sum_{t=1}^2 (-1)^t (C_{6t} \sum_{kk'} r_{kk'}^{-6t} + \sum_j (\sum_{i=1}^{n'} C_{6t}^i r_{ij}^{-6t} - C_{6t} r_{oj}^{-6t})) \quad (8)$$

où le premier terme représente l'énergie du cristal parfait (k et k' sont deux atomes de ce cristal et t est un entier égal à 1 ou 2). Le second terme caractérise l'interaction entre les atomes i constituant la molécule et l'atome j de la matrice, et le troisième terme est relatif au fantôme. L'utilisation de règles géométriques immédiates (cf. figure 1) donne :

$$\vec{r}_{ij} = \vec{r}_{oj} - \vec{r}_i \equiv \vec{a}_j + \vec{\xi}_j - \vec{\xi}_o - \vec{r}_i \quad (9)$$

où $\vec{\xi}_j$ et $\vec{\xi}_o$ sont les vecteurs déplacements des centres de masse de l'atome j et de la molécule et $\vec{r}_i$ caractérise la position du $i^{\text{ème}}$ atome de la molécule par rapport au centre de masse de celle-ci. Au premier ordre d'itération, après utilisation de la relation (9), le déplacement selon α d'un atome k , y compris $k = 0$ relatif au centre de masse de la molécule, s'écrit :

$$^{(1)}_{\xi_k^\alpha(\vec{\xi}_o, \vec{r}_o)} = \sum_{\beta k'} G_{kk'}^{\alpha\beta} \sum_{t=1}^2 \sum_j B_j^\beta(t) (\delta_{k'j} - \delta_{k'o}) \quad (10)$$

où B_j^β est la dérivée première de l'énergie potentielle "molécule-matrice" :

$$B_j^\beta(t) = 6t(-)^t \left(\sum_i C_{6t}^i \frac{(\vec{a}_j - \vec{r}_i)_\beta}{|\vec{a}_j - \vec{r}_i|^{(6t+2)}} - C_{6t} \frac{(\vec{a}_j)_\beta}{|\vec{a}_j|^{(6t+2)}} \right) \quad (11)$$

Le second ordre d'itération donne des résultats plus compliqués :

$$\begin{aligned}
 (2) \xi_k^\alpha(\vec{\omega}_0, \vec{r}_0) &= \sum_{\beta k'} G_{kk'}^{\alpha\beta} \sum_{t=1}^2 \sum_{t'=1}^2 \sum_{\epsilon} \sum_{jj'} \{ C_j(t) B_{j'}^\epsilon(t') \\
 &\quad \sum_{k''} (G_{jk''}^{\beta\epsilon} - G_{ok''}^{\beta\epsilon}) - \sum_{\gamma} D_j^{\beta\gamma}(t) B_{j'}^\epsilon(t') \sum_{k''} (G_{jk''}^{\gamma\epsilon} - \\
 &\quad G_{ok''}^{\gamma\epsilon}) \} (\delta_{k''j'} - \delta_{k''o})(\delta_{k'o} - \delta_{k'o})
 \end{aligned} \quad (12)$$

où les éléments C_j et $D_j^{\beta\gamma}$ sont connectés aux dérivées secondes de l'énergie :

$$C_j(t) = 6t(-)^t \left(\sum_i C_{6t}^i \frac{1}{|\vec{a}_j - \vec{r}_i|^{(6t+2)}} - C_{6t} \frac{1}{|\vec{a}_j|^{(6t+2)}} \right) \quad (13)$$

$$\begin{aligned}
 D_j^{\beta\gamma}(t) &= 24t(3t+1)(-)^t \left(\sum_i C_{6t}^i \frac{(\vec{a}_j - \vec{r}_i)_\beta (\vec{a}_j - \vec{r}_i)_\gamma}{|\vec{a}_j - \vec{r}_i|^{(6t+4)}} \right. \\
 &\quad \left. - C_{6t} \frac{(\vec{a}_j)_\beta (\vec{a}_j)_\gamma}{|\vec{a}_j|^{(6t+4)}} \right)
 \end{aligned} \quad (13')$$

Les éléments de la fonction de Green G sont définis comme (MAR. 1965)

$$G_{kk'}^{\alpha\beta} = \frac{G_0^{-1}}{N} \sum_{qs} \frac{e^{\alpha*}(s, \vec{q}) e^{\beta}(s, \vec{q})}{\omega^2(s, \vec{q})} \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_{kk'}) \quad (14)$$

où la somme porte sur les trois branches acoustiques $s = 1, 2, 3$ du cristal et sur les N vecteurs d'onde de l'espace réciproque. Les vecteurs $\vec{e}$ diagonalisent la matrice statique définie comme la limite, quand la fréquence ω tend vers zéro, de la matrice dynamique usuelle. $\omega(s, \vec{q})$ est la fréquence propre du mode $(s, \vec{q})$. Le coefficient G_0^{-1} ne dépend que de la nature du cristal atomique et il s'exprime en fonction de la constante de force du cristal parfait comme :

$$G_0 = 2 \sum_{t=1}^2 (-)^t 6t (6t+1) C_{6t} a^{-(6t+2)} \quad (15)$$

Les fonctions G/G_0 sont tabulées dans la Réf. (FLI. 1962) en fonction de la position relative des atomes k et k' . Lorsque la distance $r_{kk'}$ croît ($r \gtrsim 2a$, a : distance entre atomes plus proches voisins) il est possible d'approcher cette fonction tabulée par une forme analytique adaptée à un milieu isotrope, soit :

$$G_{kk'}^{\alpha\beta} \sim \frac{G_0^{-1}}{\sqrt{2} \pi} \frac{a}{r_{kk'}} \delta_{\alpha\beta} \quad (16)$$

Cette approximation introduit une sous-estimation des éléments diagonaux de G de l'ordre de 10% pour les couches du cristal situées à $r \sim 2a$, et bien sûr ne prend pas en compte la symétrie cubique (et non sphérique !) de la matrice. Le déplacement de l'atome k selon la direction α est alors déterminé à partir de :

$$\xi_k^{\alpha}(\vec{\Omega}_0, \vec{r}_0) = (1)_{\xi_k^{\alpha}} + (2)_{\xi_k^{\alpha}} \quad (17)$$

Notons que les sommes sur les indices grecs (β, γ, ϵ) portent sur les composantes cartésiennes (X, Y, Z) des déplacements exprimés dans le trièdre absolu lié au cristal. Les indices latins k', k'', j, j' sont relatifs aux atomes de la matrice (j et j' sont différents de zéro). Il faut également remarquer que les expressions de ξ_k^{α} (eqs. (10) et (12)) contiennent implicitement les variables angulaires ($\vec{\Omega}_0$) et internes ($\vec{r}_0$) caractéristiques de la molécule, par l'intermédiaire de la somme sur tous les atomes $i = 1, n$ constituant cette molécule.

Il est en fait possible de poursuivre un développement analytique de $\underline{\xi}$ de façon à faire apparaître la dépendance en $\vec{\Omega}_0$ et $\vec{r}_0$ de façon explicite. Pour cela, il suffit de développer les coefficients B, C et D en séries des puissances successives des $\vec{r}_i$ en supposant que la distance de chaque atome i par rapport au centre de gravité de la molécule reste inférieure à la distance a_j entre le cen-

tre de gravité de la molécule et l'atome j de la matrice. Il en résulterait une expression pour chacun des coefficients B, C et D similaire à celle décrite dans l'éq. (1) pour laquelle on peut alors séparer la dépendance en $\vec{r}_0$ de la dépendance orientationnelle $\vec{\Omega}_0$. On verra cependant qu'un tel développement ne converge pas suffisamment, en particulier lorsqu'il implique les atomes d'hydrogène de la molécule située toujours à des distances supérieures à l'Angström du centre de masse de la molécule. On utilisera donc une méthode hybride qui consiste à calculer numériquement les coefficients B, C et D et à approcher la dépendance en $\vec{r}_0$ et $\vec{\Omega}_0$ par une forme analytique similaire à celle obtenue par un développement limité de ces mêmes coefficients (cf. chapitre 4).

A ce stade général, mais en anticipant sur la séparation de l'Hamiltonien développée au paragraphe suivant, on se contentera de décomposer le déplacement $\underline{\xi}_k$ de l'atome k en une partie indépendante des mouvements d'orientation et d'inversion de la molécule et en une partie caractéristique de ces mouvements, soit :

$$\xi_k^\alpha = \xi_k^\alpha(0) + \xi_k^\alpha(\vec{\Omega}_0, \vec{r}_0) \quad (18)$$

Il est évident que la condition d'équilibre (eq.(7)) n'est vérifiée que lorsque ξ_k^α est pris dans sa totalité. Cependant, si la matrice ne se déforme pratiquement pas lorsque la dynamique d'orientation et d'inversion de la molécule évolue, alors le déplacement de l'atome k pourra être approché par la valeur $\xi_k^\alpha(0)$. Dans le cas contraire, qui correspondrait à une modulation plus ou moins importante du déplacement de l'atome en fonction de $\vec{\Omega}_0$ et $\vec{r}_0$, la seconde partie $\xi_k^\alpha(\vec{\Omega}_0, \vec{r}_0)$ n'est plus négligeable dans l'éq. (18) et un traitement différent de l'Hamiltonien est nécessaire.

III - HAMILTONIEN GENERAL ET SEPARATION DES MOUVEMENTS

1. Ecriture de l'Hamiltonien

L'Hamiltonien du système constitué par la molécule piégée et la matrice s'écrit :

$$H = T_O + T_M + U \quad (19)$$

où T_O et T_M désignent respectivement l'Hamiltonien cinétique total de la molécule incluant la vibration, l'inversion, l'orientation et la translation de la molécule et la vibration de réseau (translationnelle et orientationnelle pour N_2). U , déjà définie par l'éq. (2), peut se mettre sous la forme développée suivante :

$$U = \phi^{(0)}(\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0) + \phi^{(1)}(\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0) \cdot \underline{\zeta} + \frac{1}{2} \phi^{(2)}(\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0) \cdot \underline{\zeta} \cdot \underline{\zeta} + \frac{1}{6} \phi^{(3)}(\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0) \cdot \underline{\zeta} \cdot \underline{\zeta} \cdot \underline{\zeta} + \frac{1}{24} \phi^{(4)}(\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0) \cdot \underline{\zeta} \cdot \underline{\zeta} \cdot \underline{\zeta} \cdot \underline{\zeta} + \dots \quad (20)$$

$\underline{\zeta}$ caractérise la variable dynamique de vibration de réseau définie à partir de l'équation du cristal parfait. Ecrivons alors que $\underline{\zeta}$ peut se mettre sous la forme d'une somme du déplacement $\underline{\xi}$ défini par l'éq. (18) et d'une nouvelle variable dynamique $\underline{u}$, soit :

$$\underline{\zeta} = \underline{\xi} + \underline{u} \quad (21)$$

Une telle écriture revient à recentrer les mouvements autour d'une configuration d'équilibre d'un cristal "préparé" par l'inclusion et non autour de celle du cristal parfait.

La partie $\phi^{(0)}$ de l'équation (20) est indépendante de la dynamique du réseau mais prend en compte une importante partie de la dynamique de vibration-inversion-orien-

tation de la molécule et elle s'écrit :

$$\begin{aligned} \phi^{(0)}(\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0) &= V_I(\vec{r}_0) + \hat{V}_0(\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0) + \underline{\nabla} \hat{V}_0 \cdot \underline{\xi} \\ &+ \frac{1}{2} \underline{\nabla} \underline{\nabla} (U_p + \hat{V}_0) \cdot \underline{\xi} \cdot \underline{\xi} + \dots \end{aligned} \quad (22)$$

La partie $\phi^{(1)}$ linéaire en $\underline{u}$ est donnée par :

$$\phi^{(1)}(\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0) = \underline{\nabla} \hat{V}_0(\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0) + \underline{\nabla} \underline{\nabla} (U_p + \hat{V}_0) \cdot \underline{\xi} + \dots \quad (23)$$

Ce terme est nul, à cet ordre de développement en $\underline{\xi}$, si $\underline{\xi}$ vérifie l'éq. (5) mais donne une contribution dans le cas où seule la partie indépendante de la dynamique de la molécule est prise en compte (eq. (18)).

Quant aux constantes de force dynamiques harmoniques et anharmoniques $\phi^{(\ell)}$ ($\ell = 2, 3, 4$) elles sont définies par :

$$\phi^{(\ell)}(\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0) = \underline{\nabla}^{\ell} (U_p + \hat{V}_0(\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0) + \underline{\nabla} (U_p + \hat{V}_0(\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0)) \cdot \underline{\xi} + \dots) \quad (24)$$

Il faut noter que l'influence de la distorsion de la matrice sur les constantes de force est introduite ici uniquement par le terme linéaire en $\underline{\xi}$. Annuler ce terme dans l'éq. (24) équivaut à considérer que les constantes de force des atomes de la matrice sont celles d'un cristal non distordu malgré la présence de l'impureté. Les constantes $\phi^{(1)}$ dépendent donc des variables moléculaires ($\vec{r}_0$ et $\vec{\Omega}_0$) à la fois par la distorsion $\underline{\xi}$ si cette dernière dépend de $\vec{r}_0$ et $\vec{\Omega}_0$ et par l'énergie d'interaction $\hat{V}_0$ molécule-matrice.

L'Hamiltonien total peut alors se décomposer comme suit :

$$H = [T_{IR} + \phi^{(0)}(\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0)] + [T_T + T_M + \sum_{\ell=1}^4 \phi^{(\ell)}(\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0) \cdot \underline{u}^{\ell}] \quad (25)$$

où la première partie de l'équation (25) est relative aux mouvements de ce qu'on appellera désormais le système optique caractérisé par les variables internes et d'orientation de la molécule. La seconde partie désigne l'Hamiltonien du bain caractérisé par les vibrations du réseau, les mouvements du centre de masse de la molécule et la partie dynamique du potentiel couplant les variables $(\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0)$ à $\vec{u}$.

Une séparation plus judicieuse de cet Hamiltonien nécessite maintenant de préciser les conditions dynamiques dans lesquelles on se place pour résoudre les équations du mouvement (figure 2).

2. Séparation des mouvements du système optique et du bain

a. Matrice rigide

Dans l'hypothèse où la matrice n'est pas entraînée par le mouvement de la molécule, soit parce que la rigidité de la matrice est suffisamment grande par rapport aux forces liant la molécule à la matrice, soit parce que les mouvements de cette molécule sont suffisamment rapides pour annihiler en moyenne l'effet d'entraînement, alors $\underline{\xi}(\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0) \equiv \underline{\xi}(0)$ et il est possible d'obtenir une séparation immédiate de l'Hamiltonien total sous la forme :

$$H = H_{Op} + H_T(0) + H' \quad (26)$$

où H_{Op} est l'Hamiltonien du système optique, déjà défini et H_T l'Hamiltonien du bain donné par :

$$H_T(0) = \sum_{i=0} \frac{K_{ii}(0)}{2} p_{u_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij} \phi_{ij}^{(2)}(0) \vec{u}_i \cdot \vec{u}_j \quad (27)$$

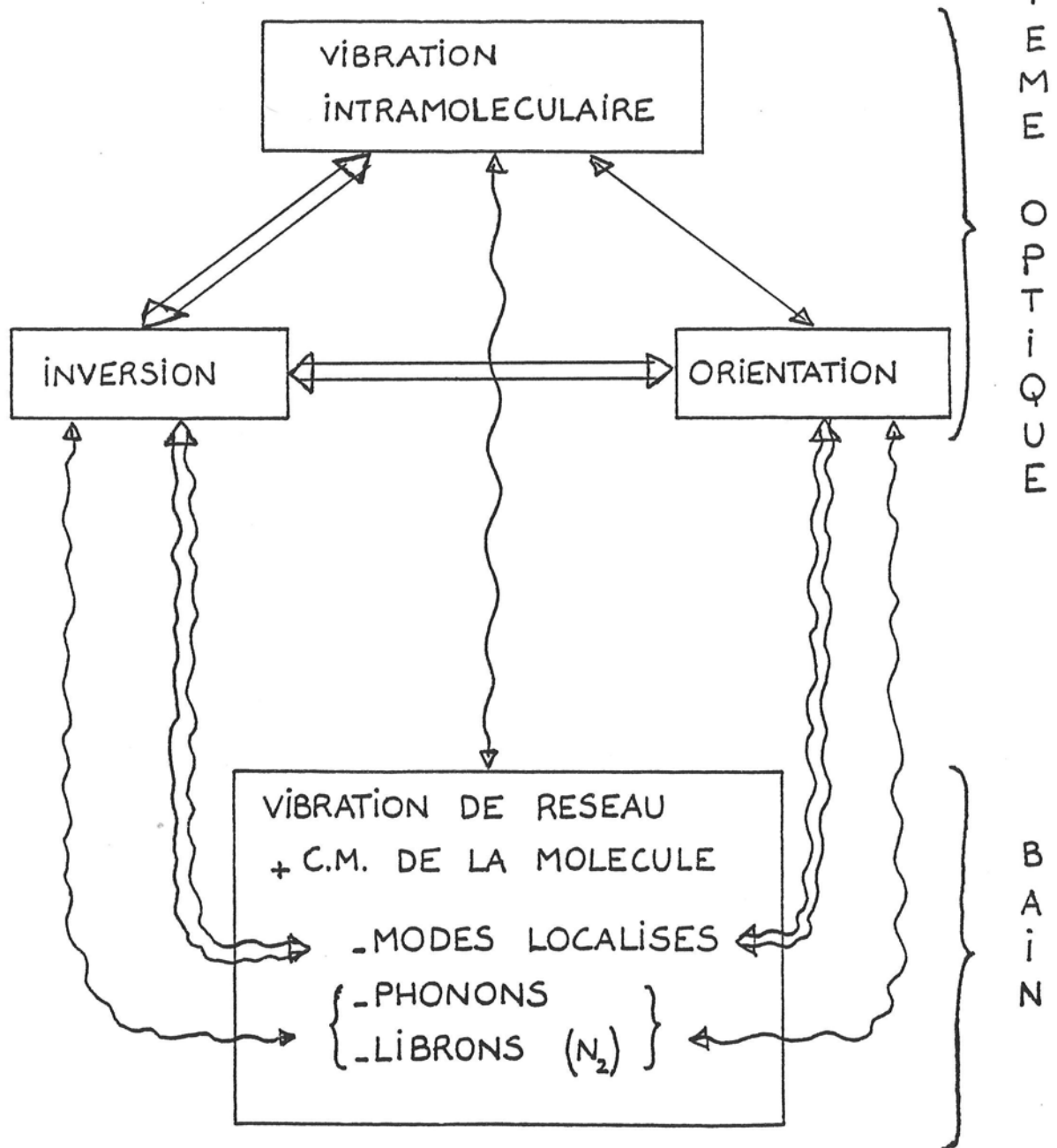


Figure: 2

avec : $K_{ij}(0) = M_i^{-1} = [M + \Delta M \delta_{i,0}]^{-1}$ où ΔM est le défaut de masse

et $\phi_{ij}^{(2)}(0) = \nabla_i \nabla_j v_{ij} + \nabla_i \nabla_j (v_{ij}(\xi(0)) - v_{ij}) + \nabla_{-0} \nabla_i \hat{v}_{oi}(\xi(0))$ (28)

où $\phi_{ij}^{(2)}$ désigne maintenant la constante de force *indépendante* des variables optiques $(\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0)$. Il faut remarquer que cette constante de force, tient compte de la présence de la molécule puisque la différence $\phi_{ij}^{(2)}(0) - \nabla_i \nabla_j v_{ij}$ caractérise un défaut de constante de force isotrope qui porte en fait sur les quelques couches de matrice déformées par l'inclusion. La valeur $\xi(0)$ dépend en fait du système considéré et elle a été définie dans l'éq. (18) (cf. chapitre 7)

L'Hamiltonien de couplage comporte maintenant, en plus des termes d'anharmonicité, les contributions linéaire et quadratique de la dynamique du réseau perturbé par une molécule en mouvement, soit :

$$H' = (\underline{\phi}^{(1)}(\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0) - \underline{\phi}^{(1)}(0)) \cdot \underline{u} + \frac{1}{2} (\underline{\phi}^{(2)}(\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0) - \underline{\phi}^{(2)}(0)) \underline{u} \cdot \underline{u} + \frac{1}{6} \underline{\phi}^{(3)}(\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0) \underline{u} \cdot \underline{u} \cdot \underline{u} + \frac{1}{24} \underline{\phi}^{(4)}(\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0) \underline{u} \cdot \underline{u} \cdot \underline{u} \cdot \underline{u} \quad (29)$$

Il est clair que H' apparait comme une petite perturbation vis à vis de H_0 et H_T , si les différences $\underline{\phi}^{(\ell)} - \underline{\phi}^{(\ell)}(0)$ ($\ell = 1, 2$) restent petites, c'est-à-dire pour les conditions de validité de ce modèle de la matrice rigide données auparavant.

b. Matrice entraînée

Un second cas de figure se présente lorsque la matrice réagit au mouvement de la molécule par une déformation qui suit ce mouvement $(\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0)$. Ce cas est réalisé pour une matrice relativement plastique et lorsque les mouvements de la molécule sont lents (modes de basse fréquence) devant les vibrations

de réseau significatives. Par vibrations significatives, nous sous-entendons des modes de phonon à densité d'états non négligeables, c'est-à-dire dans un schéma idéalisé de Debye pour les modes acoustiques, des modes voisins de la fréquence de coupure. On sait en effet que le spectre de vibration suit une loi approximative en ω^2 (ω = fréquence de mode) qui agit comme un filtre de fréquence passe-haut. On verra par la suite que la densité des modes de fréquence inférieure à 20 cm^{-1} est totalement négligeable et ces modes ne contribueront donc que très peu aux mécanismes de couplage entre le système optique et le bain.

Dans ces conditions, la déformation $\underline{\xi}$ de la matrice ne peut plus être considérée comme une quantité fixée, mais elle va dépendre de la dynamique du système optique, à la fois par l'intermédiaire des parties cinétique et potentielle de l'Hamiltonien. En écrivant que la coordonnée représentative du $k^{\text{ème}}$ atome $\underline{\xi}_k$ peut se décomposer en une partie $\underline{\xi}_k$ caractéristique du bain et en une partie dynamique $\underline{u}_k$ par rapport au bain, il vient (cf. éq. (21)) :

$$\underline{\xi}_k = \underline{\xi}_k + \underline{u}_k$$

mais aussi :

$$\dot{\underline{\xi}}_k = \sum_w \frac{\partial \underline{\xi}_k}{\partial w} \cdot \dot{w} + \dot{\underline{u}}_k \quad (30)$$

w désigne l'ensemble des variables du système optique ($w \equiv \vec{r}_0, \vec{\Omega}_0$) qui interviennent explicitement dans la partie $\underline{\xi}_k$ décrivant le déplacement de l'atome k . Il faut noter ici que le fait d'assimiler $\underline{\xi}$ à $\underline{\xi}(0)$ reviendrait à considérer la matrice comme non entraînée (cas 2.a) puisque $\dot{\underline{\xi}} \equiv \dot{\underline{u}}$.

L'Hamiltonien total s'écrit sous la même forme que précédemment mais avec une définition différente de H_{0p}, H_T et H' . En effet, un rapide calcul dont les résultats sont discutés au chapitre 7, permet d'écrire le nouvel Hamiltonien du bain comme :

$$H_T = \sum_{ij} \frac{K_{ij}}{2} \cdot p_{u_i} p_{u_j} - \sum_i L_i \cdot p_{u_i} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \phi_{ij}^{(2)} u_i \cdot u_j \quad (31)$$

K_{ij} est ici la matrice inverse des masses définie comme :

$$K_{ij} \equiv K_{ij}(0) + \Delta K_{ij} = M_i^{-1} \left(\delta_{ij} + \frac{M_i}{I_w} \frac{\partial \xi_i}{\partial w} \cdot \frac{\partial \xi_j}{\partial w} \right) \quad (32)$$

Elle rend compte de la modification de la masse effective de la molécule et des atomes de la matrice lorsque la molécule effectue son mouvement $w \equiv (\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0)$. Si ξ ne dépend pas de w , alors K devient à nouveau diagonale (éq. (27)). Le second terme de l'équation caractérise l'amortissement des mouvements de vibration du réseau par couplage avec les mouvements w ; la matrice d'amortissement est donnée par :

$$L_i = \frac{1}{I_w} \left(\frac{\partial \xi_i}{\partial w} p_w + \frac{1}{2} p_w \left(\frac{\partial \xi_i}{\partial w} \right) \right) \quad (33)$$

I_w définit une masse ou un moment d'inertie selon que le mouvement du système optique correspond à un déplacement ou à une rotation.

Enfin, la constante de force harmonique dépend des variables w à la fois par l'intermédiaire du potentiel $\hat{V}_{oi}$ et par l'intermédiaire de la relaxation $\xi(\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0)$ qui annule le terme linéaire ($\phi^{(1)} = 0$). Elle peut s'exprimer comme :

$$\phi_{ij}^{(2)} = \phi_{ij}^{(2)}(0) + \Delta \phi_{ij}^{(2)}(\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0) \quad (34)$$

où la même décomposition que pour la matrice des masses est adoptée (cf. éq. (28)). Les tenseurs L_i , ΔK_{ij} et $\Delta \phi_{ij}^{(2)}$, ainsi que les termes d'anharmonicité constituent alors des perturbations de l'Hamiltonien $H_T(0)$. Si on suppose connues les solutions propres de $H_T(0)$, dont la détermination sera effectuée au paragraphe 3.c, les solutions de H_T sont alors obtenues après application d'une méthode de perturbation au deuxième ordre. Ainsi, l'énergie E_T de l'état fondamental attaché à H_T

s'écrit :

$$E_T(\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0) = \frac{\hbar}{2} \sum_f (\omega_f + \Delta\omega_f(\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0)) \quad (35)$$

Le premier terme de l'éq. (35) représente l'énergie du point zéro attachée au cristal dopé par l'impureté moléculaire supposée isotrope. Le second terme caractérise les corrections issues de l'emploi de la méthode de perturbation sur les tenseurs L_i , ΔK_{ij} , $\Delta\phi_{ij}^{(2)}$, $\phi^{(3)}$ et $\phi^{(4)}$ et dont les expressions explicites sont données au chapitre 7.

La partie dépendant des variables $\vec{r}_0$ et $\vec{\Omega}_0$ de l'éq. (35) est alors portée dans l'Hamiltonien total pour donner l'expression finale de l'Hamiltonien effectif H_{0p}^{eff} attaché au système optique, dans le modèle de la matrice entraînée, soit :

$$H_{0p}^{eff} = H_{0p} + \sum_f \frac{\hbar}{2} \Delta\omega_f(\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0) \quad (36)$$

L'inclusion du terme $\Delta\omega_f$ conduit aux modifications suivantes de l'Hamiltonien H_{0p} :

- i) Remplacement de la masse réduite et des moments d'inertie I_B et I_C de la molécule d'ammoniac par une masse effective et des moments effectifs. Cette modification traduit l'influence du terme ΔK_{ij} .
- ii) Apparition de termes d'amortissement proportionnels aux moments conjugués aux variables $\vec{r}_0$ et $\vec{\Omega}_0$ qui rendent compte de l'entraînement de la matrice par les mouvements du système optique (influence de L_i)
- iii) Modification de l'énergie potentielle du système optique et remplacement de cette énergie par une énergie effective qui inclut les mouvements harmoniques et anharmoniques de la matrice supposée maintenue dans son état fondamental. Un traitement détaillé de ces modifications est donné au chapitre 7.

3. Différents mouvements

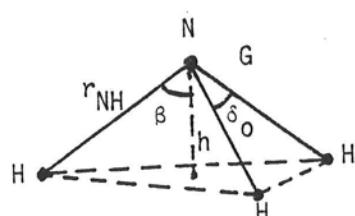
a. Mouvement de vibration-inversion

On s'intéresse dans cette étude à la vibration ν_2 de la molécule d'ammoniac. Cette vibration correspond essentiellement à une déformation angulaire de la molécule (cf. figure 3) qui est à l'origine du mécanisme d'inversion de NH_3 . L'inversion, dont on donne généralement une représentation simpliste comme résultant du passage de l'atome d'azote à travers le plan constitué par les trois atomes d'hydrogène, est en fait un phénomène purement quantique lié à l'invariance par symétrie dans un plan, passant par le centre de masse de la molécule, de l'Hamiltonien interne. Le phénomène de délocalisation des masses nucléaires est le plus souvent décrit au moyen d'une variable unique S appelée mode normal de vibration-inversion (cf. figure 3) et attachée au mouvement d'une particule fictive ayant pour masse la masse réduite de la molécule. Cette variable se substituera désormais à la variable $\vec{r}_0$ introduite précédemment pour caractériser de façon générale les mouvements internes de la molécule. La particule fictive évolue dans une énergie potentielle caractérisée par la présence d'un double puits séparé par une barrière de hauteur maximale lorsque $S = 0$. Cette dernière valeur correspond à une représentation dans laquelle la molécule d'ammoniac est plane (les atomes N et H_i ($i = 1, 2, 3$) et le centre de masse G de l'ammoniac sont situés dans le même plan). L'Hamiltonien de vibration-inversion décrit, dans cette approximation, un mouvement à une dimension sous la forme:

$$H_S = \frac{1}{2\mu} P_S^2 + \frac{1}{2} k_g S^2 + A_g (e^{-a_g S^2} - 1) \quad (37)$$

où P_S est le moment conjugué à la variable S et k_g , A_g et a_g sont des paramètres donnés dans la littérature pour la molécule isolée ($g \equiv$ valeurs en phase gazeuse). La résolution de l'équation séculaire attachée à cet Hamiltonien est numérique ;

Description de la molécule d'ammoniac



$$r_{NH} = 1.0156 \text{ \AA}$$

$$r_{NG} = 0.068 \text{ \AA}$$

$$h = 0.38 \text{ \AA}$$

$$\beta = 67.96^\circ$$

$$\delta_O = 107.20^\circ$$

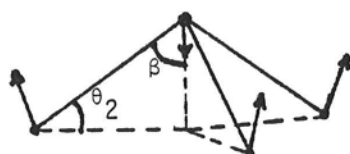
$$\mu = 2.487 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M_O = 17 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$A=B= 9.941 \text{ cm}^{-1}$$

$$C = 6.309 \text{ cm}^{-1}$$

(HER.1945)

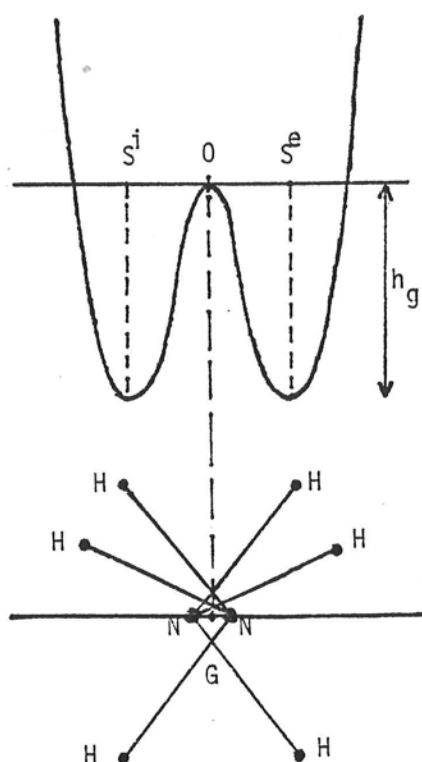


mode de vibration : $\nu_2 = 950 \text{ cm}^{-1}$

coordonnée normale monodimensionnelle :

$$S = \sqrt{\mu} r_{NH} \theta_2$$

(DAO.1983)



$$V = \frac{1}{2} k_g S^2 + A_g (e^{-a_g S^2} - 1)$$

(SWA.1962;

BOP.1982;

MAE.1984)

$$h_g = 2074 \text{ cm}^{-1}$$

$$k_g = 61526 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{rad}^{-2}$$

$$A_g = 12524 \text{ cm}^{-1}$$

$$a_g = 5.089 \text{ rad}^{-2}$$

Figure:3

elle peut se faire à partir de la méthode de *grosse* perturbation en prenant pour base les kets propres de l'oscillateur harmonique. Nous avons choisi une méthode plus rapide basée sur un traitement variationnel et sur une étude de la symétrie du problème posé (cf. Appendice A) qui nous permet de déterminer les états de vibration-inversion $|n\alpha\rangle$ ($n \equiv 0,1,2$ pour la vibration ; $\alpha = +$ ou $-$ pour l'inversion), avec une précision aussi bonne que par les autres méthodes numériques proposées ailleurs.

Dans le modèle de la matrice rigide, l'Hamiltonien attaché au mouvement de vibration-inversion de l'ammoniac s'écrit sous la forme :

$$H_S = \frac{1}{2\mu} p_S^2 + \frac{1}{2} k_g S^2 + A_g (e^{-a_g S^2} - 1) + \quad (38)$$

$$S \cdot \nabla_S \langle (T_R + \phi^{(0)})(\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0) \rangle + \frac{S^2}{2} \nabla_S \nabla_S \langle (T_R + \phi^{(0)})(\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0) \rangle + \dots$$

où l'opérateur ∇_S décrit la dérivation par rapport à la coordonnée normale de vibration-inversion. A noter que l'opérateur énergie cinétique de rotation T_R dépend de S à travers l'expression des moments d'inertie I_B et I_C de la molécule. Le symbole $\langle \dots \rangle$ définit une opération qui permet d'éliminer la dépendance des variables externes $\vec{\Omega}_0$ dans H_S . Cette opération est choisie de façon judicieuse en fonction des systèmes étudiés. Ainsi, une moyenne sur l'orientation libre de la molécule semble être judicieuse pour l'ammoniac piégée dans une matrice de gaz rare (Argon et Xénon) alors que pour la matrice d'azote, la substitution de $\vec{\Omega}_0$ par sa valeur d'équilibre Ω_0^e semble plus conforme à un mouvement de petites oscillations de l'axe de la molécule.

Une étude numérique de la dépendance en S de l'Hamiltonien H_S a en fait été réalisée et a permis de redéfinir une expression pour H_S , identique à l'éq. (37) mais pour laquelle les paramètres k_g , A_g et a_g doivent être remplacés par des paramètres k , A et a tenant compte explicitement des termes correctifs apparaissant dans l'éq. (38) (cf. chapitre 5).

Dans le modèle de la matrice entraînée, nous avons vu précédemment qu'il convenait de remplacer H_S par un Hamiltonien effectif H_S^{eff} qui tient compte de l'entraînement de la matrice par l'inversion. L'expression de H_S^{eff} est donnée par :

$$\begin{aligned}
 H_S^{\text{eff}} = & \frac{1}{2\mu^{\text{eff}}} P_S^2 + \frac{1}{2} k_g S^2 + A_g (e^{-a_g S^2} - 1) \\
 & + S \cdot \nabla_S \langle (T_{R+\phi})^{(0)}(\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0) \rangle + \frac{1}{2} S^2 \cdot \nabla_S \nabla_S \langle (T_{R+\phi})^{(0)}(\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0) \rangle \\
 & + \sum_f \frac{\hbar}{2} \langle \Delta\omega_f(\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0) \rangle + \dots
 \end{aligned} \tag{39}$$

Le symbole $\langle \dots \rangle$ désigne la même opération que dans le modèle de la matrice rigide. L'éq. (39) comporte, comparativement à (38), les modifications signalées avant, c'est-à-dire i) une masse réduite effective μ^{eff} pour la molécule d'ammoniac plus grande que la masse réelle et qui varie avec la nature de la matrice et ii) une énergie potentielle effective qui inclut l'entraînement de la matrice par inversion de l'ammoniac et l'anharmonicité de la translation de la molécule. Ces deux modifications n'influent pas sur l'expression formelle de H_S ; mais, en revanche, une troisième modification, liée à l'apparition d'un terme d'amortissement de l'inversion par couplage avec la dynamique du réseau cristallin, entraîne l'existence d'un terme proportionnel à P_S (noté $i\hbar \eta_S P_S$; η_S = coefficient de viscosité, cf. chapitre 7). L'Hamiltonien effectif à résoudre est donc finalement de la forme :

$$\begin{aligned}
 H_S^{\text{eff}} \approx & \frac{1}{2\mu^{\text{eff}}} P_S^2 + i\hbar \eta_S P_S + \frac{1}{2} k^{\text{eff}} S^2 \\
 & + A^{\text{eff}} (e^{-a^{\text{eff}} S^2} - 1)
 \end{aligned} \tag{40}$$

Cette expression nécessite une étude légèrement différente de celle réalisée pour l'éq. (37) mais sans introduire de difficultés supplémentaires (cf. Appendice A). Il faut noter que le terme visqueux est responsable de l'amortissement de la fréquence d'inversion de la molécule d'ammoniac, de façon similaire à l'amortissement des battements quantiques dans les milieux condensés (CHA. 1982).

b. Mouvements d'orientation de la molécule

L'Hamiltonien d'orientation d'une molécule toupie symétrique soumise à une énergie potentielle générale $V(\phi_0, \theta_0, x_0)$ est donné par :

$$H_R = \frac{1}{2I_B} (P_{\theta_0}^2 + \frac{(P_{\phi_0} - P_{x_0} \cos \theta_0)^2}{\sin^2 \theta_0}) + \frac{1}{2I_C} P_{x_0}^2 + V(\phi_0, \theta_0, x_0) \quad (41)$$

où I_B et I_C sont les moments d'inertie de l'ammoniac par rapport à un axe perpendiculaire à l'axe C_3 de symétrie de la molécule et par rapport à cet axe de symétrie. La résolution de l'équation séculaire attachée à H_R dépend de l'intensité de l'énergie potentielle V .

En matrice de gaz rare, une résolution numérique de cette équation par méthode de grosse perturbation est la mieux adaptée si on choisit pour base non perturbée les fonctions propres de rotation libre $|JKM\rangle$ ($V \equiv 0$) où J , K et M sont les nombres quantiques usuels de rotation, de projection et magnétique. Ces fonctions propres s'expriment simplement au moyen des matrices de rotation sous la forme (ROS. 1967) :

$$|JKM\rangle = (-1)^{M-K} \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi}} D_{-M, -K}^J(\phi_0, \theta_0, x_0) \quad (42)$$

La base perturbée ($V \neq 0$) s'écrit alors comme une combinaison linéaire de ces matrices de rotation où l'on redéfinit de nouveaux "bons" nombres quantiques j, k, m :

$$|jkm\rangle = \sum_{JKM} (-1)^{M-K} a_{JKM}^{jkm} \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{-M,-K}^J(\phi_0, \theta_0, \chi_0) \quad (43)$$

L'intérêt d'introduire ces matrices D vient du fait que V est elle-même exprimée à l'aide de ces matrices, d'où la simplicité d'écriture des éléments de matrice de la perturbation. Cette simplicité est nécessaire, compte tenu du fait que l'énergie potentielle est développée à un ordre élevé dans les matrices D (jusqu'à $J = 10$). En effet, si le site de la molécule reste à symétrie octaédrique, le premier ordre non nul (en excluant le terme isotrope $J = 0$) correspond à $J = 4$ et seules les valeurs paires de J subsistent. La représentation matricielle de l'équation séculaire d'orientation de la molécule apparaît donc comme d'ordre élevé (matrice de dimension $750 \times 750 \dots$). La méthode de diagonalisation est exposée dans l'Appendice B.

En matrice d'azote, il est bien connu que l'utilisation de la base de rotation libre pour décrire les mouvements d'oscillation angulaire de l'axe de la molécule n'est pas adéquate. Une base d'oscillateurs harmoniques obtenue en développant les matrices $D_{M,K}^J$ au voisinage de l'équilibre orientationnel est en fait mieux adaptée. La méthode analytique de perturbation utilisée a déjà été extensivement décrite ailleurs (GIR, 1984) et nous l'utiliserons sans donner plus de détail ici.

Etudions alors successivement nos deux approximations. Dans le modèle de la matrice rigide, l'Hamiltonien d'orientation est obtenu en effectuant le découplage adiabatique qui consiste à séparer les mouvements de vibration-inversion (modes de haute fréquence) des mouvements d'orientation et de vibration de réseau qui sont des modes de basse fréquence. Il s'en suit que l'Hamiltonien

H_R est déterminé pour chaque état $|n_\alpha\rangle$ et s'écrit donc :

$$H_R^{n_\alpha} = \frac{1}{2I_B^{n_\alpha}} (p_{\theta_0}^2 + \frac{(P_{\phi_0} - P_{x_0} \cos \theta_0)^2}{\sin^2 \theta_0}) + \frac{1}{2I_C^{n_\alpha}} p_{x_0}^2 + \phi^{(0)n_\alpha}(\vec{\Omega}_0) \quad (44)$$

où I_B , I_C et $\phi^{(0)}$ sont déterminés pour l'état $|n_\alpha\rangle$. Puisque $\phi^{(0)}$ est le seul potentiel à intervenir en l'absence du couplage rotation-translation, le site de la molécule est octaédrique et $\phi^{(0)n_\alpha}(\vec{\Omega}_0)$ s'exprime comme :

$$\phi^{(0)n_\alpha}(\vec{\Omega}_0) = \sum_{\ell, p, q} A_{\ell p q}^{n_\alpha} D_{p q}^{\ell}(\vec{\Omega}_0) \quad (45)$$

ℓ prend les valeurs paires supérieures ou égales à 4, p les valeurs $0, \pm 4, \pm 8 \dots$ et q les valeurs $0, \pm 3, \pm 6, \dots$. Les coefficients A sont déterminés par méthode de moindre carré de façon à représenter au mieux la surface de potentiel orientationnelle de la molécule d'ammoniac dans la matrice (cf. chapitre 4).

Dans le modèle de la matrice entraînée, la séparation en mouvements de haute et basse fréquence est toujours valable, mais la rotation de la molécule induit un déplacement de son centre de masse ainsi qu'une déformation de la matrice, qui modifient les valeurs des moments d'inertie de la molécule, et introduisent un amortissement et une énergie potentielle effective d'orientation, comme mentionné auparavant. L'Hamiltonien $H_R^{n_\alpha}$ s'écrit alors :

$$H_R^{n_\alpha} = \frac{1}{2I_B^{n_\alpha}(\theta_0)} p_{\theta_0}^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta_0}{I_B^{n_\alpha}(x_0) \sin^2 \theta_0} + \frac{1}{I_C^{n_\alpha}(x_0)} \right) p_{x_0}^2 +$$

$$+ \frac{1}{(2I_B^{n_\alpha}(\phi_0) \sin^2 \theta_0)} p_{\phi_0}^2 - \left(\frac{1}{I_B^{n_\alpha}(\phi_0, x_0)} \frac{\cos \theta_0}{\sin^2 \theta_0} \right) p_{\phi_0} p_{x_0} +$$

$$+ i\hbar \sum_{w_0=\theta_0, \chi_0, \phi_0} \eta_{w_0} p_{w_0} + \phi^{(0)n\alpha}(\vec{\Omega}_0) + \Delta\phi^{n\alpha}(\vec{\Omega}_0) \quad (46)$$

Chaque moment d'inertie effectif est donné par la dépendance dans la variable d'orientation de la distorsion de la matrice sous la forme :

$$I_{B,C}^{n\alpha}(w_0) = I_{B,C}^{n\alpha} \left(1 + \sum_{\beta i} \frac{\frac{M_i}{I_{B,C}^{n\alpha}} \left(\frac{\partial \xi_i^\beta}{\partial w_0} \right)^2}{1 + \frac{M_i}{I_{B,C}^{n\alpha}} \left(\frac{\partial \xi_i^\beta}{\partial w_0} \right)^2} \right) \quad (47)$$

avec : $w_0 = \theta_0, \phi_0$ ou χ_0 .

Le terme d'amortissement a été mis sous la même forme que pour l'inversion, avec :

$$\eta_{w_0} = \frac{1}{I_{B,C}^{n\alpha}(w_0)} \sum_{\beta i} \frac{\frac{M_i}{I_{B,C}^{n\alpha}} \frac{\partial \xi_i^\beta}{\partial w_0} \cdot \frac{\partial^2 \xi_i^\beta}{\partial w_0^2}}{1 + \frac{M_i}{I_{B,C}^{n\alpha}} \left(\frac{\partial \xi_i^\beta}{\partial w_0} \right)^2} \quad (48)$$

Enfin, $\Delta\phi(\vec{\Omega}_0)$ prend en compte l'influence de l'anharmonicité du mouvement du centre de masse de l'ammoniac dans son site sur le couplage rotation-translation. $\Delta\phi$ s'exprime, comme $\phi^{(0)}$, sous la forme générale :

$$\Delta\phi^{n\alpha}(\vec{\Omega}_0) = \sum_{\ell, p, q} \Delta A_{\ell pq}^{n\alpha} D_{pq}^\ell(\vec{\Omega}_0) \quad (49)$$

mais maintenant, ℓ prend des valeurs inférieures à 4. En fait, pour la matrice d'argon, $\Delta\phi$ reste très petit et il a été négligé, et pour la matrice de xénon, l'anharmonicité translationnelle de l'ammoniac est essentiellement quartique.

Dans ce dernier cas, la première contribution importante de $\Delta\phi$ correspond à $\ell = 2$ ($p = 0, 2$ et $q = 0$). Il en résultera une augmentation de la barrière à la rotation due à la seule anharmonicité translationnelle de la molécule.

Nota : Il faut remarquer que les éqs. (44)-(49) sont écrites en supposant que l'ammoniac est dans un état d'inversion donné $|\alpha\rangle$. En fait, on pourrait tenir compte de la (presque) résonance possible pour certains niveaux de vibration ($n = 1$) entre l'inversion et l'orientation de l'ammoniac. Il faudrait pour celà appliquer une théorie de perturbation dégénérée sur les états qui sont solutions des éqs. (40), (44) et (46). Le terme principal de couplage entre la coordonnée d'inversion S et la coordonnée d'orientation $\vec{\Omega}_0$ aurait alors la forme suivante :

$$H_C = S \cdot \nabla_S \left[\langle T_R + \phi^0(\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0) \rangle - \langle T_R + \phi^0(\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0) \rangle_{\vec{\Omega}_0} \right] \quad (50)$$

et il devrait donner naissance à un déplacement des niveaux d'inversion-orientation concernés par cette résonance. Nous n'avons pas cherché à étudier cet effet qui semble mineur étant donné que les résultats obtenus sans sa prise en compte se sont révélés tout à fait satisfaisants.

c. Mouvements de vibration de réseau cristallin

Que l'on soit dans le cas de la matrice rigide ou de la matrice entraînée, l'Hamiltonien attaché aux vibrations des centres de masse de la molécule d'ammoniac et des atomes (ou molécules) constituant la matrice s'écrit en première approximation (cf. éq. (27) et éq. (31)) :

$$H_T(0) \sim \frac{1}{2} \sum_i K_{ii}(0) \underline{p}_{u_i} \underline{p}_{u_i} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \phi_{ij}^{(2)}(0) \underline{u}_i \cdot \underline{u}_j \quad (51)$$

où la matrice inverse des masses est diagonale et comporte un défaut de masse ΔM en $i = 0$ (éq. (28)), tandis que la matrice des constantes de force, non diagonale, comporte un défaut de constante de force en $i = 0$ qui a des propriétés isotropes (la molécule d'ammoniac s'identifie à une sphère pour la matrice cristalline qui l'entoure). Dans l'approximation adiabatique déjà mentionnée pour l'orientation, $\phi_{ij}^{(2)}(0)$ doit alors, en toute rigueur, être indicée par n_α pour indiquer que la constante de force entre la molécule d'ammoniac et la matrice dépend de l'état de vibration-inversion de la molécule optique.

On a donc i) à déterminer la dynamique de vibration d'un cristal cubique faces centrées monoatomique (BAK. 1964, KLE. 1977) (pour les gaz rares) ou à quatre molécules par cellule primitive (CAL. 1975, FON. 1981) de symétrie Pa_3 (pour le cristal d'azote), déjà analysée par ailleurs ; puis ii) à étudier l'influence sur cette dynamique de défauts relatifs de masse $\eta = 1 - \frac{M_0}{M}$ et de constante de force $f = 1 - \frac{\phi^{(2)}}{\nabla \nabla v}$ pour le site $i = 0$. Les valeurs de η et f pour les corps étudiés sont données au chapitre 7. La démarche suivie pour étudier les modes normaux de vibration du cristal dopé par une molécule d'ammoniac n'est pas originale. Elle a été amplement décrite dans la littérature par Maradudin (MAR. 1963, 1965, 1966) puis Mannheim et collaborateurs (MAN. 1968, 1971, 1972), lorsque le dopant est un atome étranger et par Kono et Lin (KON. 1983) lorsque le dopant est une molécule diatomique dans un cristal de gaz rare. Les équations du mouvement de l'ensemble des $N-1$ atomes de gaz rare et de la molécule s'écrivent de façon compacte :

$$(-M\omega^2 + \phi^{(2)} + \eta M\omega^2 \delta_0 + f \nabla \nabla v \delta_0) \cdot u = 0 \quad (52)$$

où δ_0 caractérise la présence du défaut en $i = 0$ et ω est une fréquence. En introduisant la fonction de Green *dynamique* $g(\omega^2)$ attachée au cristal parfait définie par :

$$g(\omega^2) \cdot (M\omega^2 - \phi^{(2)}) = I \quad (I \text{ matrice unité})$$

on peut écrire la condition d'obtention des modes du cristal dopé par une molécule d'ammoniac comme :

$$I - g(\omega^2) (\eta M \omega^2 \delta_0 + f \nabla \nabla v \delta_0) = 0 \quad (53)$$

La fonction de Green *dynamique* attachée au cristal dopé s'écrira en conséquence en fonction de celle du cristal parfait comme :

$$G(\omega^2) = [I - g(\omega^2) (\eta M \omega^2 \delta_0 + f \nabla \nabla v \delta_0)]^{-1} g(\omega^2) \quad (54)$$

L'écriture de cette dernière équation appelle plusieurs remarques :

- a) Aux coordonnées cartésiennes (u_x, u_y, u_z), on a substitué les coordonnées normales en utilisant les propriétés de symétrie d'espace du cristal cubique à faces centrées. Le passage des anciennes aux nouvelles coordonnées est donné dans l'appendice C. En conséquence, les fonctions de Green dynamiques G et g pourront s'exprimer soit dans la base cartésienne, soit dans la base normale.
- b) Alors que le défaut de masse η dans l'éq. (54) est localisé sur le site cristallin $i = 0$, le défaut de constante de force f a, en toute rigueur, la même extension que l'interaction entre la molécule d'ammoniac et un atome de la matrice, c'est-à-dire une extension infinie. En fait, compte tenu que les interactions dépendent de la sixième (quatrième pour l'azote) puissance inverse de la distance entre la molécule et un atome (d^{-6}), la constante de force varie comme d^{-8} et il est alors possible de ne retenir que les constantes de force entre plus proches voisins.

La dimension de la matrice du défaut qui apparaît dans l'éq. (54) sera donc 39×39 [$39 = 12$ (nombre de plus proches voisins de la molécule) $\times$ 3 degrés de liberté + 3 degrés de liberté pour le centre de masse de l'ammoniac] (cf. Appendice E).

- c) La fonction de Green attachée au cristal parfait est définie dans l'Appendice E. Il n'y a pas, en fait, une fonction de Green, mais un ensemble de fonctions dont chacune dépend de la distance relative r_{ij} entre deux sites cristallins i et j et se comporte comme un tenseur de rang deux, c'est-à-dire compte neuf composantes ($g(\omega^2) = g_{\alpha\beta}(\omega^2, r_{ij})$). Il est possible de déterminer (MAN. 1971) les différentes fonctions en termes de la seule densité d'états $\nu(\omega^2)$ du cristal parfait (cf. App. E).
- d) La fonction de Green $G(\omega^2)$ du cristal dopé est donc entièrement définie par la donnée de n , f , $\nu(\omega^2)$ et des caractéristiques mécaniques du cristal parfait. Or, la seule connaissance de $G(\omega^2)$ suffit à définir toutes les grandeurs physiques qui vont intervenir dans le couplage entre système optique et bain, comme nous le montrons au paragraphe IV. Notons encore que $G(\omega^2)$ permet de déterminer la nature résonnante ou localisée des modes attachés au défaut cristallin produit par l'inclusion de l'ammoniac.

4. Solutions de l'Hamiltonien total

Reprenons l'expression de l'Hamiltonien total (eq. (25)) que nous écrivons sous la forme :

$$H = [H_S + H_R + H_T + H'_{RT}(\vec{\Omega}_0, \vec{u})] + \Delta H(\vec{r}_0, \vec{\Omega}_0, \vec{u}) \quad (55)$$

où H_S est défini soit par l'éq. (38) soit par l'éq. (40) selon le modèle considéré ; H_R est de même donné soit par (44), soit par (46) ; enfin H_T est défini

par l'éq. (51). Toute la partie entre crochets qui concerne H_S , H_R et H_T et le couplage rotation-translation H'_{RT} a été déterminée en effectuant la séparation entre les modes de haute fréquence (vibration de la molécule) et les autres modes (rotation-translation). En conséquence, les kets propres de l'Hamiltonien adiabatique et les énergies correspondantes s'écriront avec un tilde, comme :

$$\begin{aligned} |\tilde{v}\rangle &= |\tilde{n}_\alpha\rangle |j\ m\ k\rangle_{\tilde{n}_\alpha} |\lambda\rangle_{\tilde{n}_\alpha} \\ \tilde{E}_v &= \tilde{E}_{n_\alpha} + E_{jmk}^{\tilde{n}_\alpha} + E_\lambda^{\tilde{n}_\alpha} \end{aligned} \quad (56)$$

où les nombres quantiques n, α, j, m, k ont déjà été définis et λ est un nombre quantique global caractérisant l'état du bain. L'indice n_α indique que la séparation adiabatique a été réalisée.

Le terme résiduel ΔH de l'éq. (55) caractérisera l'écart à l'approximation adiabatique qui couple toutes les variables internes et externes. Donc, si $\Delta H = 0$, il n'y aura pas de couplage possible entre les états de vibration interne de la molécule et les autres degrés de liberté et, en conséquence, pas de possibilité de dégradation de l'énergie vibrationnelle de la molécule sur les autres degrés de liberté. S'il y a une relaxation d'origine vibrationnelle, elle ne pourra toucher que la phase mais non l'énergie (la population) de l'état vibrationnel excité. L'approximation $\Delta H = 0$ sera utilisée pour déterminer le profil du spectre d'absorption de l'ammoniac et on choisira donc comme états du système total, ceux donnés par l'éq. (56).

En revanche, lorsque $\Delta H \neq 0$, le transfert de l'énergie de vibration vers les autres degrés de liberté est alors possible et on redéfinit de nouveaux kets attachés à l'Hamiltonien $H_S + \Delta H(\vec{r}_O, \vec{\Omega}_O, \vec{u})$. Ces kets sont obtenus par traitement de perturbation sur ΔH comme une combinaison linéaire des kets

tilda $|\tilde{n\alpha}\rangle$; les coefficients de la combinaison étant des fonctions des variables $\vec{\Omega}_0$ et $\vec{u}$, soit :

$$|n\alpha\rangle = \sum_{\tilde{n'\alpha'}} a_{\tilde{n'\alpha'}}^{n\alpha}(\vec{\Omega}_0, \vec{u}) |\tilde{n'\alpha'}\rangle \quad (57)$$

Les coefficients a sont donnés dans l'Appendice F, avec la méthode utilisée pour en obtenir des expressions analytiques suffisamment simples. On notera en fait qu'il a été possible de séparer la dépendance de chaque coefficient a sous la forme :

$$a_{\tilde{n'\alpha'}}(\vec{\Omega}_0, \vec{u}) = a_{\tilde{n'\alpha'}}(\vec{\Omega}_0) + a_{\tilde{n'\alpha'}}(\vec{u}) + \Delta a_{\tilde{n'\alpha'}}(\vec{\Omega}_0, \vec{u}) \quad (58)$$

Chaque état vibrationnel est donc contaminé par les autres états de vibration par l'intermédiaire des degrés de liberté d'orientation et de translation. En d'autres termes, l'état de vibration évolue avec l'orientation et la translation du milieu.

L'application de l'Hamiltonien H (éq. (55)) sur le nouveau ket :

$$|v\rangle = |n\alpha\rangle \otimes |jkm_{n\alpha}\rangle \otimes |\lambda_{n\alpha}\rangle \quad (59)$$

permet alors de déterminer l'énergie du niveau v , hors approximation adiabatique, en termes de ce que nous appellerons désormais le couplage de Born-Oppenheimer. Ce couplage est en effet l'analogie de celui obtenu lors de l'étude du couplage électrons-noyaux dans un atome ou une molécule, après que la transposition suivante ait été réalisée : mouvements électroniques $\equiv$ vibration interne de l'ammoniac ; mouvements nucléaires $\equiv$ orientation + translation de la molécule et vibrations de réseau (LIN. 1976), soit :

$$E_v = \tilde{E}_v + \sum_{v'} h_{BO}^{vv'}(\vec{\Omega}_0, \vec{u}) \quad (60)$$

où $\tilde{E}_V$ est définie dans l'éq. (56) et $h_{B0}^{VV'}$ est donné par :

$$h_{B0}^{VV'} = \sum_{n''_{\alpha}} n''_{\alpha} \langle \lambda' j' m' k' | a_{n''_{\alpha}}^{V'} (T_R + T_T + T_M) a_{n''_{\alpha}}^V | \lambda j m k \rangle_{\tilde{n}_{\alpha}} \quad (61)$$

Les opérateurs cinétiques d'orientation T_R , de translation de l'ammoniac T_T et de vibration de réseau T_M agissent à la fois sur les coefficients a de l'éq. (58) et sur les kets tilda, mais dans (61) la partie agissant directement sur le ket tilda et qui n'est rien d'autre que l'énergie cinétique dans la base adiabatique a déjà été incluse dans l'expression de $\tilde{E}_V$ (eq. (60)). Puisque T_R , T_T , T_M sont des opérateurs différentiels du second ordre, l'éq. (61) va donc donner naissance à deux types de termes, soit :

$$h_{B0}^{VV'} = \sum_{n''_{\alpha}} (n''_{\alpha} \langle \lambda' j' m' k' | a_{n''_{\alpha}}^{V'} T (a_{n''_{\alpha}}^V) | \lambda j m k \rangle_{\tilde{n}_{\alpha}} + n''_{\alpha} \langle \lambda' j' m' k' | a_{n''_{\alpha}}^{V'} d(a_{n''_{\alpha}}^V) \cdot d(| \lambda j m k \rangle_{\tilde{n}_{\alpha}})) \quad (62)$$

où d est un opérateur différentiel de premier ordre défini au chapitre 8.

L'ensemble de ces résultats va nous permettre maintenant de déterminer les grandeurs spectroscopiques théoriques directement comparables aux données expérimentales : a) le coefficient d'absorption infrarouge qui permettra la reconstitution du profil spectral de la bande de vibration ν_2 de l'ammoniac en matrice et b) les différentes constantes de relaxation de population vibrationnelle du premier état excité de la molécule.

IV - ETUDE SPECTROSCOPIQUE

A - COEFFICIENT D'ABSORPTION INFRAROUGE

1. Expression générale

Le coefficient d'absorption infrarouge attaché à un ensemble de n molécules d'ammoniac piégées par unité de volume dans une matrice et sans interaction entre elles est donné par (ROB. 1976, BON. 1977, DAV. 1982) :

$$I(\omega) = \frac{4\pi \omega n}{3hc} \sum_{\substack{v_i v_f \\ v_i' v_f' \\ v_i'' v_f''}} \operatorname{Re} \int_0^\infty dt e^{-i(\omega - \omega_{v_f' v_i'})t} \times$$

$$(v_f'' v_i'' | \hat{\mu} | v_f v_i) (v_f' v_i' | \hat{\mu} | v_i') \rho_{v_f''} < (v_i'' | \Delta \rho | v_f'') \quad (63)$$

$$(v_f v_i | \hat{\Delta U} | v_f' v_i') (v_f' v_i' | \hat{U}(t) | v_f v_i) >$$

L'intensité infrarouge à la fréquence ω est la partie réelle de la transformée de Fourier de la moyenne sur toutes les configurations initiales du système et sur les évolutions possibles de la fonction de corrélation du moment dipolaire de l'ammoniac. $\underline{\mu}$ est le moment dipolaire permanent (on néglige la contribution du moment induit par l'entourage matriciel) de l'ammoniac et $\hat{\underline{\mu}}$ signifie que $\underline{\mu}$ est considéré ici comme un super-opérateur dans l'espace de Liouville $|v_f v_i\rangle$ (ROB. 1976) :

$$\hat{\underline{\mu}} = e^{i\hat{H}t} \underline{\mu} e^{-i\hat{H}t} \quad (64)$$

ρ désigne la matrice densité canonique ($\rho \equiv e^{-\beta \hat{H}}$). De même $\hat{U}(t)$ est le super-

opérateur d'évolution du système total en représentation d'interaction (T est l'opérateur d'ordonnement temporel) :

$$\hat{U}(t) = T e^{-i\hbar^{-1} \int_0^t dt' \hat{H}'_{RT}(t')} \quad (65)$$

$$\text{avec : } \hat{H}'_{RT}(t') = e^{i\hbar^{-1} \hat{H} t'} H'_{RT} n\alpha \quad (66)$$

où l'Hamiltonien $\hat{H}$ est relatif à la base adiabatique $|\tilde{v}\rangle$ alors que $\hat{H}'_{RT}(\vec{\Omega}_0, \vec{u})$ est le super-opérateur défini à partir de $H'_{RT}(\vec{\Omega}_0, \vec{u})$ en appliquant la séparation de Born-Oppenheimer, c'est-à-dire en calculant $H'_{RT}(\vec{\Omega}_0, \vec{u})$ pour chaque état vibrationnel $|n\alpha\rangle$ de la molécule. Se placer dans cette approximation revient donc à négliger les possibilités de relaxation de population vibrationnelle pour le calcul du coefficient d'absorption $I(\omega)$ et donc à remplacer tout état $|v\rangle$ dans l'éq. (63) par $|\tilde{v}\rangle$.

Les opérateurs résiduels $\Delta\rho$ et $\Delta\hat{U}$ caractérisent d'une part le couplage statistique initial entre le système optique et le bain et d'autre part la partie non-diagonale du superopérateur d'évolution $\hat{U}(t)$.

Plusieurs étapes dans la détermination du spectre théorique sont alors abordées :

a) Si $\hat{U} = \hat{1}$, $\Delta\rho = 1$, $\Delta\hat{U} = \hat{1}$, l'éq. (63) représente le spectre barre.

L'intensité intégrée d'une transition $v_i \rightarrow v_f$ à la fréquence $\omega_{v_f v_i}$ est alors donnée par :

$$I^B(\omega_{v_f v_i}) = \frac{8\pi^3 n}{3 \hbar c} \omega_{v_f v_i}^2 (\rho_{v_i}^{\tilde{v}} - \rho_{v_f}^{\tilde{v}}) |\langle \tilde{v}_f | \underline{u} | \tilde{v}_i \rangle|^2 \quad (67)$$

et il suffit de sommer sur toutes les transitions v_f, v_i pour obtenir le spectre de Dirac de la molécule. Cette étape est la plus importante dans la construction du spectre puisqu'elle nous renseigne sur la qualité de la base choisie et nous donne une idée

sur l'amplitude initiale du couplage entre le système optique et le bain. Dans la mesure où le spectre barre permet de reconstituer la majorité des signaux du spectre expérimental, on admettra donc que H_{RT}^1 est une petite perturbation de l'Hamiltonien $\hat{H}$ et qu'il le reste dans son évolution temporelle !

- b) Imposer uniquement $\Delta\rho = 1$ et $\Delta\hat{U} = \hat{1}$ est équivalent à étudier le profil spectral dans l'hypothèse du chaos moléculaire initial (découplage initial du système optique et du bain ; $\Delta H \sim 0$) et de non-recouvrement des raies spectrales. La première hypothèse est d'autant mieux vérifiée que la base $|\tilde{v}\rangle$ choisie tend à minimiser $H_{RT}^1(0)$ ($H_{RT}^1 \sim 0$). La seconde hypothèse est évidemment vérifiée lorsqu'on considère les raies de vibration-rotation en (n, α, j) ; mais en revanche, la proximité des raies de même nombre quantique j mais de nombres magnétiques m différents et pour lesquels on a levée de dégénérescence, peut rendre caduque une telle approximation. On verra cependant, au chapitre 5, comment il est possible de rétablir la validité de la condition $\Delta\hat{U} \sim \hat{1}$ pour le recouvrement des raies de nombres m différents.

Un développement en cumulant de l'opérateur d'évolution $\hat{U}(t)$ est alors effectué jusqu'à l'ordre deux en supposant que le couplage $H_{RT}^1(t)$ entre le système optique et le bain reste petit au cours du temps. Il permet d'exprimer le coefficient d'absorption comme (ROB. 1976) :

$$I^0(\omega) \simeq \frac{4\pi n\omega}{3hc} \sum_{v_i, v_f} (\rho_{\tilde{v}_i} - \rho_{\tilde{v}_f}) |\langle \tilde{v}_f | \underline{\mu} | \tilde{v}_i \rangle|^2 \times \\ \text{Re} \int_0^\infty dt e^{-i(\omega - \omega_{\tilde{v}_f \tilde{v}_i})t} e^{-\frac{1}{\hbar} \Delta_{\tilde{v}_f \tilde{v}_i}^{(1)} t} \quad \times$$

$$e^{-\hbar^{-2} (\Delta_{V_f}^{(2)}(t) + \Delta_{V_i}^{(2)}(t) + \Delta_{V_i V_f}^{(2)}(t))} \quad (68)$$

$\Delta^{(1)}$ et $\Delta^{(2)}$ caractérisent les contributions du développement au premier et second ordre de l'opérateur d'évolution. $\Delta^{(1)}$ et $\text{Im } \Delta^{(2)}$ sont connectés au déplacement des raies d'absorption alors que $\text{Re } \Delta^{(2)}$ décrit l'élargissement de ces raies. Sans entrer ici dans le détail des calculs qui sera donné au chapitre 5, on peut remarquer que $\Delta^{(1)}$ s'écrit comme la différence des éléments de matrice de la moyenne $\langle \dots \rangle$ sur les états du bain de l'Hamiltonien de couplage $H_{RT}^i(t)$:

$$\begin{aligned} \Delta_{V_f V_i}^{(1)} &= \langle n_{f\alpha_f j_f m_f k_f} | \langle H_{RT}^i \rangle | n_{f\alpha_f j_f m_f k_f} \rangle \\ &- \langle n_{i\alpha_i j_i m_i k_i} | \langle H_{RT}^i \rangle | n_{i\alpha_i j_i m_i k_i} \rangle \end{aligned} \quad (69)$$

L'ensemble des contributions du deuxième ordre liées aux processus collisionnels inélastiques ($\Delta_{V_f}^{(2)}$, $\Delta_{V_i}^{(2)}$) et élastiques ($\Delta_{V_f V_i}^{(2)}$) s'exprime comme les éléments de matrice de la moyenne sur les états du bain de la fonction de corrélation temporelle de H_{RT}^i , soit par exemple :

$$\begin{aligned} \Delta_{V_f}^{(2)} &= \sum_{j_f' m_f' k_f' \neq j_f m_f k_f} \int_0^t d\tau (t-\tau) \langle n_{f\alpha_f j_f' m_f' k_f'} | \langle H_{RT}^i(\tau) | n_{f\alpha_f j_f m_f k_f} \rangle \\ &\quad \langle n_{f\alpha_f j_f m_f k_f} | \langle H_{RT}^i(0) \rangle | n_{f\alpha_f j_f' m_f' k_f'} \rangle \end{aligned} \quad (70)$$

L'expression de H_{RT}^i et le calcul des moyennes et fonctions de corrélation de H_{RT}^i sont donnés dans les Appendices D et E pour les processus impliquant un et deux phonons du cristal, et en incluant l'effet des modes locaux de phonons.

c) L'écriture de $I^0(\omega)$ (éq. (68)) peut se simplifier si on adopte l'approximation d'impact qui consiste à remplacer dans l'éq. (70), l'intégrale $\int_0^t d\tau(t-\tau) \dots$ par $t \int_0^\infty d\tau \dots$, c'est-à-dire à négliger la durée d'une collision. Dans ces conditions, chaque contribution élastique et inélastique $\Delta^{(2)}(t)$ devient une fonction linéaire du temps ($t \Delta^{(2)}$) et la constante $\Delta^{(2)}$ caractérise la largeur lorentzienne d'une transition ou le déplacement résiduel de la fréquence de la transition selon que l'on considère la partie réelle ou imaginaire de $\Delta^{(2)}$. L'approximation d'impact en phase dense (milieu liquide ou solide) peut paraître une aberration dans la mesure où la collision entre la molécule et la matrice dure un temps infiniment long. En fait, il ne faut pas oublier que nous avons défini au paragraphe III une base renormalisée pour notre système total, laquelle base inclut déjà l'effet permanent (stationnaire) de l'interaction "système optique-bain". Ce n'est en conséquence que les fluctuations de l'énergie potentielle, donc ici de H_{RT}' autour de la valeur moyenne, qui définissent la durée de la collision. Nous avons évalué au chapitre 5 le temps de collision t_c et montré qu'il restait de l'ordre de grandeur généralement obtenu en phase gazeuse ($t_c \sim 10^{-13}$ s). Cependant, la durée de vie finie des collisions a été incluse dans chaque terme $\Delta^{(2)}$ en écrivant :

$$\Delta_{\nu_f}^{(2)}(t) = t \Delta_{\nu_f}^{(2)} + \sum_{\nu_f'} \frac{\langle H_{RT}'^2 \rangle_{\nu_f \nu_f'}}{(\omega_{\nu_f \nu_f'} + t_c^{-2})^2} (t_c^{-1} + i\omega_{\nu_f \nu_f'})^2 \times (e^{(i\omega_{\nu_f \nu_f'} - t_c^{-1})t} - 1) \quad (71)$$

Le premier terme de (71) est le terme d'impact alors que le reste caractérise la durée finie des collisions.

- d) L'influence sur le profil spectral des corrélations initiales ($\Delta\rho \neq 1$) a également été déterminée au second ordre de développement de perturbation en $\Delta\rho$ (cf. éq. (63)). L'inclusion de cette correction réévaluée ailleurs (BON. 1977) pour des molécules diatomiques, conduit à une renormalisation de la matrice densité ρ de l'éq. (68) sous la forme :

$$\rho_{v_i}^i - \rho_{v_f}^i \sim \rho_{v_i}^{\sim} - \rho_{v_f}^{\sim} + \frac{1}{3} \langle (H_{RT}^i)^2 \rangle (\rho_{v_f}^{\sim} g_f - \rho_{v_i}^{\sim} g_i) \quad (72)$$

où g_i et g_f sont des fonctions de la température T définies par :

$$g(T) = - \frac{1}{(2B)^2} (a - d e^{-2Bj/kT} - e e^{-2B(j+1)/kT}) + \frac{b}{2B kT} + \frac{c}{2(kT)^2} \quad (73)$$

a, b, c, d, e sont des coefficients dépendant des nombres quantiques de rotation j, m, k de l'ammoniac donnés au chapitre 5 et B est la constante de rotation de l'ammoniac perpendiculairement à son axe de symétrie C_3 .

- e) Un couplage additionnel entre l'opérateur d'évolution et les corrélations initiales intervient au second ordre de développement. On peut voir de façon très simple (DAV. 1982) que ce couplage provient de la stricte application du théorème de fluctuation-dissipation sur l'évolution temporelle de la fonction de corrélation du dipole de la molécule, qui introduit le temps imaginaire $z = t + i\beta\hbar$ dans l'opérateur d'évolution. Si on appelle alors $t_s = \beta\hbar$ le temps équivalent associé aux corrélations initiales entre le système et le bain, on a :

$$t_s = 0.75 \cdot 10^{-13} \cdot T^{-1} \text{ s.}$$

c'est-à-dire encore que le rapport t_s/t_c est de l'ordre de 8% à $T = 10\text{K}$. Ce couplage additionnel a été négligé par la suite.

f) Il faut noter que tous les effets d'inhomogénéité du milieu cristallin et qui donnent naissance à un élargissement inhomogène ne seront pas étudiés ici. Par suite des défauts cristallins (défauts ponctuels, défauts étendus, grains ...) en général présents dans les matrices, chaque molécule active voit en effet un entourage différent et ressent en conséquence un potentiel légèrement différent de ses voisines. Il serait possible d'introduire simplement cet effet dans la matrice densité ρ de l'éq. (63) à condition toutefois de connaître la distribution des défauts dans le solide. Une telle connaissance étant actuellement spéculative, sauf dans certains cas bien précis (GIR. 1982), nous nous appuyons sur des arguments empiriques pour minimiser les élargissements inhomogènes. Expérimentalement, la réduction de l'élargissement inhomogène s'effectue par recuits successifs de la matrice. L'efficacité de ces recuits sur l'élargissement semble, selon les auteurs, extrêmement variable d'une matrice à l'autre, mais en général l'effet d'affinement des raies par recuit se produit. Nous avons déjà fait remarquer que, contrairement à ce que pouvait laisser prévoir la spectroscopie traditionnelle, les raies en matrice sont généralement très fines ($\leq 1 \text{ cm}^{-1}$).

2. Comparaison avec les spectres expérimentaux

La comparaison du spectre calculé avec le spectre expérimental se fait en trois étapes. Il s'agit dans tous les cas de la bande ν_2 de vibration de

l'ammoniac ou de son isotope deutéré. Quand le spectre de rotation pure existe (NH_3/Argon) dans la littérature, nous l'avons également reconstitué.

a. Le spectre barre

Le spectre barre $I^B = f(\omega)$ donné par l'éq. (67) est tracé en unité d'intensité arbitraire. Il permet de sélectionner les transitions $|n_i \alpha_i j_i m_i k_i\rangle \rightarrow |n_f \alpha_f j_f m_f k_f\rangle$ les plus intenses et de les répertorier en utilisant la notation spectroscopique suivante :

$$P(j_k^\alpha) \quad , \quad Q(j_k^\alpha) \quad , \quad R(j_k^\alpha)$$

j = nombre quantique attaché au niveau rotationnel initial de la transition optique

α = parité d'inversion du niveau initial de la transition

k = nombre quantique attaché au niveau rotationnel initial de la transition.

Le nombre quantique magnétique m n'apparaît pas dans cette nomenclature, mais il est responsable de l'éclatement des transitions P, Q et R en différentes composantes.

$$P = \text{transition } |0 \pm j\rangle \rightarrow |1 \mp j - 1\rangle$$

$$Q = \text{transition } |0 \pm j\rangle \rightarrow |1 \mp j\rangle$$

$$R = \text{transition } |0 \pm j\rangle \rightarrow |1 \mp j + 1\rangle$$

b. Le profil lorentzien

Le profil spectral lorentzien (calculé dans l'approximation d'impact) est donné par l'éq. (68) avec la condition c) du paragraphe IV.1. Par rap-

port au spectre barre, il introduit un déplacement supplémentaire de chaque transition ainsi qu'un élargissement symétrique à forme lorentzienne de chaque pic de Dirac, à travers les expressions de $\Delta^{(1)}$ et $\Delta^{(2)}$ calculés en (69) et (70). Le déplacement de chaque transition est la somme de quatre contributions lorsque les processus impliquant la relaxation de l'énergie de rotation sur un ou deux phonons sont considérés :

$$\Delta_{n_i \alpha_i j_i m_i k_i}^{n_f \alpha_f j_f m_f k_f}(T) = \Delta^{(1)} + \Delta_B^{(2)} + \Delta_L^{(2)} + \Delta_M^{(2)} \quad (74)$$

$\Delta^{(1)}$ désigne le déplacement de premier ordre dans le développement cumulant alors que $\Delta_B^{(2)}$, $\Delta_L^{(2)}$ et $\Delta_M^{(2)}$ désignent les déplacements de second ordre caractéristiques des processus à deux phonons résonants de volume, deux phonons locaux et un phonon de chaque espèce (volumique et local). Chaque déplacement dépend de la température à travers la fonction de distribution de Bose $(1-e^{-\beta \hbar \omega})^{-1}$ mais la résultante de cette dépendance n'est pas simple du point de vue analytique.

La largeur de chaque transition est, elle aussi, une somme de contributions données par :

$$\Gamma_{n_i \alpha_i j_i m_i k_i}^{n_f \alpha_f j_f m_f k_f}(T) = \Gamma_B^{(2)} + \Gamma_L^{(2)} + \Gamma_M^{(2)} \quad (75)$$

Le premier ordre de développement cumulant ne contribue pas à la largeur, mais les trois types de processus mettant en jeu les phonons sont présents comme pour le déplacement Δ . La dépendance en température n'est pas analytiquement simple mais semble dégager un comportement quadratique de la largeur ($\Gamma \propto T^2$).

Le déplacement et la largeur de chaque transition figurant dans le spectre barre ont été calculés, mais seule la dépendance en température des deux principales transitions R(0) et Q(1) a été soigneusement analysée dans l'intervalle $10K \lesssim T \lesssim 40K$.

c. Corrections au profil lorentzien

Deux corrections signalées aux paragraphes IV.1.c et IV.1.d ont été apportées au spectre lorentzien, d'une part la correction de durée finie des collisions qui s'avèrera pour NH_3 en matrice d'argon très faible ($\sim 2\%$) dans la mesure où on ne s'intéresse qu'à la forme des raies au voisinage de leur maximum ; d'autre part, la correction de température effective due à l'effet des corrélations initiales. En effet la prise en compte du couplage statistique initial introduit une pondération des états optiques initial et final différente de celle du chaos, et cela se traduit approximativement par une augmentation de la température ressentie par le système optique. On verra que cette correction peut être importante et varie avec le niveau de rotation considéré.

Il faut signaler ici que, outre certaines approximations données aux paragraphes IV.1.e et IV.1.f., nous nous sommes placés en ce qui concerne le bain thermique dans le schéma harmonique de description des vibrations de réseau (ou éventuellement quartique pour le xénon). Cette hypothèse a eu pour conséquence d'annuler la moyenne des puissances impaires de H'_{RT} (en particulier $\langle H'_{RT} \rangle$) qui intervient dans les expressions des déplacements Δ et des largeurs Γ . L'inclusion de l'anharmonicité de réseau est en fait un travail énorme et on a renoncé à discuter cette contribution, d'autant qu'elle semble, à basse température rester relativement faible.

B - ETUDE DES CONSTANTES DE RELAXATION D'ENERGIE DE VIBRATION

1. Expression générale de la constante de relaxation

Le mécanisme de relaxation d'énergie de vibration de la molécule d'un état vibrationnel excité (n'_α) à l'état fondamental (n_α) est caractérisé par la constante de relaxation W qui, elle-même, s'exprime à partir de la règle d'or de Fermi :

$$W_{n'\alpha' \rightarrow n\alpha} = \frac{\hbar^{-2}}{Z} \sum_{\substack{j'm'k'\lambda' \\ jmk\lambda}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle n'\alpha' j'm'k'\lambda' | h'_{B0} e^{-i\hbar^{-1} H t} | n\alpha jmk\lambda \rangle \langle n\alpha jmk\lambda | h'_{B0} e^{(i\hbar^{-1} t - \beta) H} | n'\alpha' j'm'k'\lambda' \rangle \quad (76)$$

Seul le processus de relaxation direct, décrit par le premier ordre de développement perturbatif en h'_{B0} , a été considéré. La condition de conservation de l'énergie du système total, initialement matérialisée par une fonction de distribution de Dirac, a été représentée ici par une exponentielle dépendante du temps. L'Hamiltonien H est défini par l'éq. (55) et le couplage de Born-Oppenheimer par l'éq. (62).

L'utilisation dans l'éq. (62) de la séparation du coefficient a , définie par l'éq. (58), ainsi que l'emploi de la base donnée par l'éq. (59) permet alors l'écriture générale de la constante de relaxation sous la forme :

$$\begin{aligned} W_{n'\alpha' \rightarrow n\alpha} = & \frac{\hbar^{-2}}{Z} \sum_{\substack{jmk\lambda \\ j'm'k'\lambda'}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-\beta \tilde{E}_{n'\alpha'} + i\tilde{\omega}_{n'\alpha' n\alpha} t} \\ & (\langle j'm'k' | h'_{B0} | n'\alpha' n\alpha(\vec{\Omega}) \rangle e^{-i\hbar^{-1} H_R^{n\alpha} t} | jmk \rangle \langle \lambda' | e^{-i\hbar^{-1} H_T^{n\alpha} t} | \lambda \rangle \\ & + \langle \lambda' | h'_{B0} | n'\alpha' n\alpha(\vec{R}) \rangle e^{-i\hbar^{-1} H_T^{n\alpha} t} | \lambda \rangle \langle j'm'k' | e^{-i\hbar^{-1} H_R^{n\alpha} t} | jmk \rangle \\ & + \langle \lambda' | \langle j'm'k' | h'_{B0} | n'\alpha' n\alpha(\vec{R}, \vec{\Omega}) \rangle e^{-i\hbar^{-1} H_R^{n\alpha} t} | jmk \rangle e^{-i\hbar^{-1} H_T^{n\alpha} t} | \lambda \rangle) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \langle jmk | h_{B0}^{n\alpha n'\alpha'}(\vec{\Omega}) e^{(i\hbar^{-1}t-\beta)H_R^{n'\alpha'}} | j'm'k' \rangle \langle \lambda | e^{(i\hbar^{-1}t-\beta)H_T^{n'\alpha'}} | \lambda' \rangle \\
 & + \langle \lambda | h_{B0}^{n\alpha n'\alpha'}(\vec{R}) e^{(i\hbar^{-1}t-\beta)H_T^{n'\alpha'}} | \lambda' \rangle \langle jmk | e^{(i\hbar^{-1}t-\beta)H_R^{n'\alpha'}} | j'm'k' \rangle \\
 & + \langle \lambda | \langle jmk | h_{B0}^{n\alpha n'\alpha'}(\vec{R}, \vec{\Omega}) e^{(i\hbar^{-1}t-\beta)H_R^{n'\alpha'}} | j'm'k' \rangle e^{(i\hbar^{-1}t-\beta)H_T^{n'\alpha'}} | \lambda' \rangle \rangle \quad (77)
 \end{aligned}$$

où les trois expressions du couplage de Born-Oppenheimer sont données au chapitre 8 et correspondent aux parties angulaire ($h_{B0}^{n'\alpha'}(\vec{\Omega})$), radiale ($h_{B0}^{n'\alpha'}(\vec{R})$) et mixte ($h_{B0}^{n'\alpha'}(\vec{R}, \vec{\Omega})$) du couplage non adiabatique. Z est la fonction de partition totale de vibration-orientation-vibration de réseau du système. $\tilde{E}_{n\alpha}$ est l'énergie propre de H_S et $\tilde{\omega}_{n'\alpha' n\alpha}$ la fréquence de transition de vibration-inversion de la molécule. Il faut remarquer que tous les kets intervenant dans l'éq. (77) sont calculés dans le schéma adiabatique (eq. (56)) et qu'ils dépendent en conséquence de l'état vibrationnel dans lequel on les exprime. Or les bras et les kets des éléments de matrice figurant dans l'éq. (77) sont respectivement caractéristiques des états vibrationnels ($n'\alpha'$) et ($n\alpha$) selon qu'ils figurent ou ne figurent pas avec un indice "prime".

Une façon convenable d'introduire une relation entre les kets rotationnels et translationnels indicés par ($n\alpha$) et ($n'\alpha'$) consiste à écrire :

$$\begin{aligned}
 H_R^{\tilde{n}\alpha} &= H_R^{n'\alpha'} + \Delta\varepsilon'(\vec{\Omega}) \\
 H_T^{\tilde{n}\alpha} &= H_T^{n'\alpha'} + \Delta\varepsilon'(\vec{R})
 \end{aligned} \quad (78)$$

où $\Delta\varepsilon'(\vec{\Omega})$ et $\Delta\varepsilon'(\vec{R})$ décrivent l'effet différentiel sur l'énergie d'interaction molécule-matrice de rotation et de vibration de réseau lors d'une transition vibrationnelle de ($n'\alpha'$) à ($n\alpha$). Finalement, la constante de relaxation peut s'écrire comme une somme de trois termes :

$$W = W_R + W_T + W_{RT} \quad (79)$$

qui représentent respectivement la relaxation prédominante de l'énergie de vibration sur les degrés d'orientation de la molécule, la relaxation prédominante de l'énergie sur les degrés de vibration de réseau incluant en particulier l'excitation du mode local de vibration du centre de masse de la molécule, et la relaxation mixte, simultanément sur l'orientation et les vibrations de réseau. L'estimation, de façon indépendante, de ces trois contributions devrait nous permettre de déterminer le canal de désexcitation préférentiel, s'il existe.

2. Constante de relaxation orientationnelle

Une expression de la constante de relaxation W_R suffisamment élaborée pour les calculs numériques ultérieurs, n'est obtenue qu'après de nombreuses manipulations algébriques et en utilisant les propriétés du développement cumulant et du "linked cluster theorem" dans les éléments de matrice de l'éq. (76). Ces manipulations sont en partie expliquées au chapitre 8 et nous nous contenterons dans ce chapitre de l'expression finale. La probabilité de relaxation d'un état rovibrationnel $|n'\alpha'j'm'k'\rangle$ à un état $|n\alpha jmk\rangle$ est donnée par :

$$W_R |n'\alpha'j'm'k'\rangle \rightarrow |n\alpha jmk\rangle \sim \hbar^{-2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \frac{e^{-\beta \tilde{E}_{n'\alpha'j'm'k'}}}{Z_V Z_R}$$

$$\sum_{j''m''k''} e^{i(\omega_{n'\alpha'n\alpha} - \omega_{j'm'k',j''m''k''})t - i\delta_{j'm'k',jmk}^{n'\alpha'}(t) - \gamma_{j'm'k',jmk}^{n'\alpha'}(t)}$$

$$\langle j'm'k' | h_{B0}^{n'\alpha'n\alpha}(\vec{\Omega}) | j''m''k'' \rangle \langle jmk | h_{B0}^{n\alpha n'\alpha'}(\vec{\Omega}) | j'm'k' \rangle \tilde{E}_{j''m''k''} jmk(t) \quad (80)$$

Z_V et Z_R sont les fonctions de partition vibrationnelle et orientationnelle de

la molécule dans la base adiabatique. La condition de résonance ou le défaut à la résonance est contenu entièrement dans le terme exponentiel puisque

i) $\omega_{j'm'k'j''m''k''}^{n'\alpha'}$ désigne une transition rotationnelle déjà renormalisée pour tenir compte du changement d'état vibrationnel de la molécule,

ii) $\delta_{j'm'k'j''m''k''}^{n'\alpha'}(t)$ est un terme purement réel qui caractérise non seulement le déplacement des niveaux rotationnels lorsque la molécule change de niveau vibrationnel mais aussi la renormalisation des états de vibration du bain sous l'influence de la transition vibrationnelle. δ est en fait décomposable (chapitre 8) en une partie caractéristique des vibrations de réseau et en une partie orientationnelle,

iii) Enfin $\gamma_{j'm'k'j''m''k''}^{n'\alpha'}(t)$ est également réel et désigne l'élargissement des niveaux rovibrationnels renormalisés par la transition vibrationnelle $|n'\alpha'\rangle \rightarrow |n\alpha\rangle$. Cet élargissement $\gamma(t)$ qui apparaît, tout comme le déplacement $\delta(t)$, sous forme d'un développement cumulant comporte également deux parties caractéristiques de l'influence de la transition vibrationnelle sur l'orientation de la molécule et sur les vibrations de réseau.

Les éléments de matrice de Born-Oppenheimer dans l'éq. (80) sont connectés à l'intensité du transfert d'énergie puisque h_{B0}^1 est l'opérateur qui couple deux états rotationnels (initial et final) susceptibles d'accepter l'énergie vibrationnelle. Il faut noter que, en fait, trois niveaux rotationnels sont impliqués dans le processus de transfert si la fonction $\Xi(t)$ n'est pas diagonale. Dire que $\Xi(t)$ est une fonction de Dirac :

$$\Xi(t) = \delta_{j''m''k''j'm'k'} \quad (81)$$

implique que les niveaux rotationnels $|j''m''k''\rangle_{n'\alpha'}$ et $|j'm'k'\rangle_{n\alpha}$ sont orthogonaux ; cette condition n'est qu'approximativement vérifiée, seulement lorsque les états rotationnels sont indépendants de l'état vibrationnel considéré. De façon rigou-

reuse, chaque état rotationnel dans un état $|n_\alpha\rangle$ est contaminé par les états rotationnels dans un état $|n'_\alpha\rangle$ et il en résulte une expression plus compliquée et non diagonale pour $\Xi(t)$.

En résumé, l'évaluation de W_R demande le calcul d'une part des quantités $\delta(t)$ et $\gamma(t)$ et d'autre part l'estimation des éléments de matrice du couplage de Born-Oppenheimer (cf. chapitre 8).

3. Constante de relaxation translationnelle

Une démarche similaire a été utilisée pour la détermination d'une expression élaborée de la constante de relaxation d'énergie de vibration par transfert sur les états de vibration du réseau.

La probabilité de transition d'un état $|n'_\alpha j'm'k'\rangle$ à l'état final $|n_\alpha j'm'k'\rangle$ est donnée par :

$$W_{T \ n'_\alpha j'm'k' \rightarrow n_\alpha j'm'k'} \sim \hbar^{-2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \frac{e^{-\beta \tilde{E}_{n'_\alpha j'm'k'}}}{Z_V Z_R}$$

$$\sum_{\lambda \lambda''} \frac{e^{-\beta E_{\lambda''}^{n'_\alpha}}}{Z_T} e^{i(\tilde{\omega}_{n'_\alpha n_\alpha} - \tilde{\omega}_{\lambda'' \lambda})t - i \Delta_{j'm'k', \lambda'' \lambda}^{n'_\alpha}(t) - \Gamma_{j'm'k', \lambda'' \lambda}^{n'_\alpha}(t)}$$

$$\langle \lambda' | h_{BO}^{n'_\alpha n_\alpha}(\vec{R}) | \lambda'' \rangle \langle \lambda' | h_{BO}^{n_\alpha n'_\alpha}(\vec{R}) | \lambda'' \rangle \Xi_{\lambda'' \lambda}(t) \quad (82)$$

Une fois encore, l'écart à la résonance est décrit par le terme exponentiel qui comporte, à travers les termes de déplacement $\Delta(t)$ et de largeur $\Gamma(t)$, l'influence de la renormalisation des états de rotation $|j'm'k'\rangle$ et de vibrations de réseau $|\lambda\rangle, |\lambda'\rangle$ et $|\lambda''\rangle$ lors de la transition vibrationnelle. D'autre part la valeur de la constante de relaxation est directement connectée à l'intensité des

éléments de matrice du couplage de Born-Oppenheimer de translation permettant des transitions du type $|\lambda'\rangle \rightarrow |\lambda''\rangle \rightarrow |\lambda\rangle$. A noter également la présence du terme $\Xi(t)$ qui tient compte de la non orthogonalité des états du bain dans les deux états $|n'\alpha'\rangle$ et $|n\alpha\rangle$. Les calculs de l'éq. (82) sont poursuivis au chapitre 8 où l'introduction des modes normaux de vibration de la matrice dopée et de la seconde quantification est rendue nécessaire, compte tenu de la complexité du problème, pour l'estimation des grandeurs $\Delta(t)$, $\Gamma(t)$ et des éléments de matrice de $h'_{B0}(\vec{R})$.

4. Constante de relaxation mixte

La constante de relaxation mixte, qui met en jeu le transfert de l'énergie de vibration, en partie sur les degrés d'orientation de la molécule et en partie sur les degrés de vibration de réseau de la matrice dopée, n'est pas explicitée ici car son expression est formellement similaire à celles définies aux paragraphes 2 et 3. La seule différence est l'intervention simultanée des éléments de matrice du couplage rotationnel et translationnel déjà discutés auparavant. Cette intervention se fait soit par l'intermédiaire des produits des éléments de matrice $h'_{B0}(\vec{\Omega}) h'_{B0}(\vec{R})$, soit par l'intermédiaire des termes tels que $h'_{B0}(\vec{\Omega}) \times h'_{B0}(\vec{R}, \vec{\Omega}), \dots$ Il faut noter que, rien a priori, ne permet de penser que cette constante de relaxation W_{RT} puisse être négligée devant les deux autres W_R et W_T . Or un tel canal de désexcitation par W_{RT} n'a jamais été considéré auparavant.

5. Comparaison avec l'expérience

Les expériences de double résonance infrarouge-infrarouge résolues dans le temps ont porté sur la bande ν_2 de l'ammoniac et de sa forme deutérée (ND_3) piégées dans les différentes matrices de gaz rare et d'azote. Les informations expérimentales issues de l'analyse du comportement du signal de désexcitation sont de deux types :

i) Analyse exponentielle du signal avec le temps et estimation d'un temps de relaxation,

ii) Comportement du temps de relaxation avec la température et la nature du gaz rare,

iii) Comportement du temps de relaxation avec la concentration en molécules toupiesymétriques. Cette dernière information ne sera pas utile ici dans la mesure où on ne considère pas les mécanismes de migration d'énergie d'une molécule à une autre. On ne pourra donc utiliser que les résultats expérimentaux obtenus pour les concentrations minimales pour lesquelles ces processus migratoires sont négligeables.

Nous étudierons en conséquence les dépendances de W_R , W_T et W_{RT} en fonction de la température et de la nature du gaz rare hôte. L'état rovibrationnel initial de la molécule est donné par l'expérience (il s'agit de l'état : $|1 + 1 m' 0\rangle$; $m' = 0, \pm 1$) et l'état final est $|0 \alpha j k m\rangle$.

Pour W_R nous considérerons les niveaux finals pour lesquels l'écart à la résonance reste faible, inférieur à 200 cm^{-1} en énergie. Dans ce cas, l'assistance de quelques phonons du bain permet le recouvrement appréciable des transitions rovibrationnelles.

Pour W_T , les niveaux initial et final rovibrationnels sont respectivement $|1 + 1 m' 0\rangle$ et $|0 \alpha 1 m' 0\rangle$. Deux types de relaxation seront alors considérés selon que l'énergie est dissipée simultanément sur tous les modes normaux, ou selon que l'énergie est transférée sur le mode localisé caractéristique de la vibration du centre de masse de la molécule. Dans le premier type, bien que l'écart à la résonance soit important, la constante de relaxation totale apparaît comme une somme de constantes de relaxation sur les différents modes du cristal perturbé. Dans le second type, l'écart à la résonance est plus petit mais en revanche, c'est l'anharmonicité du potentiel d'ordre très élevé qui intervient dans le calcul de l'intensité du taux de relaxation.

Pour W_{RT} , nous envisagerons quelques cas qui correspondent soit à un transfert partiel de l'énergie en premier lieu sur l'orientation de la molécule, soit à un transfert partiel en premier lieu sur les degrés de liberté de la matrice et sur la translation de la molécule.

Il est évident qu'une étude complète est absolument impossible à effectuer et il faut considérer nos résultats comme à la limite de ce qui est matériellement possible à réaliser actuellement.

QUATRIEME CHAPITRE

"Energie potentielle d'interaction dans un cristal dopé"

Dans le troisième chapitre nous avons vu que les études de spectroscopie et de relaxation d'énergie d'une impureté piégée dans une matrice, nécessitent une bonne connaissance de l'énergie potentielle d'interaction entre cette impureté et son environnement. Malheureusement, dans le cas des molécules toupies symétriques, aucune étude approfondie de cette énergie potentielle n'a été faite jusqu'à ce jour.

I - PROBLEMES ET MODELES

Dans l'étude de l'énergie potentielle d'interaction du système molécule-matrice, il faut satisfaire aux trois conditions suivantes :

- a) Décrire sous une forme analytique convenable l'énergie potentielle d'une paire molécule toupie symétrique - molécule (ou atome) du cristal et reconstituer ensuite l'énergie totale du cristal dopé.
- b) Introduire dans l'expression de l'énergie de la paire, une dépendance dans les coordonnées d'orientation (ϕ, θ, χ) de la toupie symétrique qui prenne en compte ces trois variables.
- c) Donner la dépendance de ce potentiel binaire en fonction des coordonnées internes de la toupie.

L'énergie d'interaction entre deux molécules s'écrit comme une somme des contributions électrostatiques, inductives, dispersives et répulsives et l'interaction totale dans le cristal s'exprime elle-même comme une somme des interactions entre paires moléculaires.

Cette énergie totale se décompose en une partie caractéristique de l'interaction V_0 molécule piégée-matrice et en une partie V_M caractéristique de la matrice seulement :

$$V = V_0 + V_M \quad (1)$$

La dépendance orientationnelle de V_0 intervient naturellement dans les parties électrostatiques et inductives qui sont décrites en termes des multipôles permanents. Le développement de ces parties en multipôles successifs doit être poursuivi jusqu'au moment octupolaire qui est le premier moment à faire intervenir une dépendance en fonction de l'angle de rotation propre de la toupie (angle χ). Les deux premiers moments (dipôle et quadripôle) ne prennent en compte que l'orientation (ϕ, θ) de l'axe de la molécule.

En ce qui concerne les contributions quantiques à l'énergie d'interaction (dispersion + répulsion), elles sont modélisées ici par une expression du type Lennard-Jones atome-atome. Chaque molécule de la paire est ainsi décomposée en atomes effectifs. Ces atomes effectifs n'ont pas les propriétés de l'atome équivalent isolé puisqu'ils contiennent la déformation induite par leurs liaisons avec les autres atomes de la molécule. Nous avons en fait considéré deux modèles différents susceptibles de décrire la partie quantique des interactions :

- un modèle atome-atome pour lequel le centre d'application des forces coïncide avec le centre de gravité des masses des atomes ; les paramètres de Lennard-Jones ϵ et σ sont ceux donnés dans la littérature.
- un modèle site-site où les deux centres en question ne coïncident pas, pour tenir compte de la déformation du nuage électronique induite par les liaisons entre atomes.

La validité de ces deux modèles a été éprouvée en comparant le potentiel de Lennard-Jones molécule-molécule ainsi obtenu avec les données de viscosité et de second coefficient du viriel.

Enfin, la connaissance de la dépendance de V_0 en fonction des coordonnées internes de la molécule constitue à l'heure actuelle un des problèmes les plus sérieux de la physicochimie moléculaire. Cette dépendance intervient dans les paramètres moléculaires : moments multipolaires permanents, polarisabilités et coefficients des termes quantiques et devient apparente lorsqu'on effectue un développement en série de Taylor de ces paramètres en fonction des coordonnées de vibration exprimées par rapport à leurs valeurs d'équilibre (molécule non déformée). Hormis les dérivées premières du dipole et de la polarisabilité dont on peut avoir un ordre de grandeur à partir des mesures d'intensité des bandes infrarouge et Raman, il n'existe pas de données sur les variations des autres paramètres moléculaires avec les coordonnées internes. Il est cependant possible d'évaluer les dérivées successives des moments multipolaires et des polarisabilités de la molécule d'ammoniac à partir de modèles très simples de liaison entre atomes (TUR. 1981, FIGE. 1981, KAR. 1975, APP. 1972, GIR. 1984). Pour les coefficients de la partie de Lennard-Jones, toute la dépendance est supposée contenue dans la géométrie de la molécule à travers le potentiel atome-atome. Il faut noter qu'il existe une autre dépendance non prise en compte, puisque les paramètres atomiques effectifs de Lennard-Jones ϵ et σ sont sensibles aux liaisons entre atomes concernés et varient donc avec la position relative des atomes dans la molécule.

II - EXPRESSION ANALYTIQUE DU POTENTIEL BINAIRE

Nous ne reviendrons pas, dans ce mémoire, sur l'expression des potentiels électrostatiques et inductifs abondamment utilisés par ailleurs (GIR. 1981) et nous nous contenterons de donner l'expression de la partie quantique (dispersion + répulsion) de l'interaction entre une molécule toupie symétrique et une molécule linéaire (ou un atome). Nous appellerons 1 la toupie symétrique et 2

la molécule linéaire et nous développerons le potentiel en série d'éléments de matrice de rotation D (HIR. 1964, ROS. 1967) pour la partie orientationnelle et en série de Taylor pour les dépendances translationnelle et vibrationnelle. Il est donné par :

$$\begin{aligned}
 V^A(R_{12}, \vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2) = & 4 \sum_{n=6,12} (-1)^{n/2} \sum_i \sum_k \epsilon_{ik} \left(\frac{\sigma_{ik}}{R_{12}} \right)^n \sum_{x=0}^4 C_n^x \\
 & \times \left\{ \sum_{\ell_1 p_1 p_1'}^* \frac{1}{R_{12}^{\ell_1 + \ell_2}} \left(\sum_{m=-\ell_1}^{+\ell_1} \sum_{\ell_2=|\ell_1 - \ell_2|}^{\ell_1 + \ell_2} \frac{(-1)^{\ell_2} (\ell_1 + \ell_2)! (r_i)^{\ell_1} (r_k)^{\ell_2}}{[(\ell_1 + |m|)! (\ell_1 - |m|)! (\ell_2 + |m|)! (\ell_2 - |m|)!]} \right)^{1/2} \right. \\
 & \times C(\ell_1 \ell_2 \ell; m, -m) C(\ell_1 \ell_2 \ell; p_1, -p_2) D_{p_1, 0}^{\ell_1}(\chi_i, \beta_i, 0) D_{0, p_1 - p_2}^{\ell_2}(\vec{R}_{12}^0) \\
 & \left. \times D_{p_1, p_1'}^{\ell_1}(\vec{\Omega}_1) D_{-p_2, 0}^{\ell_2}(\vec{\Omega}_2) \right\}^x
 \end{aligned}$$

Dans cette expression :

- le symbole * sur la somme indique que la valeur $\ell_1 + \ell_2 = 0$ est exclue ;
- R_{12} et $\vec{R}_{12}^0$ sont respectivement la distance entre les centres de masse des deux molécules et le vecteur unitaire lui correspondant ;
- $\vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2$ représentent les angles d'Euler repérant les deux molécules dans un trièdre lié à la paire moléculaire.
- les indices i et k désignent respectivement un atome de la molécule toupie et un atome de la molécule diatomique ;
- C_n^x est le coefficient du développement binomial ;

- r_i et $(\alpha_i, \beta_i, 0)$ sont la distance et les angles qui repèrent l'atome i de la toupie par rapport à un trièdre lié à celle-ci ;
- r_k est la distance interne de la molécule diatomique ;
- enfin, les coefficients de Clebsch-Gordan (ROS. 1967) sont appelés $C(\ell_1 \ell_2 \ell; \dots)$.

A noter que dans le cas d'un cristal moléculaire, on doit ajouter à cette expression les parties électrostatique et d'induction qui sont également développables au moyen des matrices D , alors que pour un cristal monoatomique cette expression se réduit considérablement ($k = 1, \ell_2 = 0$) et on n'ajoute dans ce cas que la partie inductive.

III - ADAPTATION DU POTENTIEL EN MATRICE

En matrice, le calcul d'une expression analytique du potentiel dépend aussi bien de la structure de la molécule toupie que de celle du cristal. Dans le cas d'un cristal cubique à faces centrées (c.f.c.) de symétrie octaédrique, le calcul analytique du potentiel binaire doit-être fait, au moins, jusqu'au quatrième ordre en éléments de matrices D puisqu'en l'absence du couplage rotation-translation, cet ordre est le premier à donner une contribution. C'est, en fait, à l'ordre 4 que l'on a limité notre développement analytique car un traitement aux ordres supérieurs est énorme.

Mais, très rapidement, on s'est aperçu que le développement en fonction du rapport $\frac{r_i}{R_{12}}$ posait un problème de convergence lorsque $r_i \gtrsim 1.5 \text{ \AA}$ pour les distances usuelles en matrice ($R_{12} \sim 3-4 \text{ \AA}$). On a, en particulier, constaté que la troncature à l'ordre 4 était assez bonne pour la molécule d'ammoniac (NH_3) mais mauvaise pour la molécule de fluorure de méthyle (CH_3F).

Pour résoudre ce problème de convergence et accéder de façon indirecte aux ordres supérieurs en D, nous avons déterminé numériquement le potentiel puis nous l'avons ajusté par méthode de moindre carré en sachant que la dépendance orientationnelle était imposée par la symétrie de la molécule et par la symétrie du site de la matrice. Nous avons ainsi pu estimer les coefficients jusqu'à D^8 , éliminer la mauvaise convergence de $\frac{r_i}{R_{12}}$, et obtenir une dépendance raisonnable en $\frac{r_i}{R_{12}}$ et en D basée sur les seules conditions de symétrie du problème.

IV - RESULTATS

Les résultats concernant l'énergie d'interaction binaire pour différents couples comportant une molécule toupie symétrique et un atome ou une molécule diatomique sont donnés dans les pages suivantes.

Une des conclusions principales de cette étude, en ce qui concerne la partie quantique des interactions, est de montrer la souplesse du modèle site-site en comparaison au modèle atome-atome. Ce dernier modèle n'est pas capable de redonner les valeurs des constantes moléculaires obtenues par mesures thermodynamiques, du moins quand les atomes concernés sont des atomes d'hydrogène. Supposer que l'interaction s'effectue entre les centres de masse des atomes revient à surévaluer les forces répulsives. En revanche, le modèle site-site semble en accord avec les données expérimentales et avec des études antérieures où il est montré que le centre de l'atome H est décalé vers l'intérieur de la liaison d'environ 10% (WIL. 1965, WER. 1974, FITZ. 1976, ALLI. 1977). Il faut noter, dans le même ordre d'idée, qu'il a été suggéré de représenter l'interaction entre atomes dont l'un est un oxygène ou un azote par une forme asphérique de potentiel (ALLI. 1976, BUR. 1977). Nous n'avons pas introduit cet effet qui ajoute une paramétrisation supplémentaire. La validité du potentiel binaire a

pu être éprouvée grâce aux résultats d'expériences de jets moléculaires. Ainsi des résultats sur les configurations d'équilibre d'un complexe binaire issus d'expériences de spectroscopie infrarouge et microonde ont été obtenus pour les couples NH_3/Ar et $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{Ar}$ (FRA. 1987, DEL. 1981). Nos calculs montrent que la paire $\text{NH}_3\text{-Ar}$ est relativement peu liée du point de vue orientationnel, puisque la rotation de la molécule NH_3 autour de l'axe du complexe est presque libre (moins de 50 cm^{-1} d'écart entre le minimum et le maximum de la surface de potentiel). Ces résultats sont en accord avec les constatations expérimentales sur la non rigidité du complexe $\text{NH}_3\text{-Ar}$. De plus la configuration d'équilibre orthogonale obtenue pour la paire $\text{CH}_3\text{Cl-Ar}$ est en accord avec les données expérimentales de Deleon et Muentner. En ce qui concerne l'énergie potentielle molécule-matrice nous avons obtenu des déplacements vibrationnels par effet de matrice en très bon accord avec l'expérience aussi bien pour NH_3 que pour CH_3F . De plus les barrières à la rotation calculées sont cohérentes avec les estimations expérimentales pour NH_3 . Pour CH_3F , les résultats sont plus discutables du fait du manque d'informations expérimentales sur cette molécule et c'est donc pour cette raison que nous l'avons abandonnée dans un premier temps afin d'étudier la molécule d'ammoniac en matrice de gaz rare.

Le détail des calculs de potentiel est donné dans les pages qui suivent.

Journal of Molecular Structure (Theochem), 110 (1984) 73-96
Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam — Printed in The Netherlands

INTERACTION POTENTIAL FOR SYMMETRIC TOP-DIATOM OR ATOM PAIRS

A. LAKHLIFI and C. GIRARDET

*Laboratoire de Physique Moléculaire, ERA-CNRS 834, Université de Besançon, La
Bouloie, 25030 Besançon Cedex (France)*

(Received 8 March 1984)

ABSTRACT

A pairwise potential between CH_3X ($\text{X} \equiv \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) or YH_3 ($\text{Y} \equiv \text{N}, \text{P}, \text{As}$) and a diatomic molecule (N_2) or an atom is built from an atom-atom model. Equilibrium conformations of the various pairs are calculated. While the long-range orientational configuration is linear with the threefold molecular axis collinear with the intermolecular axis, orthogonal geometries of the various complexes are obtained at shorter distances. This feature is in agreement with the geometry of $\text{CH}_3\text{Cl}-\text{Ar}$ deduced from molecular beam electron resonance spectroscopy. The potential is then used for discussing the orientational configuration of a symmetric top trapped in nitrogen and rare gas matrices. It reproduces the experimental vibrational frequency shifts due to the matrix effect. The symmetry of the trapping site for NH_3 in rare gas matrices is octahedral and the calculated orientational barrier agrees with experimental data. Regarding CH_3F trapped in rare gas crystals, the potential is largely dominated by repulsive forces. The site symmetry is lower since the center of mass of the symmetric top, does not remain at the site center. A direct comparison with experiments is not possible in this latter case.

INTRODUCTION

Recently, experiments including high resolution spectroscopy [1, 2] and time resolved double resonance methods [3, 4] have been carried out on ammonia and methyl fluoride trapped in nitrogen and rare gas matrices. A priori interpretations of phase and energy relaxation processes require an accurate determination of the various molecular motions (vibration, orientation and translation). Therefore, pertinent potential surfaces between the guest molecule and the host crystal must be determined. Contrary to diatomic molecules, interaction potentials are not accurately known although many experimental studies on the gas and solid phases of symmetric tops of the types CH_3X ($\text{X} \equiv \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) and YH_3 ($\text{Y} \equiv \text{N}, \text{P}, \text{As}$) have already been performed.

Self-shift and broadening studies of microwave absorption lines of NH_3 [5] and CH_3F [6] have brought out the importance of taking into account the electrostatic D-D, D-Q and Q-Q interactions to explain gas linewidth data. Similar conclusions were obtained from infrared rotational linewidths of self-perturbed ammonia [7], and from recent inelastic scattering experi-

ments [8] on the inversion transitions of NH_3 perturbed by other symmetric tops.

Infrared and Raman data allowed the structure and low temperature properties of crystalline ammonia [9] and methylhalides [10] to be determined. Semi-empirical potentials based on an atom-atom description of pairwise interactions have been suggested [11] for solid ammonia only. However, electrostatic and specific (hydrogen bonding) interactions occur in the latter case and these tend to hide the action of dispersion and exchange contributions which are thought to be important in matrix problems.

More complete data could be provided by the study of collision broadening of microwave [12] and infrared [13] rotational lines of $\text{NH}_3\text{-RG}$ (rare gas) or $\text{NH}_3\text{-N}_2$ gaseous mixtures since short-range effects can be important. However, the information recorded from linewidth measurements remains poor, given the small sensitivity of the potential, to experimental data. In fact, what appears to be the only pertinent information that could be used at present for testing the pairwise potential between a symmetric top and a rare gas atom, seems to be the structure of the $\text{Ar-CH}_3\text{Cl}$ complex obtained from the analysis of the radiofrequency and microwave spectra recorded in molecular beam electric resonance spectroscopy [14, 15].

In this paper, the potential between symmetric tops CH_3X or YH_3 (H or D) and diatomic molecules CO or N_2 , or a rare-gas atom is studied. Emphasis is particularly laid on the short-range anisotropic potential contribution which will be analytically described on the basis of atom-atom and site-site potential expansions, and on the contribution dependent on the proper rotation (rotation about the threefold molecular axis). Indeed, much-debated interpretations of rare-gas trapped CH_3F high resolution spectra have still to be resolved, mainly those connected with the nature (vibrational [2c] or rotational [2a]) of the impurity orientational motions and with the symmetry of the trapping site [2b]. Similar problems have been faced in the analysis [16, 17] of the orientational dynamics of nitrogen-trapped NH_3 and in the interpretation [16] of fine structures including inversion mechanisms and tunnel splitting due to spinning motions.

Two following sections are devoted to the determination of the pairwise potential. Two models are discussed, an atom-atom model and a site-site model where atomic bond distances are modified in such a way that the average potential coincides with the molecular Lennard-Jones potential. Numerical evaluations of the various angle dependent terms of the total intermolecular potential for a given pair are then performed. The equilibrium geometries of the various complexes are obtained. Application to the trapping of symmetric tops in nitrogen and rare gas matrices is then discussed.

PAIRWISE INTERACTION POTENTIAL

The interaction potential between a symmetric top molecule and a second partner (a diatomic molecule or an atom) is written as a sum of a molecular

contribution (electrostatic and induction) and of an atomic one (polarization and exchange).

Molecular contribution

The electrostatic potential appears as the usual expansion [18, 19] of the successive electrical multipole moments: dipole D , quadrupole Q , octupole Ω and hexadecapole Φ , which was studied long ago. The truncation of this expansion is as a rule imposed for lack of available data on permanent multipoles. Indeed, only the first two moments are known for symmetric top molecules and only partial information on higher moments has so far been obtained [20].

The expansion truncation at the Q—Q interaction contribution is accepted as a convenient approximation to study the potential surface and motions connected with the C_3 molecular axis (Euler angles Φ and Θ). However, the analysis of the proper rotational degree of freedom χ requires the inclusion of higher contributions proportional to the 5th and 6th inverse power of the intermolecular distance depending on whether the second partner is dipolar or not. The electrostatic terms supplemented by weak induction contributions (proportional to the mean molecular polarizability α) are then given as

$$V^M(R_{12}, \vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2) = V_{D-D} + V_{D-Q} + V_{Q-Q} + V_{D-\Omega} + V_{D-\Phi} + V_{Q-\Omega} + V_{D-\alpha-D} + V_{D-\alpha-Q} \quad (1)$$

where $\vec{\Omega}_1$ and $\vec{\Omega}_2$ respectively stand for $(\Phi_1, \Theta_1, \chi_1)$ and (Φ_2, Θ_2) . All the χ_1 independent contributions are identical to those determined for two interacting linear molecules and can be found in the literature [19]. We give here the expression of the lowest order χ_1 dependent contribution when the second molecule is dipolar

$$V_{\Omega-D} = \frac{8}{\sqrt{5}} \frac{\Omega_{11} D_2}{R_{12}^5} \{ (D_{0,-3}^3(\vec{\Omega}_1) - D_{0,3}^3(\vec{\Omega}_1)) D_{0,0}^1(\vec{\Omega}_2) + \sqrt{\frac{3}{8}} ((D_{1,-3}^3(\vec{\Omega}_1) - D_{1,3}^3(\vec{\Omega}_1)) D_{-1,0}^1(\vec{\Omega}_2) + (D_{-1,-3}^3(\vec{\Omega}_1) - D_{-1,3}^3(\vec{\Omega}_1)) D_{1,0}^1(\vec{\Omega}_2)) \} \quad (2)$$

and when the second molecule is only quadrupolar

$$V_{\Omega-Q} = \frac{2}{R_{12}^6} \Omega_{11} Q_2 \{ -2\sqrt{5} (D_{0,3}^3(\vec{\Omega}_1) - D_{0,-3}^3(\vec{\Omega}_1)) D_{0,0}^2(\vec{\Omega}_2) - \sqrt{10} ((D_{1,3}^3(\vec{\Omega}_1) - D_{1,-3}^3(\vec{\Omega}_1)) D_{-1,0}^2(\vec{\Omega}_2) - (D_{-1,3}^3(\vec{\Omega}_1) - D_{-1,-3}^3(\vec{\Omega}_1)) D_{1,0}^2(\vec{\Omega}_2) - (D_{2,3}^3(\vec{\Omega}_1) - D_{2,-3}^3(\vec{\Omega}_1)) D_{2,0}^2(\vec{\Omega}_2) - (D_{-2,3}^3(\vec{\Omega}_1) - D_{-2,-3}^3(\vec{\Omega}_1)) D_{-2,0}^2(\vec{\Omega}_2)) \} \quad (3)$$

$\Omega_{\perp}$ labels the perpendicular component of the symmetric top octupole moment according to Buckingham's definitions. $D_{m,p}^i(\vec{\Omega})$ are the rotation matrices defined in tensor algebra formalism [21] and R_{12} is the distance between the center of mass of the two molecules.

The available permanent moment values for the various molecules being considered are collected in Table 1. Taking these data into account, the coefficient of eqn. (2) is about -80 cm^{-1} ($R_{12} = 3.6 \text{ \AA}$) for an NH_3 pair and that of eqn. (3) is about -111 cm^{-1} ($R_{12} = 4 \text{ \AA}$) for the $\text{NH}_3\text{--N}_2$ pair.

To this electrostatic contribution, we must add the weak induction part [18] which is the only non-vanishing potential when the second partner is an atom.

Atom—atom contribution

As atom—atom potentials have been currently applied to diatomic species [22], to organic crystals [23] and to biopolymers [24] quite successfully, this description has been adopted here. The potential between two atoms i and k belonging to different molecules 1 and 2 has a Lennard—Jones analytical form

$$V_{1i,2k} = 4 \epsilon_{ik} \left(\frac{\sigma_{ik}}{r_{1i,2k}} \right)^6 \left(\left(\frac{\sigma_{ik}}{r_{1i,2k}} \right)^6 - 1 \right) \quad (4)$$

TABLE 1

Molecular parameters^a

	$\mu(\text{D})^b$	$Q(\text{DA})$	$\Omega(\text{DA}^2)^g$	$\epsilon(\text{cm}^{-1})^h$	$\sigma(\text{\AA})^h$
NH_3	1.476	-2.93^c	-1.2 -1.8	103.4	3.44
PH_3	0.58	-3.4^d		143.4	3.75
ASH_3	0	-4.3^d		197.9	4.06
CH_3F	1.905	-1.4^c -0.51^j	-1.2 -1.8	143.7 233.0 ⁱ	3.36 3.73 ⁱ
CH_3Cl	1.869	1.23^e		171.5	4.08
CH_3Br	1.797	3.55^e		269.0	4.25
CH_3I	1.650	5.35^e		278.0	4.72
N_2	—	-1.4^f	0	60.4	3.71

^aThe Lennard-Jones's parameters for rare gases are given in Table 2. The polarisabilities are $1.64 \text{ \AA}^3$, $2.48 \text{ \AA}^3$, $4.04 \text{ \AA}^3$ and $1.76 \text{ \AA}^3$ respectively for Ar, Kr, Xe and N_2 (R. R. Teachout and R. T. Pack, Atomic Data, 3 (1971) 195). ^bA. R. Fabris and T. Oka, J. Chem. Phys., 78 (1983) 3462; P. J. Desmeules and L. C. Allen, J. Chem. Phys., 72 (1980) 4731. ^cRef. 8. ^dEstimated values from quadrupole shielding factor method (cf. ref. 16). ^eD. L. Van Der Hart and W. H. Flygare, Mol. Phys., 18 (1970) 77. ^fF. Mulder, G. Van Dijk and A. D. Van der Avoird, Mol. Phys., 39 (1980) 407. The hexadecapolar moment value for N_2 is 3 DA^2 . ^gParallel (upper value) and perpendicular (lower value) octupolar moments are known [20] for NH_3 only, the same values are used for CH_3F . ^hRef. 25 and law of corresponding states; V^2 for CH_3F and V^1 for all other molecules. ⁱJ. L. Stretton, Trans. Faraday Soc., 61 (1965) 1053; V^1 for CH_3F . ^jR. D. Amos, Chem. Phys. Lett., 87 (1982) 23.

A two-center expansion is used for calculating the sum over all atoms of the two molecules. It allows the inverse distance $r_{i1,2k}^{-1}$ to be written as [25]

$$\frac{1}{r_{i1,2k}} = \frac{1}{R_{12}} \left\{ 1 + \sum_{l_1, l_2, p_1, p_2, p'_1, p'_2}^* \frac{1}{R_{12}^{l_1+l_2}} F_{p_1, p'_1, p_2, p'_2}^{l_1, l_2}(\vec{R}_{12}^0) D_{p_1, p'_1}^{l_1}(\vec{\Omega}_1) D_{p_2, p'_2}^{l_2}(\vec{\Omega}_2) \right\}$$

where the $l_1 + l_2$ value equal to zero is excluded from the sum and where F is a function of the internal molecular variables r_i , β_i , χ_i and r_k , and of the unit vector $\vec{R}_{12}^0$. In Fig. 1, r_i labels the distance of atom i to the molecular center of mass G_1 and (β_i, χ_i) the orientation of r_i in a molecule fixed frame (axis $\vec{z}$ collinear with the threefold axis and $\chi_i = 0 \bmod 2\pi/3$ for atoms H). All the orientational degrees of freedom are gathered in the D matrices. Introducing then eqn. (5) into (4) and summing over all atoms of the two molecules yields the dispersion plus repulsive potential expression

$$V^A(R_{12}, \vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2) = 4 \sum_{n=6,12} (-1)^{n/2} \sum_{i=1}^5 \sum_{k=1}^2 \epsilon_{ik} \left(\frac{\sigma_{ik}}{R_{12}} \right)^n \times \sum_{x=0}^4 C_n^x \left(\sum_{\substack{l_1, p_1, p'_1 \\ l_2, p_2}}^* \frac{1}{R_{12}^{l_1+l_2}} F_{p_1, p'_1, p_2, 0}^{l_1, l_2}(i, k) D_{p_1, p'_1}^{l_1}(\vec{\Omega}_1) D_{p_2, 0}^{l_2}(\vec{\Omega}_2) \right)^x \quad (6)$$

Indices i and k extend over five (CH_3X) or four (YH_3) values and over the two atoms of the linear molecule. C_n^x is the binomial coefficient, the expansion is truncated at order $x = 4$. The reason for this truncation order becomes clearer when we consider matrix applications, but what may be underlined here is that χ dependent terms only appear at the third order expansion ($l_1 = 3$). The functions F appearing in eqn. (6) are defined as

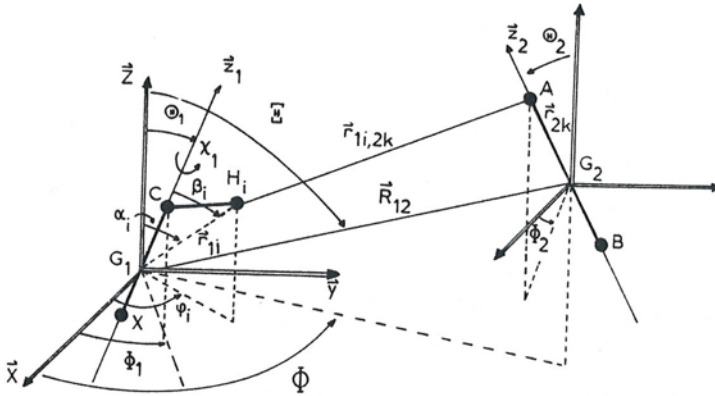


Fig. 1. Instantaneous geometry for the complex $\text{CH}_3\text{X}-\text{AB}$ with respect to an absolute frame (X, Y, Z). Θ_1 , Φ_1 and χ_1 are Euler angles for the symmetric top ($\chi_1 = 0$ when one of the H atom lies in the plane (G_1Z, G_1z_1)). Θ_2 and Φ_2 define the orientation of the linear molecule AB and $\vec{E}$ and Φ the orientation of the intermolecular vector $\vec{R}_{12}$.

$$F_{p_1 p_2}^{l_1 l_2} = \sum_{m=-l_<}^{+l_<} \sum_{l=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} \frac{(-1)^l (l_1+l_2)! (r_l)^{l_1} (r_k)^{l_2}}{[(l_1+|m|)!(l_1-|m|)!(l_2+|m|)!(l_2-|m|)!]^{1/2}} \times C(l_1 l_2 l; m, -m) C(l_1 l_2 l; p_1, -p_2) D_{p_1,0}^{l_1}(\chi_l \beta_l, 0) D_{0,p_1-p_2}^l(\vec{R}_{12}^0) \quad (7)$$

where $l_< = \inf \{l_1, l_2\}$, C is the usual Clebsch—Gordan coefficient and the first rotational matrix is connected with internal variables of the symmetric top while the second one $D(\vec{R}_{12}^0)$ can be left out by taking $\vec{R}_{12}^0$ collinear with the $\vec{Z}$ axis, this implying that $p_1 - p_2 = 0$. The coherence with the binomial expansion order requires $l_1 + l_2 \leq 4$. When the second molecule is homonuclear, F obeys the symmetry rule

$$F_{p_1 p_2}^{l_1 l_2}(i, k=2) \equiv F_{p_1 p_2}^{l_1 l_2}(i, k=1) \quad (8)$$

Finally, when 2 is an atom, $k \equiv a$ and eqn. (6) amounts to

$$V^A(R_{12}, \vec{\Omega}_1) = 4 \sum_{n=6,12} (-1)^{n/2} \sum_{i=1}^5 \epsilon_{ia} \left(\frac{\sigma_{ia}}{R_{12}} \right)^n \sum_{l, p, p'} {}^n A_{p, p'}^l \left(\frac{r_i}{R_{12}}, \beta_i \right) D_{p, p'}^{l_1}(\vec{\Omega}_1) \quad (9)$$

where the numerical values of A are limited series expansion coefficients in terms of the reduced quantity (r/R_{12}) and are given in Appendix A. The numerical values of these coefficients will now be discussed.

ATOM—ATOM POTENTIAL CONSTANTS

Atomic constants for inverse power potentials

Effective atomic Lennard-Jones parameters ϵ and σ are available for a variety of atoms including those which are dealt with here i.e., H, C, N, F, Ne, P, Cl, Ar, As, Br, Kr, I and Xe. Given the huge number of values stated in the literature, we have tried to make a limited selection of the more reliable data by comparing, whenever possible, ϵ and σ values issued from different measurements. Six-exponential Buckingham parameters are also known and the corresponding ϵ and σ can be deduced in order to limit our analysis to inverse power potential. In order to obtain ϵ and σ from A , B and C (given in Table 2), we minimize the integral [23]

$$S = \int_d^\infty \{V_{LJ}(\epsilon, \sigma, R) - V_{6\text{-exp}}(A, B, C, R)\}^2 dR \quad (10)$$

where V_{LJ} and $V_{6\text{-exp}}$ are Lennard-Jones and Buckingham atomic potentials for an atom pair at R distance. The d value in integral ensures a convenient fit of the potential curve around σ . For instance, the value $Cd = 11$ ensures, for each atomic pair, an accurate long range fit and an optimized short range fit down to distances about $(3/4)\sigma$ which correspond to high repulsive energies ($\lesssim 1500 \text{ cm}^{-1}$).

TABLE 2

Atomic potential parameters^a

Atomic pairs	$\epsilon(\text{cm}^{-1})$	$\sigma(\text{\AA})$	$A(\text{cm}^{-1}) \times 10^4$	$C(\text{\AA}^{-1})$	$B(\text{cm}^{-1}\text{\AA}^6) \times 10^3$	$4\epsilon\sigma^{1/2}(\text{cm}^{-1}\text{\AA}^{1/2}) \times 10^6$	$4\epsilon\sigma^6(\text{cm}^{-1}\text{\AA}^6) \times 10^3$	Ref.
H—H	<u>17.2</u> 15.5	<u>2.530</u> 2.352				4.732 1.777	18.043 10.496	b c
C—C	<u>29.8</u> 22.9	<u>3.210</u> 3.243				142.671 123.954	130.409 106.556	b c
N—N	<u>35.1</u> 26.5	<u>3.261</u> 3.385	1319.5	3.513	166.600	203.038 239.889	168.839 159.462	d c
F—F	<u>33.7</u> 27.1	<u>2.898</u> 2.680				47.301 14.882	79.851 40.164	d e
Ne—Ne	<u>35.4</u> 30.0	<u>2.600</u> 2.764				13.513 23.858	43.742 53.507	b g
P—P	<u>20.2</u> 70.5	<u>2.692</u> 3.938				11.703 8922.458	30.751 1051.728	f, h f, h
Cl—Cl	<u>240.4</u> 214.0	<u>3.207</u> 3.260				1138.104 1233.346	1046.136 1027.494	h d
Ar—Ar	<u>199.5</u> 84.0	<u>3.240</u> 3.448	8015	3.513	1015.000	1067.931 948.738	923.151 564.603	d e, g
As—As	<u>88.2</u> 96.8	<u>3.405</u> 3.380	7194.4	3.590	564.670	856.908 860.866	549.834 577.345	i f, e
Br—Br	<u>55.0</u> 139.0	<u>4.080</u> 3.500			1014.000	4681.065 1878.847	1014.807 1022.076	f, h d, h
Kr—Kr	<u>158.6</u> 125.0	<u>3.500</u> 3.650	5670	3.250	1172.000	2135.667 2795.660	1161.784 1182.299	d g
I—I	<u>142.2</u> 181.8	<u>3.570</u> 3.700				2437.688 2011.750	1177.522 784.086	i h
Xe—Xe	<u>157.1</u> 200.7	<u>3.970</u> 3.885				4787.123 9632.128	1865.796 2460.250	h g
CH ₃ CH ₃	<u>177.5</u>	<u>3.684</u>				9490.731 4437.045	2760.282 1774.909	g d

^aA, B and C correspond to the 6-exponential potential. The selected values of ϵ and σ are underlined. ^bJ. L. de Coen, G. Elefante, A. M. Liquori and A. Damiani, *Nature*, 216 (1967) 910. ^cM. Oobatake and T. Ooi, *Prog. Theor. Phys.*, 48 (1972) 2132. ^dRef. 23. ^eR. Gunde, P. Felder and Hs. H. Günthard, *Chem. Phys.*, 64 (1982) 313. ^fH. J. Böhm and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 77 (1982) 2028. ^gJ. A. Barker, *Rare Gas Solids*, Vol. 1, Academic Press, London, 1976. ^h ϵ is estimated from the C_6 value using the relation $C_6 = 3/4 \alpha^2 I$, where α and I are the atomic polarisability and first ionisation potential respectively; σ is given in footnote f. ⁱRef. 22.

The selected values of ϵ and σ are gathered in Table 2. It can be noticed that for H, C, F, Cl, Br and of course for rare gas atoms, good agreement is obtained between the various data. This is not the case for rather ill-known elements such as P, As and I. It must however be stressed that H atoms are far from the center of mass of the molecule to which they belong and therefore, they can be assumed to be closer to the second molecule than the heavier atoms. Thus the parameter values for this species must be much more accurate than for the other atoms.

Finally, note that we will mainly consider heteroatomic pairs. Combination rules [22] will be used for calculating ϵ and σ for the pairs from Table 2 data.

Average atom—atom potential

In order to test the adequacy of the atomic potential parameters discussed above, we compare the average, over all free orientations of the two molecules, of eqns. (6) and (9) with the two available molecular Lennard-Jones potentials V^1 and V^2 obtained from experiments (cf. Table 1 footnote). Note also that equating the average potential to the Lennard-Jones is only approximate and that this comparison must be made carefully because eqns. (6) and (9) are limited series expansions and convergency can introduce additional errors. In order to remedy this latter difficulty, both the expansion up to the 4th order and the exact (infinite) one have been averaged. Whereas the first expression can be analytically determined, the exact one requires partly analytical and partly numerical calculations (Appendix B). On the one hand, one gets the exact average potential

$$\langle V^A \rangle_{\infty} = - \sum_B 12 \epsilon_{HB} \sigma_{HB}^6 (I_6 - \sigma_{HB}^6 I_{12}) - \sum_{T,B} 4 \epsilon_{TB} \sigma_{TB}^6 (J_6 - (\sigma_{TB})^6 J_{12}) \quad (11)$$

where I_n and J_n are defined in Appendix B, B is an atom of the second molecule ($B \equiv N$ for N_2 or $B \equiv RG$ for a rare gas atom) and T labels an atom of molecule 1 ($T \equiv X$ and C or $T \equiv Y$).

On the other hand, after straightforward but tedious calculations of tensor algebra, we get the average of the limited expansion potential

$$\langle V^A \rangle_4 = - \sum_B 12 \epsilon_{HB} \left(\frac{\sigma_{HB}}{R_{12}} \right)^6 I_H - \sum_{T,B} 4 \epsilon_{TB} \left(\frac{\sigma_{TB}}{R_{12}} \right)^6 I_T \quad (12)$$

where I_Z is a numerical function for atoms $Z = H, C, X$ or Y of molecule 1 given by

$$I_Z = \left\{ 1 + 5 \left(\frac{r_Z^2 + r_B^2}{R_{12}^2} \right) + 14 \frac{r_Z^4}{R_{12}^4} + \frac{550}{9} \frac{r_Z^2 r_B^2}{R_{12}^4} + 6 \frac{r_B^4}{R_{12}^4} \right\} - \left(\frac{\sigma_{ZB}}{R_{12}} \right)^6 \left\{ 1 + 22 \left(\frac{r_Z^2 + r_B^2}{R_{12}^2} \right) + \frac{1001}{5} \frac{r_Z^4}{R_{12}^4} - \frac{7634}{9} \frac{r_Z^2 r_B^2}{R_{12}^4} + \frac{561}{5} \frac{r_B^4}{R_{12}^4} \right\} \quad (13)$$

The intramolecular quantities r_Z and r_B listed in Table 3 are used for calculating eqns. (11) and (13). Of course, convergency of eqn. (13) is better when the ratios (r/R_{12}) are small, a condition which is not necessarily verified for H atoms. When the second partner is an atom, we take $r_B = 0$ in eqn. (13).

The quantitative comparison between $\langle V^A \rangle_{\infty}$, $\langle V^A \rangle_4$ and $V^{1,2}$ shows striking differences according to the symmetric top species and to the intermolecular distance in the pair. Figures 2 and 3 show the variations with R_{12} of the potentials NH_3-RG , NH_3-N_2 and CH_3F-RG , CH_3F-N_2 respectively. For NH_3 , the three potential curves have a similar behavior when R_{12} lies in the range $\{3.40-4.75 \text{ \AA}\}$. ϵ and σ effective values are

TABLE 3

Internal molecular constants^a

Molecule	Atom	$r(\text{\AA})$	$\beta(^{\circ})$	Molecule	Atom	$r(\text{\AA})$	$\beta(^{\circ})$
NH ₃	H	0.991	71.59	CH ₃ Cl	H	1.831	34.85
	N	0.068	180.0		C	1.183	0.0
PH ₃	H	1.431	63.59		Cl	0.527	180.0
	P	0.062	180.0	CH ₃ Br	H	2.210	28.29
AsH ₃	H	1.509	61.21		C	1.632	0.0
	As	0.029	180.0		Br	0.318	180.0
CH ₃ F	H	1.495	44.39	CH ₃ I	H	2.342	26.59
	C	0.748	0.0		C	1.782	0.0
	F	0.641	180.0		I	0.218	180.0
				N ₂	N	0.549	—

^a r labels the distance between an atom and the molecular center of mass. β is the angle between $\vec{r}$ and the threefold molecular axis. These two quantities are calculated from bond lengths and angles listed in G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra* Vol. 2, Van Nostrand, New York, 1966. For the isotopic species, the values of r and β can be easily deduced from these data.

$103 \pm 11 \text{ cm}^{-1}$ and $3.50 \pm 0.05 \text{ \AA}$ (Fig. 2) and the corresponding distance at the potential minimum is $3.90 \pm 0.05 \text{ \AA}$. The only difference is observed for shorter distances since $\langle V^A \rangle_{\infty}$ and $\langle V^A \rangle_4$ are more repulsive than V^1 below $3.35 \text{ \AA}$. For CH₃F the curves $\langle V^A \rangle_{\infty}$ and $\langle V^A \rangle_4$ show greater convergency errors: the truncated potential is not repulsive enough. The agreement between $\langle V^A \rangle$ and the molecular potential V^1 becomes less satisfactory while potentials $\langle V^A \rangle$ and V^2 are very different. Potential curves V^1 and $\langle V^A \rangle_4$ are strangely similar. Moreover Fig. 3 shows that the molecular potentials are much less repulsive than the atomic ones, although the well depths are nearly the same: ($\approx 106 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$). For a further comparison, we have also drawn the average potential for CH₃F assuming that the methyl group forms an atomic entity with its own ϵ and σ parameters (Table 2). Therefore, the symmetric top can be described as a diatomic species and the average over orientations is readily obtained as a particular case of Appendix B. In that case convergency is very satisfactory since $\langle V^A \rangle_{\infty}$ and $\langle V^A \rangle_4$ nearly coincide. The curve lies between those given by eqns. (11) and (12), far again from the molecular potential V^1 .

We can thus conclude that the isotropic atom—atom potential reproduces roughly the molecular Lennard-Jones potential V^1 for pairs NH₃—Ar or N₂ and CH₃F—Ar or N₂. No similar agreement can be found regarding potential V^2 .

Effective interaction distance: site—site potential

As mentioned above, in order to retrieve the behavior of the molecular potential V^2 , the atomic constants used for calculating $\langle V^A \rangle_{\infty}$ and $\langle V^A \rangle_4$

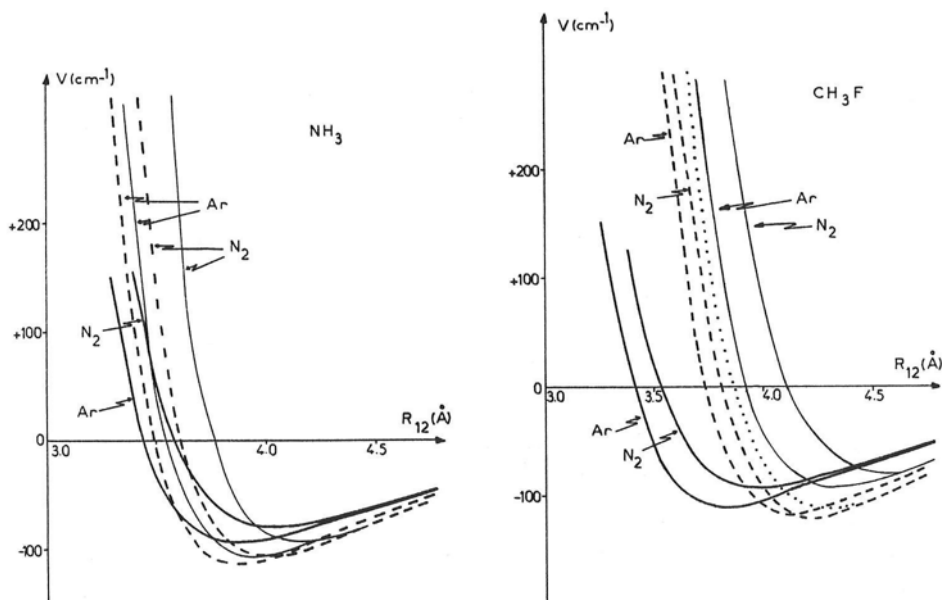


Fig. 2. Behavior of the isotropic potential for the $\text{NH}_3\text{--Ar}$ and $\text{NH}_3\text{--N}_2$ pairs. Comparison between the molecular Lennard-Jones potential (thick full curves), the average atomic potential (thin full curves) and the truncated expression of this average potential (broken curves).

Fig. 3. Behavior of the isotropic potential for $\text{CH}_3\text{F--Ar}$ and $\text{CH}_3\text{F--N}_2$. Molecular Lennard-Jones potential (thick full curves), average atomic potential (thin full curves), truncated potential (broken curves). By way of comparison, the average atomic potential and the corresponding limited expansion have been calculated by assuming the methyl group is a spherical entity. Curves nearly coincide (dotted line).

ought to be modified. However, we have not been able to determine convenient values for the doublet (ϵ , σ). The only remaining possibility was to modify the equilibrium atomic distances and thus to introduce effective atomic centers of interaction. Moreover, to limit the number of intervening parameters, only the position of atoms H with respect to the symmetric top centre of mass G_1 has been varied, i.e., the distance $r = G_1\text{H}$ and angle β . In all calculations, β variations do not provide modifications of the potential behavior and thus only r effective values have been determined. Figs. 4, 5, 6 and 7 show the variations of the effective interatomic-in molecule distance r as a function of the intermolecular distance R_{12} in the pairs $\text{NH}_3\text{--RG}$, $\text{PH}_3\text{--RG}$, $\text{CH}_3\text{F--RG}$ and $\text{CH}_3\text{Cl--RG}$ respectively, when RG successively labels argon, krypton and xenon atoms. The features exhibited in these figures are as follows: (i) The average atom-atom potentials $\langle V^A \rangle_\infty$ and $\langle V^A \rangle_4$ conveniently describe the molecular potential behavior at long range distance. r is constant and equal to its equilibrium value. (ii) At shorter intermolecular distances, r decreases significantly, its variations are roughly

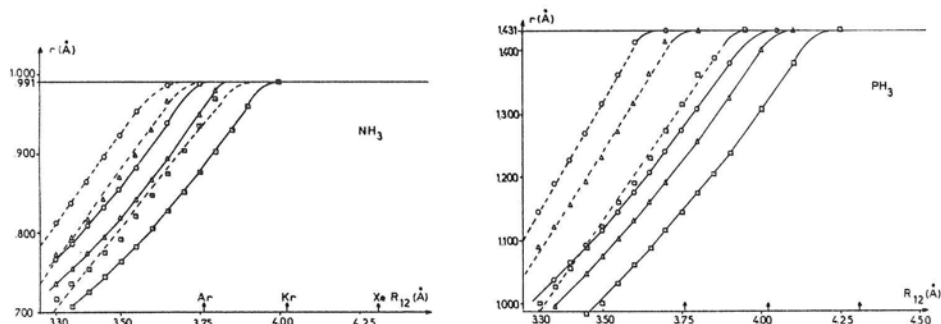


Fig. 4. Behavior of the effective distance r with R_{12} in NH_3 -R.G. pairs ($\circ$ (Ar), $\triangle$ (Kr), $\square$ (Xe)) using infinite (full curves) and truncated (broken curves) expansion of the atom-atom potential. Numerical results for the truncated form can be roughly fitted to straight lines given as: $r_i \equiv G_1 H = 0.563 R - 1.046$ (Ar), $r_i = 0.560 R - 1.084$ (Kr) and $r_i = 0.500 R - 0.945$ (Xe). Arrows define the nearest neighbour distance in the three rare gas matrices. The horizontal line corresponds to the equilibrium internuclear distance r_i^e .

Fig. 5. Effective distance behavior in PH_3 -rare gas pair. Same as for Fig. 4, but with $r_i = 0.875 R - 1.746$ (Ar), $r_i = 0.793 R - 1.538$ (Kr) and $r_i = 0.720 R - 1.390$ (Xe).

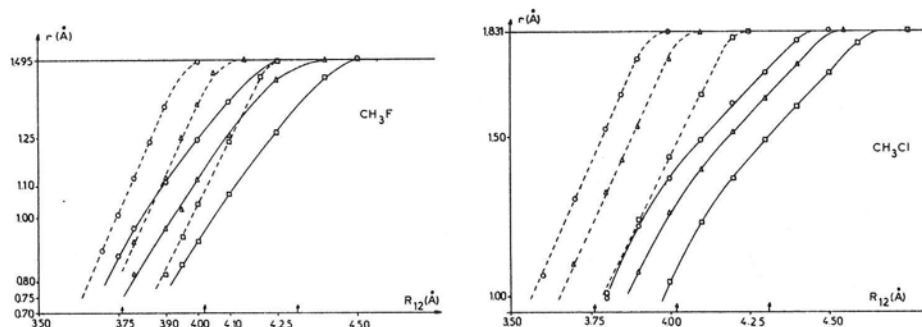


Fig. 6. Effective distance behavior in CH_3F -rare gas pair. Same as for Fig. 4, but with $r_i = 2.258 R - 7.456$ (Ar), $r_i = 2.133 R - 7.189$ (Kr) and $r_i = 1.992 R - 6.931$ (Xe).

Fig. 7. Effective distance behavior in CH_3Cl -rare gas pair. Same as for Fig. 4, but with $r_i = 2.222 R - 6.924$ (Ar), $r_i = 2.157 R - 6.877$ (Kr) and $r_i = 2.008 R - 6.603$ (Xe).

represented by straight lines. The decrease becomes sharp for highly repulsive distances (about half the initial value) and makes the comparison highly questionable. (iii) The decrease of r is greater for the infinite expansion potential than for the truncated one, due, as mentioned above, to convergence errors. The truncated form overestimates the effective distance r by 7% for NH_3 , and 20% for CH_3F , i.e., underestimates the repulsive contribution of the total potential. (iv) The slope of the lines remains nearly constant for all rare gases. The only difference is a translation of origin for each line which reflects the increase in the rare gas size. (v) The slope is sharper when

the symmetric top size increases, i.e., from NH_3 to PH_3 , CH_3F and to CH_3Cl , since the H atoms in the rigid model (atom—atom model with r fixed) tend thus to be ever-closer to the second partner. (vi) The H—D isotopic substitution introduces a change in the symmetric top c.m. position which produces a comparatively softer decrease of r for the deuteride species. This decrease is of course counterbalanced by the change of R_{12} which keeps constant the potential in the HD substitution.

These results will be used in the next section to build the site—site anisotropic potential which will be compared with that of the atom—atom.

NUMERICAL RESULTS

Returning now to eqns. (1) and (6), the angle dependent contributions of the pairwise potential can be determined up to the 4th expansion order in terms of the $\mathbf{D}$ matrices. The various coefficients of the $\mathbf{D}$ matrices connected with the potential between CH_3X or YH_3 and a rare gas atom or nitrogen molecule are drawn on Figs. 8—14 as a function of the intermolecular distance R_{12} . For the atomic part (eqn. 6), both models using either atomic constants of Tables 2 and 3 (atom—atom, a—a model) or effective atomic constants (site—site, s—s model) have been investigated. Before discussing each case separately, one will note that the dependence of the anisotropic potential coefficients on the model is not as close as for the isotropic ones.

$\text{NH}_3\text{—Ar}$

The equilibrium configuration for the $\text{NH}_3\text{—Ar}$ pair is linear, the molecular dipole moment faces the rare gas atom and the intermolecular distance is 3.65 Å. This symmetric configuration obviously implies no dependence on the orientation of the H atoms with respect to the threefold axis. At the equilibrium distance, the $V(\Theta_1, \chi_1)$ potential surface increases from -146 cm^{-1} for $\Theta_1 = 0$, whatever χ_1 , to -82 cm^{-1} for $\Theta_1 = \pi/2$ and $\chi_1 = \pi/3$ and then decreases down to -132 cm^{-1} when N faces the argon atom ($\Theta_1 = \pi$, whatever χ_1). In contrast, the minimum potential valley $V(R_{12}, \Theta_1, \chi_1)$ is rather flat over a wide range of intermolecular distances since it varies by less than 10 cm^{-1} when R_{12} increases from 3.60 Å to 3.90 Å. This valley occurs for the same angular configuration $\Theta_1 = 0$ and does not depend on the proper rotation variable. At a shorter distance ($R_{12} \approx 3.40 \text{ Å}$), a new configuration imposed by the repulsive potential is obtained for $\Theta_1 \approx 5\pi/6$ and $\chi_1 = 0$: the N atom tends to face the rare gas one in order to minimize the repulsive action of the hydrogen atoms. Fig. 8 shows the behavior of the total potential with R_{12} (thick broken curve) calculated at the equilibrium geometry for each R_{12} value. The radial dependence of the $\mathbf{D}$ matrix coefficients is given up to $l_1 = 4$. Except for $l_1 = 2$ term equal to -35 cm^{-1} , all the other coefficients are less than 10 cm^{-1} at $R_{12} = 3.65 \text{ Å}$, thus meaning that the anisotropy in the complex remains weak. Moreover,

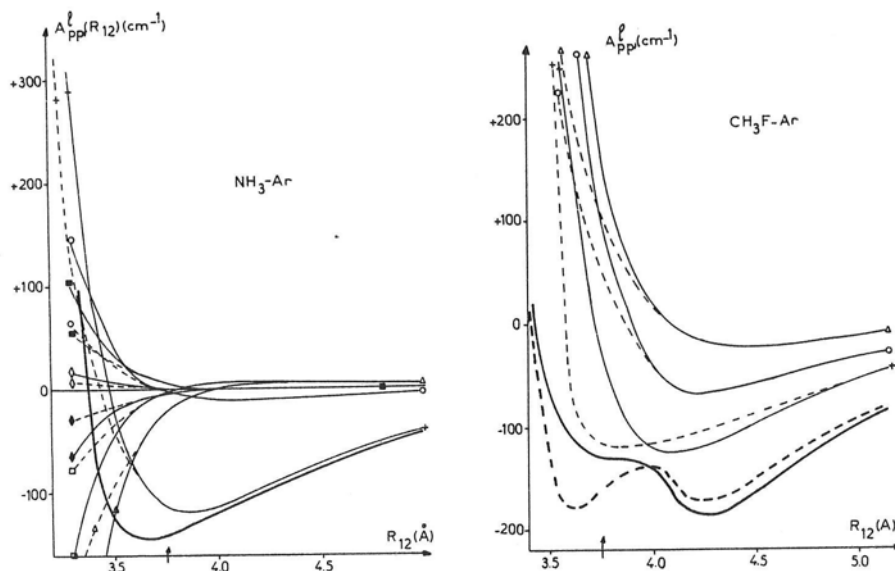


Fig. 8. Potential coefficients A_{pp}^l , for the $\text{NH}_3\text{--Ar}$ pair using atom-atom (full curves) and site-site (broken curves) models: (+) $l = p = 0$; ($\circ$) $l = 1, p = 0$; (Δ) $l = 2, p = 0$; ($\square$) $l = 3, p = 0$; ($\diamond$) $l = 4, p = 0$; ($\blacksquare$) $l = 3, p = 3$ and ($\blacklozenge$) $l = 4, p = -3$. Coefficients $A_{3,0}^3$ and $A_{3,0}^4$ are not drawn, they are respectively equal to $-A_{3,0}^3$ and $-A_{3,0}^4$. The thick full curve is the total pairwise potential calculated at each distance for the equilibrium geometry (see text).

Fig. 9. Potential coefficients A_{pp}^l , for the $\text{CH}_3\text{F--Ar}$ pair using atom-atom (full curves) and site-site (broken curves) models: (+) $l = p = 0$; ($\circ$) $l = 1, p = 0$; (Δ) $l = 2, p = 0$. Thick curves are the total pairwise potentials calculated at each distance for the equilibrium geometry.

the term with $l_1 = 4$ nearly vanishes for distances greater than $3.50 \text{ \AA}$, a result of prime importance regarding the matrix problem.

$\text{CH}_3\text{F--Ar}$

In contrast with NH_3 , the two potential models (a-a) and (s-s) must be studied for the complex $\text{CH}_3\text{F--Ar}$. The orientational equilibrium configuration is orthogonal ($\Theta_1 = \pi/2, \chi_1 = 0$) for short intermolecular distances ($R_{12} \approx 3.60 \text{ \AA}$) and is continuously rearranged up to the linear one when R_{12} increases, the latter geometry being obtained when $R_{12} \geq 4.20 \text{ \AA}$ whatever the considered model may be. The configuration with $\chi_1 = 0$ corresponds to the atomic spatial arrangement where the hydrogen-rare gas repulsive potential is a minimum. In other words, no hydrogen atom lies in the plane formed by the molecular axis of CH_3F and the intermolecular one R_{12} . The absolute minimum of the potential surface $V(R_{12}, \Theta_1, \chi_1)$ is highly

model dependent. It is calculated at $R_{12} = 4.20 \text{ \AA}$ and $3.60 \text{ \AA}$ respectively for the atom-atom and site-site models. Such a disagreement is obviously due to the very different numerical forms used for describing the isotropic potential in the two models (cf. Fig. 9). Note, however, that the well depths are the same (about -180 cm^{-1}) and that secondary minima are obtained in both models at $R_{12} = 3.70 \text{ \AA}$ (a-a) and $4.20 \text{ \AA}$ (s-s). The presence of two minima for each model shows (Fig. 10) the relative importance of the attractive $l_1 = 1$ potential term (mainly efficient about $R_{12} = 4.20 \text{ \AA}$) and of the repulsive $l_1 = 2$ and $l_1 = 4$ potential contributions, efficient at shorter distances ($R_{12} \leq 3.70 \text{ \AA}$, cf. Fig. 11). Thus, the use of effective atomic distances in the (s-s) model favors closer equilibrium distances in the $\text{CH}_3\text{F}-\text{Ar}$ pair than expected in the (a-a) model. This feature is not exhibited in the NH_3-Ar pair. Another difference between the complexes NH_3-Ar and $\text{CH}_3\text{F}-\text{Ar}$ is the greater magnitude of the anisotropic potential for the prolate symmetric top. This occurs as well in the $l_1 = 1$ and 2 potential coefficients as in the $l_1 = 4$ which is the first non vanishing angle dependent term when the top is embedded in an otherwise rare gas perfect matrix. In contrast, the χ_1 potential surface dependence for both tops nearly vanishes

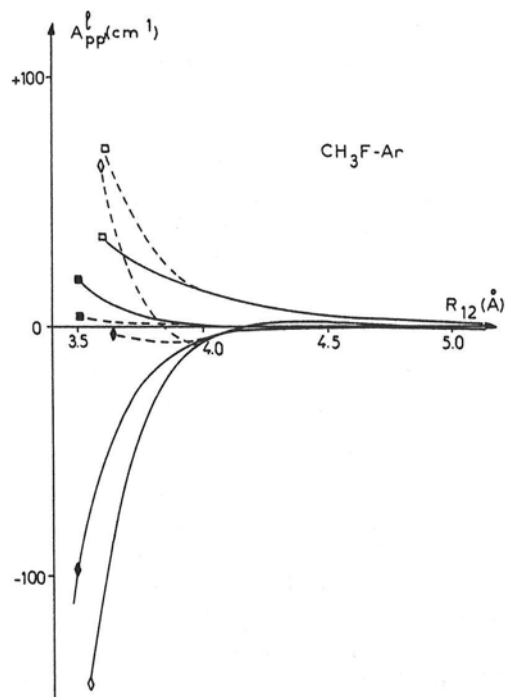


Fig. 10. Potential coefficients A_{pp}^l for the $\text{CH}_3\text{F}-\text{Ar}$ pair using atom-atom (full curves) and site-site (broken curves) models: ($\square$) $l = 3, p = 0$; ($\diamond$) $l = 4, p = 0$; ($\blacksquare$) $l = 3, p = 3$; ($\blacklozenge$) $l = 4, p = -3$.

and we thus expect nearly free proper rotation of NH_3 and CH_3F interacting with an argon atom.

Similar results, not illustrated here, are obtained with the isotopic species ND_3 and CD_3F .

$\text{NH}_3\text{--N}_2$

Four configurations have been considered for the orientation of the nitrogen molecule: collinear ($\Theta_2 = 0, |\phi_1 - \phi_2| = 0$), perpendicular ($\Theta_2 = \pi/2, |\phi_1 - \phi_2| = 0$), orthogonal ($\Theta_2 = \pi/2, |\phi_1 - \phi_2| = \pi/2$), and oblique ($\Theta_2 = \pi/4, |\phi_1 - \phi_2| = 0$). The absolute minimum of the $\text{NH}_3\text{--N}_2$ potential is calculated at $R_{12} = 3.85 \text{ \AA}$ for $\Theta_1 = 5\pi/12$ and $\chi_1 = 0$ with a well depth equal to -250 cm^{-1} (cf. Fig. 11). This nearly orthogonal geometry for the

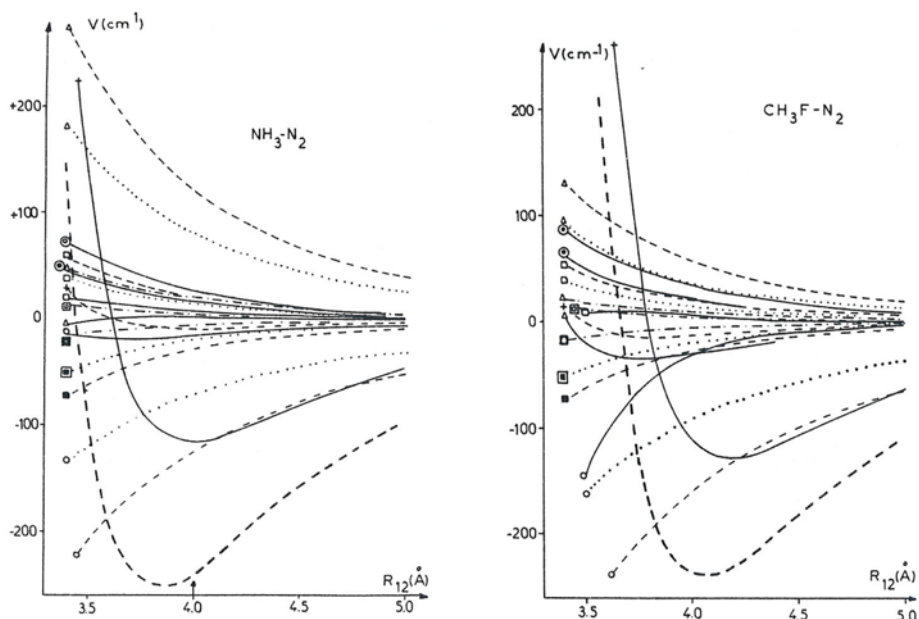


Fig. 11. Potential coefficients for the $\text{NH}_3\text{--N}_2$ pair. Crosses, circles, triangles and squares label terms with $l_1 = 0, 1, 2$ and 3 respectively. Full, broken, dotted and dash-dotted curves correspond to $l_2 = p_2 = 0$; $l_2 = 2, p_2 = 0$; $l_2 = 2, p_2 = \pm 1$ and $l_2 = 2, p_2 = \pm 2$, respectively. The other non-vanishing coefficients are given by: ($\circ$) $l_1 = 1, p_1 = 0$; $l_2 = 4, p_2 = 0$; ($\odot$) $l_1 = 1, p_1 = \pm 1, l_2 = 4, p_2 = \pm 1$; ($\blacksquare$) $l_1 = 3, p_1 = \pm 2$; ($\boxtimes$) $l_1 = 3, p_1 = \pm 1, p'_1 = \pm 3$; ($\blacksquare$) $l_1 = 3, p_1 = \pm 2, p'_1 = \pm 3$. The thick broken line is the total pairwise potential calculated at each distance for the equilibrium geometry.

Fig. 12. Potential coefficients for $\text{CH}_3\text{F--N}_2$; for parameters, see Fig. 11.

pair is obtained at every intermolecular distance. This means that the orthogonal configuration imposed at greater distances ($R_{12} \geq 4 \text{ \AA}$) by the quadrupole-quadrupole electrostatic contribution is not destabilized at shorter distances. In other words, it means that the repulsive potential still favors such a geometry. Secondary minima are obtained when N_2 is perpendicular to the intermolecular distance and $\Theta_1 = \pi$ whatever the χ_1 value. In contrast with the NH_3 -Ar pair, the well shape around the absolute minimum is rather sharp and suggests highly hindered orientational motions of the NH_3 axis. Moreover, the analysis of the potential surface related to the NH_3 proper rotation shows threefold barrier heights equal to 50 cm^{-1} , 70 and 140 cm^{-1} respectively for $R_{12} = 4 \text{ \AA}$, $3.80 \text{ \AA}$ (absolute minimum) and $3.40 \text{ \AA}$ which could be responsible for a strong hindering of the χ_1 rotation motion. The various coefficients of the D matrices are given in Fig. 11, including all terms up to $l_1 + l_2 = 4$ and 5 respectively for the atom-atom and electrostatic potentials. In conclusion, the NH_3 - N_2 pair potential is largely dominated by the electrostatic contribution, thus the very small differences that could occur by using an s-s rather than an a-a model are not significant.

CH_3F-N_2

Similar calculations have been performed for the CH_3F - N_2 pair. The absolute potential minimum is calculated at $R = 4.0 \text{ \AA}$, with an orientational geometry $\Theta_1 = \pi/4$, $\chi_1 = 0$ and a collinear orientation for N_2 ($\Theta_2 = 0$ and $|\phi_1 - \phi_2| = 0$). The potential depth is -240 cm^{-1} and secondary minima still appear. The potential shape around the absolute minimum is similar to the NH_3 case, while the χ_1 barrier appears to be considerably smaller (about 16 cm^{-1}), mainly because the H-C-F angle is much more obtuse than the corresponding H-N-C₃ angle in NH_3 . The oblique configuration (rather than orthogonal) of the CH_3F axis may be reasonably ascribed to the increasing importance of the dipole moment with respect to the quadrupole one. The behavior of the potential coefficients with R_{12} is shown in Fig. 12. It is very similar to that of the NH_3 - N_2 pair except at short distances ($R < 3.80 \text{ \AA}$) where the atom-atom potential contribution is greater for CH_3F than for NH_3 .

CH_3F with other rare gases (Kr and Xe) and CH_3X ($X \equiv Cl, Br$)-Ar

The orientational configurations for the CH_3F -Kr and CH_3F -Xe pairs are exactly the same as for argon. Two minima are still obtained in the two models respectively at $3.70 \text{ \AA}$ and $3.80 \text{ \AA}$ for the shorter one, and at $4.40 \text{ \AA}$ and $4.60 \text{ \AA}$ for the other. The main difference with argon is the ever-deeper well with heavier rare gas, -235 cm^{-1} and -265 cm^{-1} with Kr and Xe (Fig. 13). Similar results are obtained for heavier halogens (Cl and Br). Here again the less stable minimum occurring at the shorter distance calculated

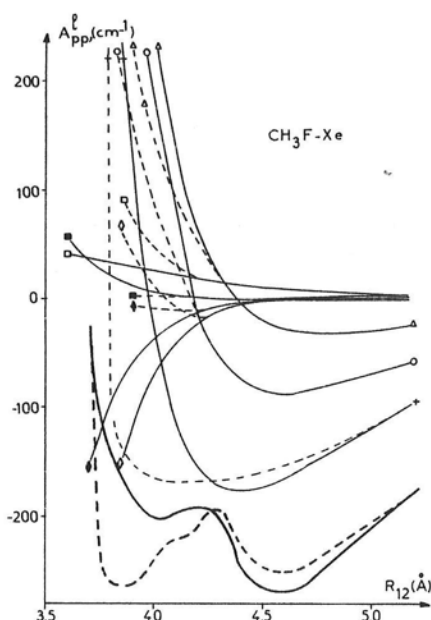


Fig. 13. Potential coefficients for $\text{CH}_3\text{F-Xe}$; for parameters, see Figs. 9 and 10.

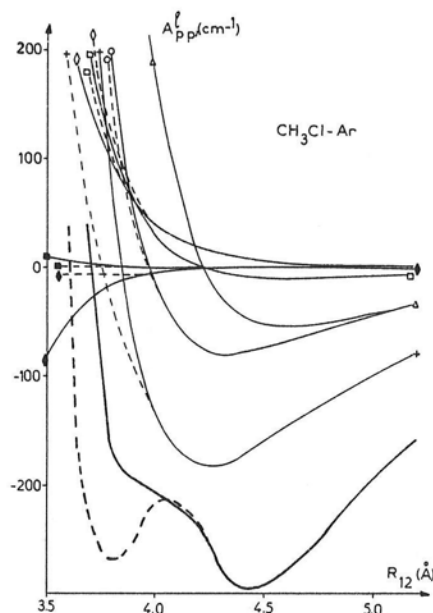


Fig. 14. Potential coefficients for $\text{CH}_3\text{Cl-Ar}$; for parameters, see, Figs. 9 and 10.

in the a-a model for an orthogonal configuration is favored in the s-s model. It is located at $R_{12} = 3.80 \text{ Å}$ (Cl) and 4.0 Å (Br) instead of 3.60 Å in $\text{CH}_3\text{F-Ar}$ while the more stable equilibrium is obtained for $R_{12} = 4.40 \text{ Å}$ (Cl) and 4.60 Å (Br) with well depths equal to -290 and -400 cm^{-1} . Figure 14 illustrates the potential coefficients behavior with R_{12} of the $\text{CH}_3\text{Cl-Ar}$ pair. Similar results, which are not given here, are obtained for the bromide species.

YH_3 ($Y = \text{P and As}$)-Ar

The orientational equilibrium configuration is linear as for NH_3 and does not depend on the intermolecular distance. Absolute minimum is obtained respectively at 3.85 Å (P) and 4.10 Å (As), with a well depth equal to -230 cm^{-1} and -157 cm^{-1} . The main feature is the much more crucial angular dependence of the potential than for NH_3 , which can be held responsible for a hindering of the molecular axis rotation motion in contrast with the free rotation observed for ammonia. The proper rotation motion (χ_1 motion) is, on the other hand, unaffected on account of the symmetry of the equilibrium configuration.

RESULTS AND DISCUSSION

Molecular beam data

The only known geometry of a symmetric top and an atom or a diatomic is issued from molecular beam electron resonance spectroscopy of $\text{CH}_3\text{Cl}-\text{Ar}$. Radiofrequency and microwave spectra have been recently reported [14, 15] and their analyses have led to a quasi-orthogonal configuration for the complex ($\Theta_1 = 85^\circ$ or 95°) with an intermolecular distance equal to $R_{12} = 3.68 \text{ \AA}$. Although experiments are not sensitive enough to proton motions, Steed et al. [15] conclude that the barrier to the proper rotation is not higher than 25 cm^{-1} .

Our calculations show two minima for this complex, the first at a long distance ($R_{12} = 4.40 \text{ \AA}$) corresponds to the usually obtained linear configuration, the second lies at $R_{12} = 3.80 \text{ \AA}$ with an orthogonal configuration ($\Theta_1 \approx \pi/2$). The second minimum is less stable than the long range one by 20 cm^{-1} , but it is favored in the site-site model, which allows shorter intermolecular distances. The comparison with experiments seems to make the site-site potential more reliable since the observed minimum is a characteristic of short range potential. Moreover, the calculated barrier to the proton motion is equal to 5 cm^{-1} at $R_{12} = 3.80 \text{ \AA}$ and for the orthogonal orientation, i.e., close to the rotational constant value of the isolated molecule.

Matrix data

Although all previous calculations deal with pair potential determination, it must be remembered that an application of these results is to be made towards the symmetric top inclusion in rare gas and nitrogen matrices. The local potential experienced by a trapped molecule (NH_3 or CH_3F) is assumed to be pair additive. It is thus the sum, over the neighbouring matrix molecules (atoms), of the potential determined in previous sections.

A major difficulty arises when we intend to compare experimental matrix data and potential calculations. Matrix data are a detailed but indirect source of information on interaction potential. Indeed, the trapped molecule experiences a local potential which can be very different to the initial pair potential due to the crystal symmetry. Moreover, crystal distortions can also modify the anisotropy of the inclusion site, and thus the magnitude and the form of the angle dependent potential. Detailed calculations are underway; here we give brief outline of preliminary results relating (i) to the frequency shift of the ν_2 and ν_3 bands of NH_3 and CH_3F respectively with respect to the gas phase and (ii) to the orientational barrier experienced by the symmetric top.

Rare gas matrices

Calculations of the frequency shift $\Delta\nu$ of ν_2 (NH_3) and ν_3 (CH_3F) pure vibrational bands with respect to the gas values are performed by introducing the radial distortion Δa of the first matrix shell around the symmetric top [26]. The results are gathered in Table 4, where a plus sign refers to site dilation (and a minus sign refers to site contraction). The NH_3 inclusion induces a slight contraction of the heaviest rare gas matrices while no significant distortion is obtained in argon. Very different distortions are obtained with (a—a) and (s—s) models for the lightest matrices since the potential is model dependent for CH_3F . An important dilation of argon and even krypton matrices is required on account of the CH_3F inclusion in the (a—a) model, while a small contraction favors inclusion with the (s—s) potential. For heavier matrices (Xe), the two potential forms are not significantly different and they lead to similar contractions.

The resulting values of $\Delta\nu$ are given in Table 5 and compared to experimental data*. For NH_3 , the sign and magnitude of the calculated and observed shifts $\Delta\nu$ is good although the relative shift from Ar to Xe is inverted. The results on $\Delta\nu$ are again satisfactory for CH_3F and a better agreement is reached for the site—site model. Note that the reversed shift for NH_3 (blue-shift) and CH_3F (red-shift) is due to the different nature of the incriminated vibrational modes [16] rather than to a characteristic of the intermolecular potential.

Two experimental groups [1a, 2a, 2c] have given an estimation of the tumbling barrier W associated with the orientational motion of the symmetric top axis. They both chose a potential with octahedral symmetry for the NH_3 and CH_3F inclusion site in rare gas matrices, and they fitted a barrier value in order to recover the structure of the experimental vibration—rotation spectrum. Unfortunately, regarding rare-gas trapped CH_3F , their

TABLE 4

Matrix distortion $\Delta a(\text{\AA})^a$

	Ar	Kr	Xe	N_2
NH_3	+0.004	−0.026	−0.044	−0.063
CH_3F (a—a)	+0.218	+0.071	−0.014	+0.038
(s—s)	−0.011	−0.015	−0.021	

^a Δa is given by [26]: $\Delta a \approx 0.241 \frac{V'(a)}{V''_0(a)}$, where $V'(a)$ is the first potential derivative for the symmetric top—first matrix shell interaction (eqn. 9) and $V''_0(a)$ labels the pure matrix force constant, both calculated at the crystal nearest neighbour distance a . The numerical factor takes into account of the octahedral site symmetry.

*The vibrational shift is calculated from the symmetric top-matrix isotropic potential. The vibrational dependence of the potential parameters is given in ref. 16 for the ν_2 mode of NH_3 and in ref. 2a for the ν_3 mode of CH_3F .

TABLE 5

Comparison between calculated (Th.) and experimental (Exp.) vibrational shifts and orientational barriers

Physical quantity	Trapped species	Ar		Kr		Xe	
		Th.	Exp.	Th.	Exp.	Th.	Exp.
$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})^a$	NH ₃	14.7	18	15.4	16.5	16.5	14.6
	CH ₃ F ^d	-9.3		-12.1		-22.2	
		-10.7	-8.6	-13.1	-12.8	-26.9	-18.3
$W(\text{cm}^{-1})^b$	NH ₃	33	24	40	30	62	52
	CH ₃ F ^c	430		354		122	
		220	10.9	183	4.2 85 ^d	58	2.5

^aVibrational frequency shift of ν_2 (NH₃) and ν_3 (CH₃F) modes due to the matrix effect. Signs + and - respectively label blue and red shifts with respect to the gas phase value. Experimental data from refs. 1a (NH₃) and 2a (CH₃F). ^bTumbling barrier for the symmetric top. Note that W is the same for CD₃F and CH₃F in solid argon. ^cUpper values: site-site model, lower values: atom-atom model. ^dRef. 2c.

conclusions are quite divergent since Gauthier-Roy et al. [2a] find small decreasing barriers (from 11 cm⁻¹ in Ar to 2.5 cm⁻¹ in Xe) whereas Apkarian and Weitz [2c] estimate a barrier close to 85 cm⁻¹ in Kr matrix. Fortunately, for NH₃ results appear more accurate; W increases from 24 cm⁻¹ in Ar matrix to 52 cm⁻¹ in Xe.

The barrier W is calculated from our potential considerations by assuming that the octahedral symmetry site [27] is still valid, as in refs. 1a, 2a, 2c. The results are collected in Table 5 and compared to the experimental values. For NH₃, the agreement is good because the calculated barrier heights would be slightly reduced by including dynamical effects (lattice vibrations). Within the same framework, the results are much less clear for CH₃F trapped in rare gas matrices. The barriers are higher for argon than for xenon. This feature shows the increasing importance of the repulsive interaction when the lattice size decreases. Moreover, these barriers are two times larger in the (s-s) model than in the (a-a) one. This surprising result is easily explained by comparing the equilibrium pair potential curves on Figs. 8 and 9. For NH₃, only one minimum is obtained, while two minima with an intermediate maximum are present for CH₃F. By constraining the symmetric top center of mass to lie at the site center and relaxing the matrix yield intermolecular distances which correspond to the minimum energy for NH₃ but not for CH₃F. This result shows that the CH₃F center of mass is displaced from the site center. Consequently, the octahedral symmetry assumption becomes questionable and the experimental barrier is only an effective barrier with possibly lower symmetry.

Nitrogen matrix

The perfect crystal potential experienced by NH_3 or CH_3F trapped at the substitutional site center of a N_2 matrix with O_h symmetry is mainly due to the electrostatic $Q-Q$ interaction (crystal field gradient), since the first non vanishing crystal field term would be the $\phi-Q$ term proportional to R^{-7} with actually (small) unknown magnitude. Thus, the matrix reorientation effects, locally induced by the symmetric top inclusion, would be characterized by the different nature of the host-guest electric quadrupole moments. In fact, similar magnitudes and same signs are expected (cf. Table 1) for N_2 , NH_3 and CH_3F quadrupolar moments. The orientational equilibrium configuration of the molecular axis of the guest is thus collinear with that of the substituted N_2 and no significant reorientation and distortion of the neighbouring matrix molecules take place. The tumbling motions of NH_3 and CH_3F in N_2 matrix are strongly hindered with barrier heights about 600 and 300 cm^{-1} respectively. Such values yield harmonic librational frequencies equal to 150 cm^{-1} for NH_3 (exp. 174 cm^{-1}) and 30 cm^{-1} for CH_3F (exp. 7 cm^{-1}).

In fact, the present potential has been recently used for the NH_3-N_2 matrix case. Using more refined models to describe the matrix distortion and the translation-orientation motions of the top (e.g., including anharmonicity effects on orientation and excentricity of the NH_3 center of mass) we have shown [16] that this potential can explain the observed ν_2 vibrational and librational (tumbling) frequencies, the ν_2 splitting and even the additional quadrupling due to the spinning motion. It must, however, be recalled that the electrostatic potentials are predominant in quadrupolar matrices and the latter species do not provide a pertinent test of the atomic contribution.

CONCLUSION

Although the present potential model has some drawbacks associated with convergency errors and atomic parameter inaccuracies, it can explain the geometry of $\text{CH}_3\text{Cl}-\text{Ar}$ complex. It also provides some new data on the equilibrium configuration of a symmetric top trapped in a rare gas matrix, while its influence is negligible with respect to electrostatic forces in a N_2 matrix. A detailed analysis of the orientational motions of the trapped molecule was not attempted here, but preliminary calculations show that previous interpretations of these motions in terms of highly modeled crystal field symmetries must be critically reanalyzed. The octahedral symmetry of the rare-gas trapping site seems to be valid for NH_3 . For larger symmetric tops, this model becomes inadequate and a direct comparison with experimental barrier magnitudes does not provide a test of the potential.

APPENDIX A

Potential expansion coefficients

The non vanishing coefficients A (eq. 9) are gathered in the table below. Their expressions are functions of the distance r_i between atom i and the molecule center of mass and of the intermolecular distance. They are given at the n th expansion order by

l_1	p_1	p'_1	$n A_{p_1 p'_1}^{l_1}(r_i/R_{12}, \beta_i)$
0	0	0	$\left(1 + \frac{n(n-1)}{6} \left(\frac{r_i}{R_{12}}\right)^2 + \frac{(n-1)n(n+1)(n+2)}{120} \left(\frac{r_i}{R_{12}}\right)^4\right) D_{0,0}^0(x_i, \beta_i, 0)$
1	0	0	$n \left(\frac{r_i}{R_{12}}\right) \left(1 + \frac{(n-1)(n+2)}{10} \left(\frac{r_i}{R_{12}}\right)^2\right) D_{0,0}^1(x_i, \beta_i, 0)$
2	0	0	$n \left(\frac{r_i}{R_{12}}\right)^2 \left(\frac{n+2}{3} + \frac{(n-1)(3n^2 + 14n + 32)}{126} \left(\frac{r_i}{R_{12}}\right)^2\right) D_{0,0}^2(x_i, \beta_i, 0)$
3	0	0	$n \left(\frac{r_i}{R_{12}}\right)^3 \frac{(n+2)(n+4)}{15} D_{0,0}^3(x_i, \beta_i, 0)$
3	± 3	0	$n \left(\frac{r_i}{R_{12}}\right)^3 \frac{(n+2)(n+4)}{15} D_{\pm 3,0}^3(x_i, \beta_i, 0)$
4	0	0	$n \left(\frac{r_i}{R_{12}}\right)^4 \frac{(n^3 + 12n^2 + 44n + 48)}{105} D_{0,0}^4(x_i, \beta_i, 0)$
4	± 3	0	$n \left(\frac{r_i}{R_{12}}\right)^4 \frac{(n^3 + 12n^2 + 44n + 48)}{105} D_{\pm 3,0}^4(x_i, \beta_i, 0)$

The D matrices given in the table have specific values according to atom i refers to X, Y or H atom, e.g., $\beta_i = 0$ and $\chi_i = 0$ for atom C, $\beta_i = \pi$ and $\chi_i = 0$ for atoms X and Y, and $\beta_i = \beta$ and $\chi_i = (i-1) 2\pi/3$ for atoms H ($i = 1, 2, 3$).

APPENDIX B

Average atom—atom potential

A different definition of the orientational degrees of freedom, shown in Fig. 1, is used for performing the angle average. Let r'_{1k} the distance between the first molecule c.m. and the k th atom of molecule 2; we can write the square of the distance $r_{1i, 2k}$ as

$$r_{1i, 2k}^2 = r'_{1k}^2 + r_i^2 - 2 r'_{1k} r_i [\cos \Theta_1 \cos \beta_i + \sin \Theta_1 \sin \beta_i \cos(\psi_1 - \chi_i)] \quad (B.1)$$

where r_i , β_i and $\chi_i = \chi_1 + (i-1) 2\pi/3$ have their usual meaning (see Appendix A). The square of the distance r'_{1k} depends only on the second molecule coordinates as

$$r'_{1k}^2 = R_{12}^2 + r_k^2 - 2 R_{12} r_k \cos \Theta_2 \quad (B.2)$$

The average of the n th ($n = 6$ or 12) inverse power of $r_{1i, 2k}$ is then

$$\langle r_{1i, 2k}^{-n} \rangle = \frac{1}{\Omega_1 \Omega_2} \int d\vec{\Omega}_1 d\vec{\Omega}_2 r_{1i, 2k}^{-n} \quad (B.3)$$

where $d\vec{\Omega}_s$ is the steradian elementary angle ($\equiv \sin \Theta_s d\Theta_s d\psi_s d\chi_s$). Integration over ψ_1 and χ_i is straightforward and yields

$$\langle r_{1i,2k}^{-n} \rangle = \frac{4\pi^2}{\Omega_1 \Omega_2} \int d\vec{\Omega}_2 \int_0^\pi \sin \Theta_1 d\Theta_1 \frac{1}{(\gamma^2 - \gamma'^2)^{n/4}} P_{(\frac{n}{2}-1)} [\gamma/(\gamma^2 - \gamma'^2)^{1/2}] \quad (B.4)$$

P is the Legendre polynomial of order 2 ($n = 6$) or 5 ($n = 12$) and γ and γ' are given by

$$\begin{aligned} \gamma &= r_{1k}^2 + r_i^2 - 2r_{1k} r_i \cos \Theta_1 \cos \beta_i \\ \gamma' &= -2 r_{1k} r_i \sin \Theta_1 \sin \beta_i \end{aligned} \quad (B.5)$$

Integration over $\vec{\Omega}_2$ is analytically tractable when the second molecule is linear. In that case, $\beta_k \equiv 0$ and the average value becomes

$$\begin{aligned} \langle r_{1i,2k}^{-n} \rangle &= I_n = \frac{1}{2^{n/2+1} R_{12} r_k} \int_0^\pi \sin \Theta_1 d\Theta_1 \int_{R_{12}-r_k}^{R_{12}+r_k} r'_{1k} dr'_{1k} \sum_{t=0}^{n/2-1} \\ &\frac{(n-2t-3)!!(2t-1)!!}{t!(n/2-1-t)!} \frac{1}{(\gamma + \gamma')^{n/2-t-1/2} (\gamma - \gamma')^{t+1/2}} \end{aligned} \quad (B.6)$$

where the leading integrations are performed in a numerical way. This expression is general and is then valid for any atom H; for atoms C, X or Y, the corresponding average value is written

$$\begin{aligned} \langle r_{1i,2k}^{-n} \rangle &= J_n = \frac{1}{4(n-2)(n-3)} \frac{1}{R_{12} r_k r_i} \{ (R_{12} + r_k + r_i)^{3-n} \\ &- (R_{12} - r_k + r_i)^{3-n} - (R_{12} + r_k - r_i)^{3-n} + (R_{12} - r_k - r_i)^{3-n} \} \end{aligned} \quad (B.7)$$

When the second partner is an atom, I_n and J_n become

$$\begin{aligned} I_n &= \frac{1}{2^{n/2}} \int_0^\pi \sin \Theta_1 d\Theta_1 \sum_{t=0}^{n/2-1} \frac{(n-2t-3)!!(2t-1)!!}{t!(n/2-1-t)!} \frac{1}{(\gamma + \gamma')^{n/2-t-1/2}} \\ &\times \frac{1}{(\gamma - \gamma')^{t+1/2}} \end{aligned} \quad (B.6')$$

$$J_n = \frac{1}{2(2-n)R_{12} r_i} ((R_{12} + r_i)^{2-n} - (R_{12} - r_i)^{2-n}) \quad (B.7')$$

REFERENCES

- 1 (a) Abouaf-Marguin, M. E. Jacox and D. E. Milligan, J. Mol. Spectrosc., 67 (1977) 34.
(b) L. Fredin and B. Nelander, Chem. Phys., 60 (1981) 181.
(c) C. Girardet, L. Abouaf-Marguin, B. Gauthier-Roy and D. Maillard, Chem. Phys. II (in press).
- 2 (a) B. Gauthier-Roy, C. Alamichel, A. Lecuyer and L. Abouaf-Marguin, J. Mol. Spectrosc., 88 (1981) 72.
(b) L. H. Jones and B. I. Swanson, J. Chem. Phys., 76 (1982) 1634; 77 (1982) 6338.
(c) V. A. Apkarian and E. Weitz, J. Chem. Phys., 76 (1982) 5796.
- 3 L. Abouaf-Marguin, H. Dubost and F. Legay, Chem. Phys. Lett., 22 (1973) 603.
- 4 (a) L. Abouaf-Marguin and B. Gauthier-Roy, Chem. Phys., 51 (1980) 213.
(b) W. Janiesch, V. A. Apkarian and E. Weitz, Chem. Phys. Lett., 85 (1982) 505.
(c) L. Young and C. B. Moore, J. Chem. Phys., 76 (1982) 5869.
- 5 T. Oka, J. Chem. Phys., 48 (1968) 4919.
- 6 W. A. Wensink, Ph.D. Thesis, Utrecht, 1979; W. A. Wensink and H. A. Dijkerman, J. Phys. B, 10 (1977) 663.

- 7 J. S. Murphy and J. E. Boggs, *J. Chem. Phys.*, 50 (1969) 3320.
- 8 D. B. M. Klaassen, J. M. H. Reijnders, J. J. ter Meulen and A. Dymanus, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 3019.
- 9 O. S. Brinbek and A. Anderson, *Chem. Phys. Lett.*, 15 (1972) 421.
- 10 C. W. Brown and E. R. Lippincott, *J. Chem. Phys.*, 52 (1970) 786; T. H. Chao and D. F. Eggers, Jr. *J. Chem. Phys.*, 66 (1977) 970.
- 11 R. Righini and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.*, 68 (1978) 5553; M. L. Klein, J. R. McDonald and R. Righini, *J. Chem. Phys.*, 71 (1979) 3673.
- 12 T. Oka, *J. Chem. Phys.*, 49 (1968) 3135.
- 13 J. Bonamy and D. Robert, *J.Q.S.R.T.* 15 (1975) 855.
- 14 R. L. DeLeon and J. S. Muenter, *J. Chem. Phys.*, 75 (1981) 1113.
- 15 J. M. Steed, L. S. Bernstein, T. A. Dixon, K. C. Janda and W. Klemperer, *J. Chem. Phys.*, 71 (1979) 4189.
- 16 C. Girardet, L. Abouaf-Marguin, B. Gauthier-Roy and D. Maillard, *Chem. Phys.*, I (in press).
- 17 L. Fredin, B. Nelander and G. Ribbegard, *Chem. Phys.*, 12 (1976) 153.
- 18 A. D. Buckingham, *Intermolecular Interactions: From Diatomics to Biopolymers*, Wiley, New York, 1978, and references therein.
- 19 S. Kielich and R. Zawodny, *Chem. Phys. Lett.*, 12 (1971) 20 and references therein.
- 20 J. Cipriani and B. Silvi, *Mol. Phys.*, 45 (1982) 259.
- 21 M. E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*, Wiley, New York, 1967.
- 22 G. Maitland, M. Rigby, E. B. Smith and W. A. Wakeham, *Intermolecular Forces*, Clarendon Press, Oxford, 1981.
- 23 A. I. Kitalgorodsky, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York, 1973.
- 24 P. Claverie *Intermolecular Interactions: From Diatomics in Biopolymers*, Wiley, New York, 1978.
- 25 J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York, 1964.
- 26 P. A. Flinn and A. A. Maradudin, *Ann. Phys.*, 18 (1962) 81.
- 27 W. A. Flygare, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 2263.

C I N Q U I E M E C H A P I T R E

*"Profil infrarouge de la molécule d'ammoniac
piégée en matrice d'argon"*

1. Position du problème

Dans le but d'interpréter les spectres infrarouge proche et lointain de la molécule d'ammoniac piégée dans une matrice d'argon, nous avons à construire dans une première étape le spectre barre (fréquence et intensité des raies d'absorption), puis à calculer les déplacements et largeurs de ces raies nécessaires à la reconstitution du profil spectral.

Les spectres expérimentaux obtenus pour NH_3 en matrice d'argon sont de deux types.

Dans une étude par spectroscopie infrarouge lointain d'échantillons NH_3/Ar de concentration $A/M = 1/780$, à une température de 13K et avec une résolution de 1.1 cm^{-1} , Cugley et coll. (CUG. 1972, 1973) observent un spectre constitué de deux massifs larges et dissymétriques s'étendant dans les domaines $[15, 30 \text{ cm}^{-1}]$ et $[32, 40 \text{ cm}^{-1}]$.

En spectroscopie infrarouge proche, Abouaf-Marguin et coll. (ABO. 1973, 1977) étudient le système NH_3/Ar pour des échantillons de concentration $A/M = 1/1000$ à une température de 8K avec une résolution de 0.5 cm^{-1} . Le spectre obtenu est constitué comme suit :

- une structure intense et dissymétrique de largeur 1.1 cm^{-1} attribuée à la raie $R(0)$,
- deux structures $Q(1)$ dissymétriques de largeur 1.1 cm^{-1} avec une séparation qui correspond à l'éclatement d'inversion des niveaux $v = 0$ et $v = 1$ ($\Delta v \approx 24 \text{ cm}^{-1}$),
- des massifs haute fréquence attribués aux branches $R(1_0)$ et $R(1_1)$ et éclatés en plusieurs satellites caractéristiques de l'inversion et de l'orientation de la molécule.

2. Méthode d'approche du problème

Dans l'hypothèse de la matrice rigide, nous avons vu au chapitre 3 que l'Hamiltonien du système molécule-matrice s'écrit comme la somme de l'Hamiltonien du système optique, de l'Hamiltonien du bain et du couplage (eq. (26)). L'approximation de Born-Oppenheimer est utilisée pour séparer les modes rapides de vibration (transitions de vibration-inversion) et les modes lents (orientation moléculaire et vibrations de réseau). En conséquence, nous avons à résoudre la partie entre crochets de l'Hamiltonien total de l'équation (55) du chapitre 3 pour chaque niveau $n\alpha$ de vibration-inversion :

$$H = H_S + H_R^{n\alpha} + H_T^{n\alpha} + H_{RT}^{n\alpha}(\vec{\Omega}_0, \vec{u})$$

3. Etude des surfaces de potentiel

a. Molécule rigide

Lorsque la molécule ne se déforme pas, c'est-à-dire n'effectue pas de transitions de vibration-inversion, la partie orientationnelle de l'énergie potentielle d'interaction peut être développée sur la base des matrices de rotation $D_{pq}^{\ell}(\vec{\Omega}_0)$. Si de plus, en première approximation, le centre de masse de l'ammoniac est supposé fixé au centre du site, le développement ci-dessus obéit aux propriétés de symétrie du groupe O_h . Les valeurs numériques des coefficients du développement sont alors ajustées numériquement par méthode de moindre carré, ce qui évite comme nous l'avons déjà signalé au chapitre 4, les erreurs de convergence. Ainsi les matrices de rotation $D_{pq}^{\ell}(\vec{\Omega}_0)$ ($\ell = 0, 4, 6, 8$; $p = 0, \pm 4$; $q = 0, \pm 3, \pm 6$) ont été retenues car il apparaît que les termes $\ell > 8$ ne contribuent plus de façon significative.

Les surfaces de potentiel $V(\theta_0, \phi_0)$ et $V(\theta_0, x_0)$ obtenues sont plates et relativement peu tourmentées puisque la différence entre les maxima et les

minima n'excède pas 100 cm^{-1} . La molécule d'ammoniac effectue donc un mouvement d'orientation peu perturbé. Lorsque la molécule n'est plus localisée au centre du site, un développement analytique du potentiel est effectué pour les ordres les plus bas sur les matrices $D_{pq}^{\ell} (\ell = 1, 2)$.

b. Molécule non rigide

L'énergie potentielle ressentie par l'ammoniac lorsqu'elle se déforme est la somme d'une contribution interne caractéristique du puits de potentiel attaché au mouvement de vibration-inversion de la molécule isolée et d'une contribution externe provenant de l'effet de la matrice sur la molécule piégée (cf. eq. (38) du chapitre 3). Cette adjonction de la contribution externe entraîne une modification des paramètres internes A_g , k_g et a_g , lesquels peuvent être remplacés par A , k et a .

On observe ainsi une augmentation de la barrière à l'inversion de 175 cm^{-1} qui va retentir sur le schéma des niveaux.

4. Etude des différents mouvements

a. Vibration-Inversion

Après avoir remplacé dans l'équation (37) du chapitre 3, les coefficients A_g , k_g et a_g par les nouveaux A , k et a , nous avons calculé de façon numérique (cf. Appendice A) les valeurs et vecteurs propres attachés à l'Hamiltonien de vibration-inversion. Nous avons obtenu un éclatement du doublet d'inversion d'environ 26 cm^{-1} au lieu de 36 cm^{-1} en phase gazeuse.

b. Rotation

Nous avons aussi calculé les valeurs et vecteurs propres de l'Hamiltonien d'orientation dans un état de vibration-inversion donné par l'équation (44) du chapitre 3. Le détail des calculs est effectué dans l'appendice B

de ce mémoire. Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- Un schéma des niveaux voisin de celui de la rotation libre.
- Une levée de dégénérescence due au nombre quantique magnétique m . Par exemple lorsque $j = 1$ et $k = 0$, les niveaux $m = \pm 1$ et $m = 0$ sont séparés de $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$. La levée de dégénérescence due au nombre quantique k reste négligeable et on peut donc considérer ce dernier comme un bon nombre quantique.
- Pour l'espèce $A(k = 0)$, du fait du spin nucléaire demi-entier de la molécule, un seul niveau d'inversion peut exister. Par contre pour l'espèce $E(k = \pm 1)$ tous les niveaux sont permis, ce qui donne en plus des branches R et P , les branches Q éclatées par l'inversion.

c. Vibrations de réseau

L'Hamiltonien de translation de réseau constitué de tous les atomes de la matrice et du centre de masse de la molécule NH_3 est donné par l'équation (51) du chapitre 3. La résolution de l'équation dynamique attachée à cet Hamiltonien conduit à des défauts de masse et de constante de force $\eta = 0.57$ et $f = 0.25$ et à l'apparition d'un mode local situé juste au-dessus de la fréquence de coupure ω_c (ou ω_{max}) du réseau cristallin. Il faut noter en effet que bien que le défaut de masse soit important, ce qui laisserait prévoir un mode fortement localisé, le défaut de constante de force reste petit, et il s'en suit que la fréquence du mode localisé est ramenée au voisinage de la limite de bande. C'est un phénomène exactement inverse qui se produit pour HCl piégée en matrice d'argon puisque le défaut de masse est très faible alors que le défaut de constante de force est important. La fréquence du mode local est alors rejetée à environ 96.5 cm^{-1} .

5. Résultats spectroscopiques

a. Spectres barres

i) Dans la région infrarouge proche (NIR):

La branche R(0) est composée de deux raies attachées aux transitions $|0 - 000\rangle \rightarrow |1 + 1 m 0\rangle$ ($m = 0, \pm 1$), et situées à 0.62 cm^{-1} l'une de l'autre à cause de la levée de dégénérescence en m. La plus intense de ces deux raies correspond à $m = \pm 1$.

- La branche Q ($|0 \pm 1 m 1\rangle \rightarrow |1 \mp 1 m' 1\rangle$) est dédoublée, par inversion, en deux branches séparées de 27.7 cm^{-1} ; chacune étant constituée de trois raies caractéristiques de la dégénérescence en m et étalées sur 0.8 cm^{-1} .
- Les branches R ($1^\pm$) ($|0 \pm 1 m k\rangle \rightarrow |1 \mp 2 m' k\rangle$, $k = 0, 1$) forment plusieurs massifs dans la région des hautes fréquences.

ii) Dans l'infrarouge lointain (FIR):

- La branche R(0) ($|0 - 0 0 0\rangle \rightarrow |0 + 1 m 0\rangle$) est constituée de deux raies à 19.36 et 20.31 cm^{-1} . La plus intense est la transition haute fréquence ($m = \pm 1$).
- La branche R(1) est constituée de plusieurs raies s'étendant entre 28 et 50 cm^{-1} .

En comparant les spectres barres ainsi construits aux spectres expérimentaux nous pouvons conclure au bon positionnement des raies. Cela signifie que nous avons à ce stade une base de vibration-inversion-orientation tout à fait convenable pour étudier l'irréversibilité temporelle (largeurs).

b. Profil spectral

Le profil infrarouge est obtenu par introduction des déplacements supplémentaires des raies du spectre barre et des largeurs, dus au couplage orientation-vibration de réseau.

- Les déplacements additionnels sont dus aux collisions à la fois élastiques et inélastiques entre l'orientation de la molécule et un ou deux phonons du réseau, y compris les phonons locaux.

Les processus de 1^{er} ordre à deux phonons sont les premiers à donner une contribution au déplacement, comprise pour toutes les raies entre 0.4 cm^{-1} et $1. \text{ cm}^{-1}$. La dépendance en température est incluse dans le terme $\coth(\hbar\omega/2kT)$. Les processus de 2^{ème} ordre à un et deux phonons donnent la majeure partie du déplacement avec une dépendance de l'ordre de 20% en température pour les processus inélastiques et une quasi indépendance en température pour les processus élastiques. Les déplacements sont de l'ordre de 1 à 2 cm^{-1} pour les processus mettant en jeu des phonons résonnants mais ils peuvent varier entre 0.1 et 3 cm^{-1} pour les processus liés aux phonons locaux. Les couplages entre phonons locaux et résonnants restent en général très faibles puisque leur effet sur les déplacements est de l'ordre de 0.02 cm^{-1} . A titre d'exemple, on a calculé un déplacement des composantes de la raie R(0) de -0.60 et -2.06 cm^{-1} et des branches Q d'environ 1.12 cm^{-1} .

- Les largeurs sont calculées dans l'approximation d'impact pour les mêmes processus collisionnels. Il n'y a pas, bien sûr, de processus de 1^{er} ordre. Les processus collisionnels à un et deux phonons résonnants sont les plus importants dans les largeurs. Les processus élastiques engendrent une largeur beaucoup plus faible que leurs homologues inélastiques, à basse température. Mais, du fait de leur forte dépendance en température, ils deviennent comparables aux proces-

sus inélastiques à des températures de l'ordre de 20 à 40K. A titre d'exemple la largeur de la composante la plus intense de la raie $R(0)$ est 0.72 cm^{-1} (l'autre composante ayant une largeur plus importante 0.90 cm^{-1}) et la largeur des branches Q est de l'ordre de 1.1 cm^{-1} , pour une température de l'ordre de 10K.

La dépendance en température, étudiée pour la branche $R(0)$ montre qu'à 10K cette branche est donc constituée d'une raie avec satellite basse fréquence de largeur à mi-hauteur voisine de 0.80 cm^{-1} , alors qu'à 40K une seule raie asymétrique est visible avec une largeur à mi-hauteur de 2.45 cm^{-1} .

Hors de l'approximation d'impact, peu de modifications sont à signaler.

Les résultats concernant le positionnement en fréquence des raies et leur profil sont en très bon accord avec l'expérience, de même en ce qui concerne la dépendance en température des largeurs de raies analysées en haute résolution.

Infrared profile of NH_3 trapped in argon matrix

C. Girardet and A. Lakhili

Laboratoire de Physique Moléculaire,^{a)} Université de Besançon, La Bouloie, 25030, Besançon Cedex, France

(Received 31 May 1985; accepted 18 June 1985)

A detailed theoretical analysis of the spectral profile of the ν_2 infrared band of NH_3 trapped in an argon crystal is performed. The coupled external (rotation + lattice and molecule center of mass translation) and internal (vibration + inversion) motions of the doped crystal are studied after decomposing the total Hamiltonian into renormalized parts connected to pseudooptical states and to pseudobath states. The calculation of the optical states (vibration-inversion-rotation or inversion-rotation states) allows the far infrared and far infrared spectra to be built and fairly well compared to experimental data. This model can quantitatively explain the narrowing of the ν_2 inversion doublet, the splitting of the more intense $R(0)$ branch into two peaks and the high frequency structures connected to the splittings of the $R(1)$ branch by both the inversion and the hindered rotation processes. The infrared profile is then determined by using a conventional cumulant expansion method. The calculated linewidths and additional lineshifts are in close agreement with recent high resolution experimental spectra.

I. INTRODUCTION

The spectroscopic properties of NH_3 (ND_3) trapped in monatomic and quadrupolar matrices have been studied for a long time using traditional methods.¹⁻⁴ In rare gas matrices, the rotational motion of the symmetric top appears to be slightly hindered and the inversion splitting of the ν_2 vibrational mode is decreased by about 30% with respect to the gas phase value.

High resolution infrared spectroscopy experiments⁵ show that many details concerning the frequencies and the asymmetric profile of the vibration-inversion-rotation spectrum cannot be obviously explained on the basis of a free rotation of the molecule. Moreover the enhancement of the inversion barrier is not quantitatively interpreted up to date. Lastly, population relaxation processes and more specially the behavior of the relaxation time of the ν_2 mode according to the matrix species remain unexplained; the transfer of the vibrational energy to the tumbling and spinning rotations and/or to the local translational mode, and the role of the inversion in this transfer are presently unresolved problems.

In contrast, many theoretical works have been devoted to the interpretation of the vibration-rotation-translation dynamics of a diatomic molecule trapped in rare gas crystals.⁶⁻¹³ More refined methods have been developed to take into account, in a pertinent way, the coupling between the molecular rotation and bath phonons.¹⁰⁻¹³ We will attempt here to interpret the absorption profile of argon trapped NH_3 and follow the scheme proposed by Kono and Lin for diatomic molecules.¹³ For this purpose, we will consider that the vibration motion is decoupled from the external dynamics (molecular rotation and translation, and crystal vibrations).

Section II is devoted to the separation of the total Hamiltonian of a rare gas crystal doped by a NH_3 molecule in a vibration-inversion part and a rotation-phonon part. This latter Hamiltonian parametrically depends on the vibration-inversion state through the adiabatic approximation. The

calculated vibration-inversion-orientation-phonon states have been renormalized so as to consider the coupling between the optical states (vibration-inversion-orientation) and the phonon bath as a small perturbation. A schematic decomposition of the Hamiltonian is given in Fig. 1. The far and near infrared spectra are then calculated on the basis of the time dependent perturbation theory up to the second order with respect to this coupling.

In Sec. III we apply this scheme to NH_3 trapped in argon. A semi-empirical pairwise intermolecular potential between NH_3 and Ar is used for its simplicity and its analytically tractable form but *a priori* numerical potentials could also be adapted to the method. The vibration-inversion states are calculated using a numerical procedure to integrate the Schrödinger equation in a monodimensional space. Then, the orientational dynamics is solved by diagonalizing the secular equation. Due to the intermolecular potential, the free rotation quantum numbers are not "good" quantum numbers and large sparse matrices need to be diagonalized. A block partitioning technique is adopted to reduce the computational time. The influence of the phonon-optical system coupling is then discussed. The increasing complexity expected, the determination of this coupling is not more difficult than for a diatomic molecule. The method due to Maradudin¹⁴ and Manneim and colleagues¹⁵ has been recently applied to the trapping of HCl in a rare gas matrix by Kono and Lin¹³; we will extend their results to a symmetric top and determine the perturbed modes of the crystal including the motion of the NH_3 center-of-mass (c.m.).

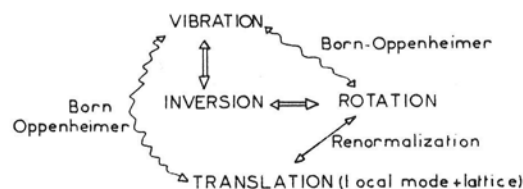


FIG. 1. Schematic representation of the separation of the total Hamiltonian.

^{a)} Associated with the Centre National de la Recherche Scientifique.

We give the results for the far and near infrared spectra of NH₃ trapped in argon in Sec. IV. The calculated spectra are finally compared to the corresponding experimental absorption profiles.

II. THEORY

A. Separation of the Hamiltonian

We consider a system consisting of a symmetric top (NH₃) trapped in a rare gas crystal. The total Hamiltonian can be written as

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{S_2} + \mathcal{T}_R + T_T + H_L + \mathcal{V}^E, \quad (1)$$

where $\mathcal{H}_{S_2}$ is the vibration-inversion Hamiltonian connected to the nondegenerate symmetric normal mode with frequency ν_2 of the NH₃ molecule; $\mathcal{T}_R$ and T_T represent the rotational and translational kinetic operators of the free molecule, H_L is the lattice Hamiltonian without including the site occupied by the molecule and $\mathcal{V}^E$ is the interaction potential between NH₃ and the matrix. $\mathcal{H}_{S_2}$ is written as¹⁶

$$\mathcal{H}_{S_2} = \frac{\hbar^2}{2\mu} P_{S_2}^2 + \frac{1}{2} k S_2^2 + A (e^{-aS_2^2} - 1), \quad (2)$$

where μ is the NH₃ reduced mass and k , A , and a are empirically determined parameters connected to the vibration-inversion motion of the molecule in the gas phase. S_2 labels the reduced monodimensional normal coordinate for the deformed molecule. In Eq. (1) only T_T and H_L do not explicitly depend on S_2 . The other operators of Eq. (1) can then be expanded as a Taylor series truncated at the second order in terms of S_2 and $\mathcal{H}$ becomes

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{S_2}^{\text{eff}} + T_R + T_T + H_L + V^E(\Omega, \mathbf{R}), \quad (3)$$

where T_R and V^E are the above operators $\mathcal{T}_R$ and $\mathcal{V}^E$, calculated for the rigid molecule ($S_2 = S_2^e$) configuration, and $\mathcal{H}_{S_2}^{\text{eff}}$ now labels an effective vibration-inversion operator:

$$\mathcal{H}_{S_2}^{\text{eff}} = \mathcal{H}_{S_2} + \nabla_{S_2} (\mathcal{T}_R + \mathcal{V}^E) S_2 + \frac{1}{2} \nabla_{S_2}^2 \nabla_{S_2} (\mathcal{T}_R + \mathcal{V}^E) S_2^2 \quad (4)$$

with the gradient expressions calculated at the equilibrium S_2^e . These expressions (like V^E) depend on the external degrees of freedom Ω and $\mathbf{R}$ defining the instantaneous rotation of the molecule and the instantaneous relative position of the molecule and of each matrix atom, respectively. These variables are defined with respect to a crystal fixed frame.

Since $\mathcal{H}_{S_2}$ and $\mathcal{H}_{S_2}^{\text{eff}}$ can only be solved by using a numerical procedure, we must introduce in Eq. (4) terms which do not depend on the external variables, for instance by defining average quantities

$$\langle \mathcal{V}_i \rangle = \langle \nabla_{S_2}^i (\mathcal{T}_R + \mathcal{V}^E) \rangle, \quad (i = 1, 2), \quad (5)$$

where the average will be given later on and introducing the leading external variable dependent terms:

$$\Delta \mathcal{V}_i(\mathbf{R}, \Omega) = \mathcal{V}_i(\mathbf{R}, \Omega) - \langle \mathcal{V}_i \rangle \quad (6)$$

as perturbative operators with respect to $\mathcal{H}_{S_2} = \mathcal{H}_{S_2} + \sum_{i=1}^2 \langle \mathcal{V}_i \rangle S_2^i$ which thus appears as a re-normalized Hamiltonian.

Let $\tilde{\epsilon}_{n\alpha}$ and $|n\alpha\rangle$ be the vibration-inversion eigensolutions connected to $\mathcal{H}_{S_2}$ and obtained from numerical calcu-

lations (n for the vibrational quantum number and α for the inversion parity number) the perturbation $\mathcal{H}_{S_2}^{\text{eff}} - \mathcal{H}_{S_2}$ is calculated up to the second order expansion. Note that the contamination of the vibration-inversion states requires to apply the non-degenerate perturbation theory when the vibrational quantum numbers n and n' are different, and the quasidegenerate theory for a contamination inside a given n . We can thus write the perturbed energy connected to a given vibration-inversion level $|n\alpha\rangle$ as

$$\epsilon_{n\alpha} = \tilde{\epsilon}_{n\alpha} + \epsilon'_{n\alpha} \quad (7)$$

with

$$\epsilon'_{n\alpha} \sim \frac{1}{2} \Delta \mathcal{V}_2 (S_2^2)_{n\alpha} + \Delta \mathcal{V}_1^2 \sum_{n' \neq n, \alpha'} \frac{|(S_2)_{n'\alpha' n\alpha}|^2}{\tilde{\epsilon}_{n\alpha} - \tilde{\epsilon}_{n'\alpha'}} + \frac{1}{2} \delta_n - \frac{\alpha}{2} [\delta_n^2 + 4 \Delta \mathcal{V}_1^2 |(S_2)_{n\alpha\alpha'}|^2]^{1/2}, \quad (7')$$

where $(S_2)_{n'\alpha' n\alpha}$ is the vibration-inversion matrix element and δ_n corresponds to the inversion splitting of a given vibrational state n for the trapped molecule

$$\delta_n \sim \tilde{\epsilon}_{n\alpha} - \tilde{\epsilon}_{n\alpha'}. \quad (8)$$

In the adiabatic approximation, the total Hamiltonian describing the external ($\mathbf{R}$, Ω) motions of the molecule and the matrix in the vibration-inversion state $|n\alpha\rangle$ is written as

$$H_{n\alpha} = T_R + T_T + H_L + V^E(\Omega, \mathbf{R}) + \epsilon'_{n\alpha}(\Omega, \mathbf{R}), \quad (9)$$

where $\epsilon'_{n\alpha}$ [Eq. (7')] appears now as an additional potential term. This external Hamiltonian can be in turn separated into three parts: a rotational part $H_R^{n\alpha}$ determined for the equilibrium position of the molecule and the matrix, including the distortion around the inclusion site, a translational part $H_T^{n\alpha}$ describing the coupled motions of the molecular c.m. and the lattice vibrations, for an averaged orientation of the molecule, and a coupling Hamiltonian $H_{RT}^{n\alpha}$ between the molecular rotation and the lattice vibrations. Note that each Hamiltonian $H_R^{n\alpha}$, $H_T^{n\alpha}$, and $H_{RT}^{n\alpha}$ depends, through $\epsilon'_{n\alpha}$, on the vibration-inversion state $|n\alpha\rangle$. They are given as

$$H_R^{n\alpha} = T_R + V^E(\Omega) + \epsilon'_{n\alpha}(\Omega), \quad (10)$$

$$H_T^{n\alpha} = T_T + H_L + \nabla \langle V^E + \epsilon'_{n\alpha} \rangle \mathbf{u} + \frac{1}{2} \nabla \nabla \langle V^E + \epsilon'_{n\alpha} \rangle \cdot \mathbf{u} \cdot \mathbf{u} + \dots, \quad (10')$$

$$H_{RT}^{n\alpha} = \nabla [\Delta (V^E + \epsilon'_{n\alpha})] \cdot \mathbf{u} + \frac{1}{2} \nabla \nabla [\Delta (V^E + \epsilon'_{n\alpha})] \cdot \mathbf{u} \cdot \mathbf{u} + \dots, \quad (10'')$$

with

$$\Delta [V^E(\Omega) + \epsilon'_{n\alpha}(\Omega)] = V^E(\Omega) + \epsilon'_{n\alpha}(\Omega) - \langle V^E \rangle - \langle \epsilon'_{n\alpha} \rangle. \quad (10''')$$

In Eqs. (10), V^E , $\epsilon'_{n\alpha}$, and their gradient expressions are calculated for the distorted equilibrium positions $\mathbf{R}^e$ of the molecular c.m. and of the matrix atoms. Moreover the brackets mean that V and $\epsilon'_{n\alpha}$ have been averaged over the orientation motions of NH₃ and $\mathbf{u} = \mathbf{r} - \mathbf{R}$ labels the instantaneous relative displacement of each matrix atoms and of the molecular c.m. The Taylor expansion with respect to $\mathbf{u}$ has been truncated at order 2 because H_L will be itself considered in the harmonic lattice approximation.

Within the above scheme, the state of the doped crystal $|n\alpha j m k \lambda\rangle$ (jmk label orientational quantum numbers connected to the symmetric top and λ the phonon state including the motion of the molecular c.m.) can be expressed as:

$$|n\alpha j m k \lambda\rangle \simeq |n\alpha\rangle \otimes |j m k\rangle_{n\alpha} \otimes |\lambda\rangle_{n\alpha} \equiv |v_{n\alpha}\rangle \otimes |\lambda\rangle_{n\alpha}, \quad (11)$$

where the indices n and α mean that the orientational and translational states depend on the vibrational-inversion state of NH₃. These states are good doorway states when the average in Eqs. (5) and (10) is conveniently chosen. This choice is connected to the knowledge of the interaction potential between the trapped molecule and the host crystal (cf. Sec. III).

B. The absorption coefficient

The infrared absorption coefficient is generally expressed as¹⁷:

$$I(\omega) = \frac{4\pi\omega n}{3hc} \sum_{i,f} \text{Re} \int_0^\infty dt e^{-i(\omega - \omega_{if})t} (f'' i'' | \hat{\mu} | f i) (f' | \mu | i') \rho_{f'f''} \times \langle (i'' | \Delta \rho | f'') (f i | \hat{U} | f' i') (f' i' | \hat{U}(t) | f' i') \rangle, \quad (12)$$

where μ is the permanent dipole moment of NH₃ colinear to the C₃ axis, $\hat{\mu}$ the corresponding superoperator, and $\hat{U}(t)$ labels the time evolution superoperator acting in the Liouville space with kets $|if\rangle$. n is the number of NH₃ molecules per volume unit of the crystal. $|i\rangle$ and $|f\rangle$ are initial and final usual kets for the total system (optical system + bath) [cf. Eq. (11)]. In Eq. (12), $\Delta\rho$ and Δu characterize the initial statistical coupling between the system and the bath and the nondiagonal part of the time evolution superoperator. The average $\langle \rangle$ is taken over all initial configurations and evolutions of the total system.

Since the calculations of the total infrared profile cannot be performed in a general way, we may anticipate the results and consider the calculated bar spectrum for NH₃ in argon matrix (cf. Sec. IV). Two cases must obviously be considered: for the Q branches, there remain a quasidegeneracy with respect to the magnetic quantum numbers and for the R branches, the lines with different m do not sensitively overlap. We will develop here the second case where the level degeneracy is totally removed and refer to Appendix A for an application to the first case.

The infrared absorption coefficient can then be simplified and written at the second order time dependent perturbation theory as

$$I^0(\omega) \simeq \frac{4\pi\omega n}{3hc} \sum_{i,f} [\rho'_{v_i} - \rho'_{v_f}] |v_i | \mu | v_f |^2 \times \text{Re} \int_0^\infty dt e^{-i(\omega - \omega_{v_f v_i})t} \delta_{k_i k_f} e^{i\hbar^{-1} \Delta_{v_f v_i}^{(1)} t} e^{-\hbar^{-2}} \times [\Delta_{v_f v_i}^{(2)}(t) + \Delta_{v_i}^{(2)}(t) + \Delta_{v_f}^{(2)}(t)]. \quad (13)$$

The cumulant expansion has been applied to the average evolution operator.¹⁷ ρ' labels the effective density matrix connected to the optical system. The initial coupling with the bath can be approximately taken into account by writing $\rho' (H'_{RT})$ in terms of the density matrix calculated from

the initial chaos hypothesis. The calculation of ρ' is made in Appendix B by using Eq. (10'') and anticipating the analytical form of the coupling Hamiltonian for the NH₃/Ar matrix system.

In Eq. (13), $\Delta^{(1)}$ and $\Delta^{(2)}$ label the first and second order contributions of the time evolution operator to the absorption profile. They are connected to the line shift [$\Delta^{(1)}$ and $\text{Im}(\Delta^{(2)})$] and broadening [$\text{Re}(\Delta^{(2)})$]. When the separation of the contributions due to the inelastic [$\Delta_{v_f}^{(2)}$ and $\Delta_{v_i}^{(2)}$] and elastic [$\Delta_{v_f v_i}^{(2)}$] collisional processes is made, one can then write:

$$\Delta_{v_f v_i}^{(1)} = \langle v_f | \langle H'_{RT} \rangle | v_f \rangle - \langle v_i | \langle H'_{RT} \rangle | v_i \rangle, \quad (14)$$

$$\Delta_{v_f}^{(2)} = \sum_{v_f' \neq v_f} \int_0^t d\tau (t - \tau) \langle v_f | \langle H'_{RT}(\tau) | v_f' \rangle \times \langle v_f' | H'_{RT}(0) | v_f \rangle e^{-i\omega_{v_f' v_f} \tau}, \quad (15')$$

$$\Delta_{v_i}^{(2)} = \sum_{v_i' \neq v_i} \int_0^t d\tau (t - \tau) \langle v_i | \langle H'_{RT}(0) | v_i' \rangle \times \langle v_i' | H'_{RT}(\tau) | v_i \rangle e^{+i\omega_{v_i' v_i} \tau}, \quad (15'')$$

$$\Delta_{v_f v_i}^{(2)} = \int_0^t d\tau (t - \tau) [\langle v_f | \langle \Delta H'_{RT}(\tau) | v_f \rangle \langle \Delta H'_{RT}(0) | v_i \rangle + \langle v_i | \langle \Delta H'_{RT}(0) | v_i \rangle \langle \Delta H'_{RT}(\tau) | v_f \rangle - \langle v_f | \langle \Delta H'_{RT}(\tau) | v_f \rangle \langle \Delta H'_{RT}(0) | v_i \rangle - \langle v_i | \langle \Delta H'_{RT}(0) | v_i \rangle \langle \Delta H'_{RT}(\tau) | v_f \rangle], \quad (15''')$$

where the average is taken over the bath coordinates and $\Delta H'_{RT}$ is defined as

$$\Delta H'_{RT} = H'_{RT} - \langle H'_{RT} \rangle. \quad (16)$$

Note that the additional correction due to the coupling between the initial correlations and the time evolution of the optical system and the bath have been neglected here (Sec. IV C 2).

A more detailed discussion of Eqs. (13)–(15) requires the knowledge of the Hamiltonian coupling H'_{RT} and of all the eigenstates of the molecule and the matrix (cf. Sec. IV). Nevertheless, one will note that Eqs. (15'), (15''), and (15''') will be calculated according to two steps. In the impact approximation, the calculation of terms $\Delta^{(2)}$ is readily obtained by replacing $\int_0^t d\tau (t - \tau) \dots$ by $\int_0^\infty d\tau \dots$ and this leads to the usual Lorentzian profile.¹⁷ The inclusion of the finite duration of the collisional processes in the calculation requires the determination of the coupling Hamiltonian correlation time t_c which is approximately defined by¹⁷:

$$t_c \sim \left(\langle (H'_{RT})^2 \rangle / \left\langle \left(\frac{dH'_{RT}}{dt} \right)^2 \right\rangle \right)^{1/2}$$

The central limit theorem has been applied to the random variable as usually done in dense media. The terms $\Delta^{(2)}$ can then be expressed as a function of the impact terms $\Delta_f^{(2)}$ plus a corrective term as

$$\Delta_{v_f}^{(2)}(t) = t \Delta_{v_f}^{(2)} + \sum_{v_f'} \frac{\langle (H'_{RT})^2 \rangle_{v_f v_f'}}{(w_{v_f v_f'}^2 + t_c^{-2})^2} (t_c^{-1} + i\omega_{v_f v_f'})^2 (e^{i\omega_{v_f v_f'} t} - 1), \quad (18)$$

where $\omega_{v_f v_f'}$ labels either ω_{if} , $\omega_{ff'}$, or 0 in Eqs. (15'), (15''), and (15'''), respectively.

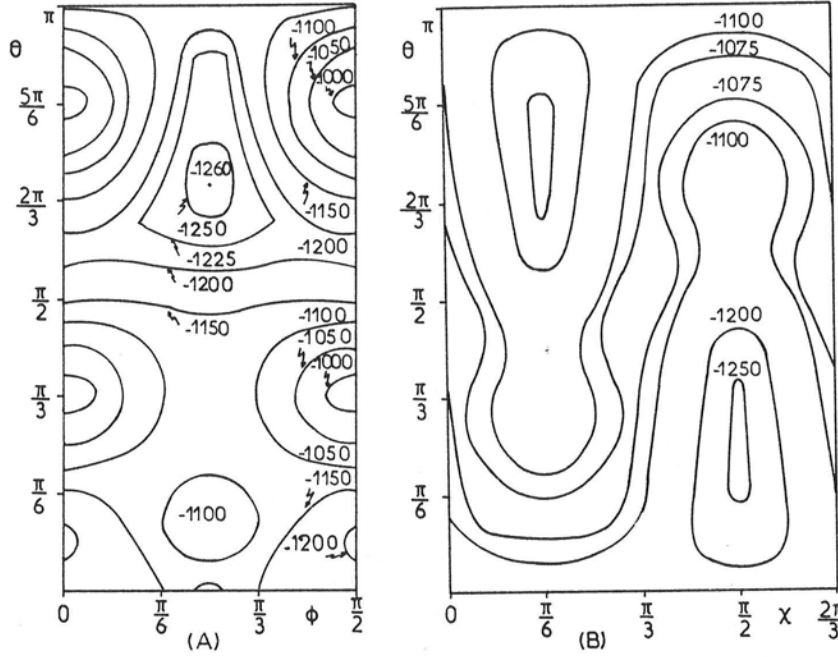


FIG. 2. Potential surfaces for NH_3/Ar . A: $V^E(\theta, \phi)$, B: $V^E(\theta, \chi)$. Energy curves in cm^{-1} .

III. APPLICATION TO NH_3 TRAPPED IN ARGON MATRIX

A. Potential Surface

The total interaction potential inside the crystal containing a NH_3 molecule is written as:

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}^I + \mathcal{V}^E + V^L, \quad (19)$$

where $\mathcal{V}^I$ is the internal potential of the isolated molecule [cf. Eq. (2)], $\mathcal{V}^E$ is the potential between NH_3 and the matrix [cf. Eq. (1)], and V^L is expressed as a sum of Ar-Ar pairwise Lennard-Jones potentials. $\mathcal{V}^E$ is built from pairwise potentials which contain a semi-empirical atom-atom contribution describing the dispersion and repulsion terms and a small induction contribution.¹⁸ $\mathcal{V}^E$ depends on the molecular orientation Ω with respect to the crystal frame, on the relative position $\mathbf{R}$ of the NH_3 c.m. and of the matrix atoms and on the internal coordinates r (NH distance) and β (angle NH, C_3 axis). This latter dependence is both intrinsic through the Lennard-Jones parameters and the molecular electric moments intervening in the induction potential and extrinsic through the atom-atom distance.⁴ We define then the reduced normal coordinate S_2 connected to the vibration-inversion motion of NH_3 in the ν_2 normal mode as

$$S_2 \sim 0.38455 + \beta^e - \beta, \quad \text{with } \frac{r - r^e}{\beta - \beta^e} \sim 0.06685, \quad (20)$$

where r^e (Å) and β^e (radian) are the equilibrium values for the internal configuration of NH_3 . Recall that the potential $\mathcal{V}^E$ becomes V^E when $r = r^e$ and $\beta = \beta^e$.

A numerical summation over all the atoms of NH_3 and of the matrix is performed to determine $\mathcal{V}^E$ which is then minimized with respect to the variables Ω , $\mathbf{R}$, and S_2 . No sensitive distortions (less than 0.01 Å) of the first matrix shell

around the inclusion site can be detected, at least for a reasonable exploration of the variables.

1. External potential surfaces

In the rigid molecule approximation ($S_2 = S_2^e$), two dimensional potential surfaces, connected to the orientation Ω (θ, ϕ, χ) and to the position τ of the c.m. of NH_3 with respect to the site center, are drawn on Figs. 2 and 3. The surface $V^E(\theta, \phi)$ is rather flat with eight equivalent minima occurring for a colinear configuration of the molecular and crystal site C_3 axes, with $\chi^e = \pi/6$ and $\tau^e = 0$. The barrier to the reorientation from one well to an equivalent one is about 60 cm^{-1} . For a given equilibrium $\phi^e = \pi/4$ and $\tau^e = 0$ the surface $V^E(\theta, \chi)$ exhibits a symmetry axis for $\chi = \pi/6$ and a symme-

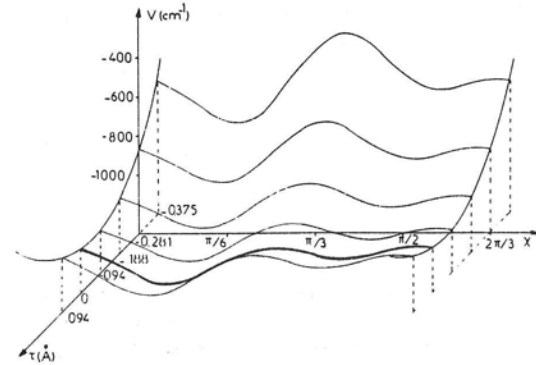


FIG. 3. Potential surface $V^E(\tau, \chi)$ for NH_3/Ar . Energy in cm^{-1} .

TABLE I. Coefficient A_{pn}^l (cm⁻¹) for NH₃/Ar.

n	l	0	4	6	8
0	0	-1097.7	-42.9	+10.3	-0.5
	4	...	+18.4	+58.0	...
	8	...	...	...	...
3	0	...	+74.3	+25.1	...
	4	...	+42.6	+49.6	...
	8	...	...	...	...
6	0	...	...	-60.5	...
	4	...	...	+32.3	...
	8	...	...	...	...

^aNote that: $A_{-p,n}^l = (-1)^l A_{pn}^l$.

try center located at $\chi = \pi/3$ and $\theta = \pi/2$. The θ and χ motions are strongly coupled since the spinning motion can only proceed when the NH₃ axis is rotated. In this case the overall orientational motion Ω is slightly hindered as experimentally deduced. Last the surface $V^E(\chi, \tau)$ exhibits an increasing hindering to the free spinning motion when the NH₃ c.m. is displaced from its equilibrium. Note also the nearly harmonic behavior of the potential with τ along the C₃ axis. Since one has to determine the orientational eigenstates of the molecule from a perturbation theory (cf. Sec. III B 2) an analytical form is required for the angle dependent potential V^E . An expansion on the basis of the rotation matrices $D(\Omega)$ is chosen here. At the site center ($\tau = \tau^e = 0$) the octahedral symmetry implies that all D matrices with rank less than four vanish (the scalar one $l = 0$ excepted). The potential is thus written as

$$V^E(\Omega) = A_{00}^0 + \sum_{lpq} A_{pq}^l(\tau=0) D_{pq}^l(\Omega), \quad (21)$$

where l even ≥ 4 , $p = 0, \pm 4, \pm 8 \dots$ is connected to angle ϕ and $q = 0, \pm 3, \pm 6 \dots$ is connected to angle χ . The coefficients A_{pn}^l have been numerically evaluated up to $l = 8$ from the potential surface data (c.f. Table I). Beyond $l = 8$, they be-

TABLE II. Vibration-inversion parameters for NH₃.

	μ (g mol ⁻¹)	r^e (Å)	β^e (rad)	k (cm ⁻¹)	A (cm ⁻¹)	a
gas	2.487	1.0156	1.18625	61526	12524	5.089
Ar matrix				61492	12699	5.180

come too small to be significant. Note that the coefficient A_{00}^4 appears greater than the experimentally² deduced value (~ 24 cm⁻¹). However, the higher terms A_{00}^6 and A_{00}^8 provide a correction to the effective value of A_{00}^4 which will result in a value equal to 33 cm⁻¹. Moreover, the coupling terms (simultaneously depending on θ , ϕ , and χ) are generally large.

2. Nonrigid molecule potential surface

When NH₃ undergoes vibration-inversion motions, the surface $\mathcal{V}^E(\theta, \phi)$ is still analyzed (Fig. 4). This surface is drawn for an intermediate internal configuration S_2 approximately connected to an angle $\beta \sim 4\pi/9$ (Fig. 4A) and for the planar configuration ($\beta = \pi/2$) (Fig. 4B). Two modifications occur with respect to Fig. 2A. The equilibrium well depth decreases by about 140 cm⁻¹ and the corresponding value of θ^e is displaced from $2\pi/3$ ($\beta = \beta^e$) to $\sim 5\pi/6$ ($\beta \sim 4\pi/9$) and to $\pi/2$ ($\beta = \pi/2$) while ϕ^e remains unchanged.

We then consider the one dimensional potential surface $\mathcal{V}^I + \mathcal{V}^E$ as a function of the variable S_2 for the equilibrium values $\Omega = \Omega^e$ and $\tau = 0$. This new surface exhibits an enhancement of the inversion barrier with respect to the gas value (barrier equal to 2074 cm⁻¹) by about 175 cm⁻¹ (80% is due to the extrinsic dependence on S_2 and 20% to the intrinsic one). The potential $\mathcal{V}^I + \mathcal{V}^E$ can be conveniently fit to the analytical form (Eq. 2) by modifying the parameters k , A , and a (cf. Table II). Note that this barrier is nearly independent on the orientation of the molecule.

B. Optical eigenstates. Hamiltonians $\hat{\mathcal{H}}_{S_2}$ and H_R^a

1. The vibrations-inversion eigenstates

The energies $\tilde{e}_{n\alpha}$ and eigenstates $|n\alpha\rangle$ connected to the renormalized Hamiltonian $\hat{\mathcal{H}}_{S_2}$ [Eqs. (2), (4), and (5)] are determined from a numerical integration of the secular equation. A W.K.B. method is first used to determine in an approximate way the vibration-inversion energy levels. The second order differential equation (2) is then numerically integrated and accurate values of the eigenelements $\tilde{e}_{n\alpha}$ and $|n\alpha\rangle$ are obtained after applying a variational method. About 20 iterative steps are required to calculate $\tilde{e}_{n\alpha}$ and $|n\alpha\rangle$ with an error less than 10^{-7} , at least for the first four vibration-inversion states. From data of Table II, the NH₃ inversion splittings equal to 0.95 cm⁻¹ ($n = 0$) and 36.75 cm⁻¹ ($n = 1$) in the gas phase become 0.61 cm⁻¹ ($n = 0$) and 25.86 cm⁻¹ ($n = 1$) in the rare gas matrix. These results are in close agreement with the experimental values of the doublet splitting equal to 36.6 cm⁻¹ (gas) and 24 cm⁻¹ (Ar matrix) and with results obtained from other computational methods.^{16,19} The corresponding values of the nonvanishing matrix elements $(S_2^t)_{n\alpha'n'}$ ($t = 1, 2, 4$) of the reduced vibration-

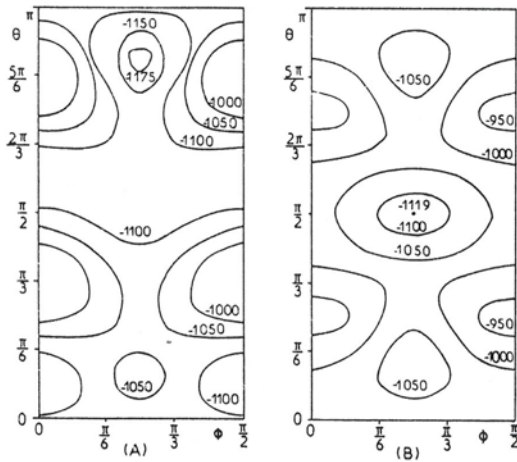


FIG. 4. Potential surfaces $\mathcal{V}(\theta, \phi)$ when NH₃ undergoes inversion in argon A: $\beta = 75^\circ$, B: $\beta = 90^\circ$.

TABLE III. Vibration-inversion matrix elements for NH₃/Ar.

$n\alpha$	$n'\alpha'$	$(S_2)_{n\alpha n'\alpha'}$	$(S_2^2)_{n\alpha n'\alpha'}$	$(S_2^4)_{n\alpha n'\alpha'}$
0 -	0 -	...	0.1431	0.0240
	0 +	0.3694	...	...
	1 +	0.0802	...	...
0 +	0 +	...	0.1428	0.0239
	1 -	0.0790	...	...
1 -	1 -	...	0.1334	0.0276
	1 +	0.3263	...	...
1 +	1 +	...	0.1231	0.0252

inversion coordinate are given in Table III. These values allow us to determine the perturbative terms $\epsilon'_{n\alpha}$ [Eq. (7')] and to evaluate the quartic vibrational anharmonicity of the ν_2 mode. Indeed, when a quartic potential $k'S_2^4$ (with $k'/k = -0.206$) is added to Eq. (2) the experimental frequencies of the gaseous NH₃ are obtained. In argon matrix, the ratio k'/k becomes close to -0.379 ; the difference is a consequence of the modification of the shape of the internal potential well due to matrix potential.

2. The rotation eigenstates

The energies $\epsilon_{jmk}^{n\alpha}$ and eigenstates $|jmk\rangle_{n\alpha}$ connected to the rotational Hamiltonian $H_R^{n\alpha}$ [Eq. (10)] are calculated by diagonalizing the secular equation. Since the vibration-inversion elements of S_2 are given in Table III, the potential contribution $\epsilon'_{n\alpha}(\Omega)$ can be expanded in a similar way as the external potential $V^E(\Omega)$ [Eq. (21)]. The coefficients $A_{pq}^{ln\alpha}$ of the expansion on the basis of the D matrices now depend on the vibration-inversion state $|n\alpha\rangle$. Due to this potential, the usual quantum numbers J, M , and K defining the rotation of a symmetric top molecule are no longer "good" numbers and one must define new quantum numbers j, m , and k . The eigenstates $|jmk\rangle_{n\alpha}$ are expressed as a linear combination of the usual free kets $|JMK\rangle$ as

$$|jmk\rangle_{n\alpha} = \sum_{JMK} \Lambda_{JMK}^{jmk, n\alpha} |JMK\rangle. \quad (22)$$

The secular equation is then given by:

$$(\epsilon_{JMK} - \epsilon_{jmk}^{n\alpha}) \Lambda_{JMK}^{jmk, n\alpha} + \sum_{l, p, q} A_{pq}^{ln\alpha} \sum_{J'=|J-l|}^{|J+l|} \left(\frac{2J+1}{2J'+1} \right)^{1/2} \times C(JjJ', Mp) C(JjJ', Kn) \Lambda_{J'M+pK+q}^{n\alpha} = 0, \quad (23)$$

where ϵ_{JMK} is the free rotation eigenenergy of an oblate symmetric top and C are Clebsch-Gordan coefficients which appear after the addition theorem on the D matrices has been used. The minimum dimension of the supermatrix of Eq. (23) has been chosen equal to 670×670 . Such a dimension enables the calculation of the first seventeen orientational levels connected to $j=0, 1$, and 2 and to the A ($k=0$) and E ($k=\pm 1$) species with an accuracy better than 10^{-4} . At low temperatures the other levels are not optically active. Note that the sparse supermatrix can be block-partitioned after rearrangement of rows and columns and one thus has to diagonalize three full matrices with ranks 220 ($k=0$) and 225 ($k=\pm 1$) for $n\alpha = 0+, 0-, 1+, 1-$, respectively.

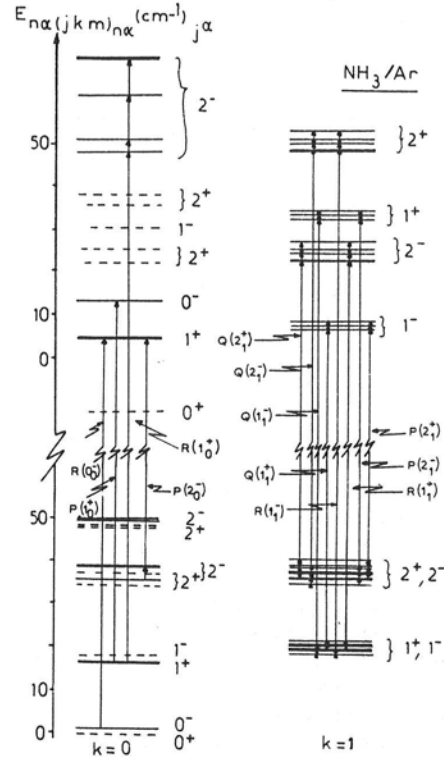


FIG. 5. Scheme of the vibration-inversion-rotation levels for NH₃/Ar. Dashed levels are not permitted for $k=0$.

The first orientational levels drawn on Fig. 5 yield the following comments:

(i) The level scheme looks like the free rotational one but with a fundamental difference for the interpretation of high-resolution data: the excited orientational levels are splitted due to the removing of the degeneracy on the magnetic quantum number.

(ii) Additional shift and splitting of the orientational energy levels occur according to the vibration-inversion level. This effect is responsible for a differential spacing between levels by about 3% the initial spacing (i.e., without introducing the vibrational dependence of the rotational motion).

C. Coupling between the optical states and the phonon bath. Hamiltonians $H_T^{n\alpha}$ and $H_{RT}^{n\alpha}$

1. Pure phonon dynamics

The Hamiltonian $H_T^{n\alpha}$ [Eq. (10')] is associated with the motions of the matrix atoms and the translational motion of the NH₃ c.m. Due to averaging, only the angular independent potential between NH₃ and the matrix appears in Eq. (10'). Strictly speaking, the first order expansion of the average potential $V^E + \epsilon'_{n\alpha}$ in terms of the translational coordinates u vanishes only when the total (internal and external) potential $\mathcal{V}$ is minimum for each vibration-inversion level

TABLE IV. Values for the calculated force constants, the cut-off frequency $\omega_{\max}$, and the localized mode frequency ω_L .

$\omega_{\max}$ (cm ⁻¹)	η	$f_{na}^{(a)}$	ω_L (cm ⁻¹)
68	0.5737	0.2548	68.5
		0.2678	68.5
		0.2678	68.5
		0.2665	68.5
		0.2656	68.5

* Calculated values of the force constant defect for the equilibrium configuration ($S_2 = S_2^*$), and for the first four vibration-inversion states $|n\alpha\rangle = |0+\rangle, |0-\rangle, |1+\rangle$, and $|1-\rangle$.

$|n\alpha\rangle$. One will assume that this condition is fulfilled when V^E is minimum and solve the dynamics of a fcc monatomic crystal with a mass defect ($\eta = 1 - M_0/M = 0.57$; M_0 and M are the NH₃ and rare gas masses) and with a force constant defect ($f^{na} = 1 - \nabla V(V^E + \epsilon'_{na})/\nabla V^L \sim 0.25$) depending on the vibration-inversion state $|n\alpha\rangle$. The classical harmonic dynamics of such a perturbed crystal has been already discussed^{14,15} for an atom or a diatomic defect trapped in a fcc Bravais crystal using the Green function method. We calculate the Green functions of the doped crystal according to the method developed in Refs. 13 and 15 and use the nomenclature of these papers.

The calculated force constants, the cut-off frequency $\omega_{\max}$, and the localized mode frequency ω_L are given in Ta-

ble IV. Note the particularity of the defect NH₃ which appears mainly as a mass defect in argon matrix. The local mode is thus a characteristic of the NH₃ c.m. vibration. Using the decomposition of the crystal modes into the irreducible representations of the O_h group ($\Gamma = A_{1g} + A_{2g} + 2E_g + 2T_{1g} + 2T_{2g} + A_{2u} + E_u + 4T_{1u} + 2T_{2u}$) this local mode will be a characteristic of the T_{1u} mode in which the NH₃ c.m. moves.

2. Rotation-lattice vibration coupling

Within the harmonic description of the lattice dynamics, the first two terms of the coupling Hamiltonian H_{RT}^{na} are considered. They characterize the coupling between one phonon or two phonons and the rotational variables, respectively. Since in Eq. (10''), V^E and ϵ'_{na} are similarly expressed as the product of a $\mathbf{R}$ dependent term and of an Ω angle dependent one, the use of spherical tensor components for the gradient operator seems more appropriate than the Cartesian ones. After some manipulations H_{RT}^{na} can be written as:

$$H_{RT}^{na} \simeq \sum_{s=1}^2 \sum_{l_i=1}^2 \sum_{p_i} X_{l_i p_i}^{na} D_{p_i, q_i}^{l_i}(\Omega), \quad (24)$$

where $X_{l_i p_i}^{na}$ are involved functions of the normal lattice modes.²⁰ For the one phonon terms $s=1$, $X_{1 p_i}^{na}$ can be readily expressed in terms of the T_{1u} normal mode coordinates which couple the NH₃ motion to the lattice vibrations, while

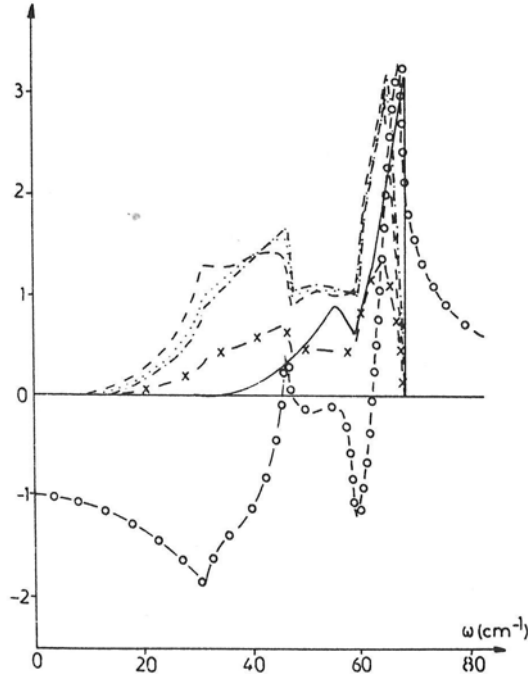


FIG. 6. Plot of the functions connected to the phonon dynamics of the Ar doped crystal. $S(\omega^2)$ (—○—) and $\omega^2 v(\omega^2)$ (---×---) are issued from Ref. 15. The other one phonon functions $f_{l,p_i}(\omega)$ are defined in Eqs. (26). Curves are normalized and weighted by a scaling factor F : $l=1$, $p=0,1$ (—; $F=30$); $l=2$, $p=0,1,2$ [---, (· · ·), and (· · · ·); $F=60$].

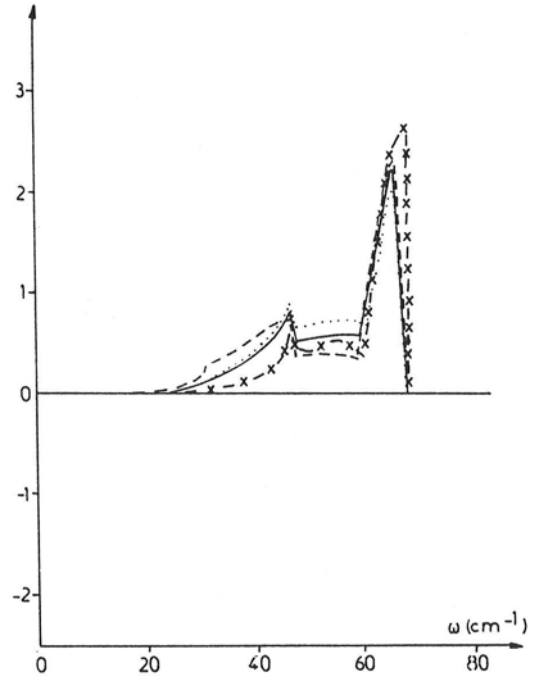


FIG. 7. Plot of the two phonon functions $f_{l_1 l_2}(\omega, -\omega)$ given in Eq. (27). Curves are normalized and scaled. $l=1, p=0,1$ [· · ·; $F=30$]; $l=2, p=0,1,2$ [---, (· · ·), and (—); $F=30$]. The average function $f_0(\omega)$ [Eq. (25)], not drawn, is identical to the function $f_{2,0}(\omega)$.

X_{2,p_1}^{na} characterizes the lattice motions (E_g and T_g normal modes) for a fixed position of the NH₃ c.m. For the two phonon processes $s = 2, X_{1,p_2}$, and X_{2,p_2} characterize coupled motions of the molecule c.m. and of the matrix atoms (A_g, E_g, T_g , and T_u modes). Note that one retains only terms with $l_s \leq 2$ in Eq. (24) therefore, the coupling between the phonons and the spinning motion of NH₃ will never appear here since $q_s = 0$.

3. Correlation functions for the lattice modes

Replacing Eq. (24) into Eqs. (14) and (15) one has to calculate the averages $\langle X_{l,p_s}^{na} \rangle$ and the time correlation functions $\langle X_{l,p_s}^{na}(t) X_{l',p_s'}^{na}(0) \rangle$. The average quantities vanish when l and s are not equal to 2, in agreement with the har-

monic approximation. It comes¹⁴

$$\langle X_{2,0_2}^{na} \rangle = \frac{\hbar}{M} K_{2,0_2}^{na} \int_0^{+\infty} d\omega \coth \frac{\beta \hbar \omega}{2} \frac{f_0(\omega^2)}{\omega^2}, \quad (25)$$

where the second derivative of the potential, calculated for the equilibrium distance $R = a$, depends on the vibration-inversion state. The temperature dependence of Eq. (25) appears only through the hyperbolic function. $f_0(\omega^2)$ is a complicated function of the normal modes of the crystal which is drawn on Fig. 6 (cf. Appendix C and the caption of Fig. 7).

Conversely, the correlation functions give nonvanishing contributions for $l = 1, 2$, and $s = 1, 2$. According to Maradudin results¹⁴ for $s = 1$ one can write:

$$\begin{aligned} \langle X_{l,p_s}^{na}(t) X_{l',p_s'}^{na}(0) \rangle \\ = \frac{\hbar}{M} K_{l,p_s}^{nan,l',p_s'} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{\omega^2} e^{-i\omega t} \frac{\text{sgn } \omega}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} f_{l,p_s}(\omega^2) \end{aligned} \quad (26)$$

TABLE V.* Potential coefficients and nonvanishing functions $f_{l,p_s}(\omega^2, \omega'^2)$ [cf. Eqs. (25)–(27)].

l, p_s	K_{l,p_s}	$f_{l,p_s}(\omega^2, \omega'^2)$	
$2, 0_2$	$\frac{3}{16} \left(\frac{d^2 A_{00}^2}{dR^2} \right)_a^{na}$	$1.80 \omega^2 \nu(\omega^2) / \Delta_3(\omega)$	Eq. (25)
$1, 0_1$	$\frac{16 M^2}{\phi^2 (1 - f^{na}) (1 - f^{n'a'})} \left[\left(\frac{dA_{00}^1}{dR} \right)_a^{na} \left(\frac{dA_{00}^1}{dR} \right)_a^{n'a'} \right]$	$\omega^6 \nu(\omega^2) / \Delta_1(\omega)$	Eq. (26)
$1, 1_1$			Ref. (13)
$2, 0_1$	$\frac{9}{8} \left(\frac{dA_{00}^2}{dR} \right)_a^{na} \left(\frac{dA_{00}^2}{dR} \right)_a^{n'a'}$	$\frac{2.68 \omega^2 \nu(\omega^2)}{\Delta_3(\omega)} \left\{ 1 + \frac{0.96 f^{na} \phi}{M \omega^2} [1 + S(\omega^2)] + 0.24 h(\omega) \right\}$	Eq. (26)
$2, 1_1$	$\frac{9}{4} \left(\frac{dA_{00}^2}{dR} \right)_a^{na} \left(\frac{dA_{00}^2}{dR} \right)_a^{n'a'}$	$0.79 \omega^2 \nu(\omega^2) / \Delta_2(\omega)$	Eq. (26)
$2, 1_2$	$\frac{9}{8} \left(\frac{dA_{00}^2}{dR} \right)_a^{na} \left(\frac{dA_{00}^2}{dR} \right)_a^{n'a'}$	$\frac{0.90 \omega^2 \nu(\omega^2)}{\Delta_4(\omega)} \left\{ 1 + \frac{0.06 f^{na} \phi}{M \omega^2} [1 + S(\omega^2)] + 0.002 h(\omega) \right\}$	Eq. (26)
$1, 2_0$	$\frac{1}{4} \left(\frac{d^2 A_{00}^1}{dR^2} \right)_a^{na} \left(\frac{d^2 A_{00}^1}{dR^2} \right)_a^{n'a'}$	$\frac{48.43 \omega^2 \nu(\omega^2) \omega'^2 \nu(\omega'^2)}{\Delta_1(\omega) \Delta_6(\omega')} \left(1 - \frac{2}{5} f^{na} \right) \left(1 - \frac{M_0 \omega'^2}{3\phi} \right)$ $\times \left\{ 1 + 0.37 \frac{\Delta_6(\omega')}{\Delta_5(\omega')} + 0.33 \frac{\Delta_6(\omega')}{\Delta_4(\omega')} + 0.05 \frac{\Delta_6(\omega')}{\Delta_3(\omega')} + 0.11 \frac{\Delta_6(\omega')}{\Delta_3(\omega')} \right\}$ $\left[1 + \frac{2}{5} h(\omega') \right]$	Eq. (27)
$1, 2_1$			
$2, 2_0$	$\frac{9}{256} \left(\frac{d^2 A_{00}^2}{dR^2} \right)_a^{na} \left(\frac{d^2 A_{00}^2}{dR^2} \right)_a^{n'a'}$	$\frac{56.22 \omega^2 \nu(\omega^2) \omega'^2 \nu(\omega'^2)}{\Delta_1(\omega) \Delta_1(\omega')} \left[\left(1 - \frac{M_0 \omega^2}{3\phi} \right) \left(1 - \frac{M_0 \omega'^2}{3\phi} \right) \right]$ $\times [1 + 0.0075(j(\omega) + j(\omega')) + 3.0 \frac{\Delta_1(\omega')}{\Delta_2(\omega')} (1 + 0.02 h(\omega'))]$ $+ 2.55 \frac{\Delta_1(\omega) \Delta_1(\omega')}{\Delta_2(\omega) \Delta_2(\omega')} (1 + 0.0004(h(\omega) + h(\omega'))]$ $+ 0.075 \frac{\Delta_1(\omega) \Delta_1(\omega')}{\Delta_3(\omega) \Delta_3(\omega')} [1 + 0.21(h(\omega) + h(\omega'))]$	Eq. (27)
$2, 2_1$	$\frac{9}{64} \left(\frac{d^2 A_{00}^2}{dR^2} \right)_a^{na} \left(\frac{d^2 A_{00}^2}{dR^2} \right)_a^{n'a'}$	$\frac{29.79 \omega^2 \nu(\omega^2) \omega'^2 \nu(\omega'^2)}{\Delta_1(\omega) \Delta_1(\omega')} \left\{ 1 + 0.70 [1 + 0.01 h(\omega')] \right\}$ $\times \frac{\Delta_1(\omega')}{\Delta_2(\omega')} + 0.73 [1 + S(\omega^2)] \left(1 - \frac{M_0 \omega'^2}{3\phi} + \frac{0.16 f^{na} \phi \Delta_1(\omega')}{M \omega'^2 \Delta_2(\omega')} \right)$ $+ 0.41 \left(\frac{M \omega'^2}{f^{na} \phi} \right)^2 \left(1 - \frac{M_0 \omega'^2}{3\phi} \right) h(\omega')$	Eq. (27)
$2, 2_2$	$\frac{9}{256} \left(\frac{d^2 A_{00}^2}{dR^2} \right)_a^{na} \left(\frac{d^2 A_{00}^2}{dR^2} \right)_a^{n'a'}$	$\frac{27.57 \omega^2 \nu(\omega^2) \omega'^2 \nu(\omega'^2)}{\Delta_1(\omega) \Delta_1(\omega')} \left[\left(1 - \frac{M_0 \omega^2}{3\phi} \right) \left(1 - \frac{M_0 \omega'^2}{3\phi} \right) \right]$ $\times [1 + 0.27 j(\omega) + 0.06 j(\omega')] + 2.02 \frac{\Delta_1(\omega')}{\Delta_2(\omega')} (1 + 0.02 h(\omega'))]$ $+ 0.11 \frac{\Delta_1(\omega) \Delta_1(\omega')}{\Delta_2(\omega) \Delta_2(\omega')} (1 + 0.003 [h(\omega) + h(\omega')])]$	Eq. (27)

* $\Delta_1(\omega) = 1 - 2S(\omega^2) \left(\frac{M}{M_0} \eta - \frac{M \omega^2}{\phi} \frac{f^{na}}{1 - f^{na}} \right) + \left(\frac{M}{M_0} \eta - \frac{M \omega^2}{\phi} \frac{f^{na}}{1 - f^{na}} \right)^2 [1 + j(\omega)]$, $\Delta_i(\omega) = 1 + 2c_i \frac{f^{na} \phi}{M \omega^2} [1 + S(\omega^2)] + c_i^2 h(\omega)$; ($i = 2, 6$); $c_2 = \frac{1}{5}$, $c_3 = \frac{1}{2}$, $c_4 = \frac{3}{50}$, $c_5 = \frac{1}{4}$, $c_6 = \frac{9}{40}$, $j(\omega) = S^2(\omega^2) - 1 + [\pi \omega^2 \nu(\omega^2)]^2$, $h(\omega) = \left(\frac{f^{na} \phi}{M \omega^2} \right)^2 [1 + S(\omega^2)]^2 + [\pi \omega^2 \nu(\omega^2)]^2$, $\phi = \nabla \nabla V^L$ is equal to $2309 \text{ cm}^{-1}/A^2$ for the Ar crystal and f^{na} and η are defined in Sec. III C 1.

and for $s = 2$, we get approximately²¹ (Appendix C):

$$\begin{aligned} \langle X_{l,p_s}^{na}(t) X_{l,p_s}^{na'}(0) \rangle - \langle X_{l,p_s}^{na} \rangle \langle X_{l,p_s}^{na'} \rangle &\sim \frac{\hbar^2}{M^2} K_{l,p_s}^{nana'} \\ &\times \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega d\omega'}{\omega^2 \omega'^2} e^{-i(\omega t \omega')t} \\ &\times \frac{\text{sgn}(\omega \omega')}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega})(1 - e^{-\beta \hbar \omega'})} f_{l,p_s}(\omega^2, \omega'^2). \end{aligned} \quad (27)$$

The coefficients depend, as in Eq. (25), on the first ($l = 1$) or second ($l = 2$) order derivatives of the potential and the functions $f(\omega^2)$ and $f(\omega^2, \omega'^2)$ are given in Appendix C.²⁰

The functions $f(\omega^2)$ connected to the one phonon process and given in Table V, characterize bulk lattice modes (i.e., modes with frequencies lying inside the continuous vibrational spectrum of the perfect crystal). They are drawn on Fig. 6 where, as a comparison, we also give the density of the perfect lattice modes of argon.¹⁵ Note however, that a local mode exists with frequency ω_L which corresponds to the condition (cf. Table V):

$$\Delta_1(\omega_L) = 0$$

and it gives an additional contribution to the correlation function connected to the T_{1u} mode only. The other modes do not induce local modes [$\Delta_i(\omega) \neq 0$ ($i > 1$)].

In a similar way, the functions $f(\omega^2, \omega'^2)$ connected to the two phonon process can be separated into a bulk contribution when ω and ω' lie inside the perfect crystal vibrational spectrum, a local contribution when $\omega^2 = \omega'^2 = \omega_L^2$ [$\Delta_1(\omega_L) = 0$] and a mixed contribution when one of the frequencies ω and ω' lies outside the continuous mode band. We give on Fig. 7, the behavior of $f(\omega^2, \omega'^2 = \omega^2)$ which will appear in the calculation of the elastic linewidth.

The last step for evaluating the linewidths and lineshifts [Eqs. (14) and (15)] is the calculation of the vibration-inversion-orientation matrix elements of the matrices D in Eq. (24). These elements are determined in the perturbed states issued from the diagonalization process [Eq. (23)].

IV. RESULTS AND DISCUSSION

A. The bar spectrum

Disregarding first the initial correlations ($\Delta\rho = 0$) and the coupled time evolution [$\Delta\hat{U} = 0$, $\hat{U}(t) = \hat{1}$] of the optical system and the bath [Eq. (12)] one builds the near (NIR) and far (FIR) infrared bar spectra of NH₃ trapped in argon. These bar spectra are accurate tests of the renormalization procedure performed on the initial Hamiltonian $\mathcal{H}$ leading to the separation of the optical states $|na\rangle |jmk\rangle_{na}$ and of the bath states $|\lambda\rangle_{na}$. Figure 8 exhibits the bar spectra calculated at $T = 10$ K. For comparison, the experimental spectra of Abouaf *et al.*² (NIR, $T = 8$ K, Ar : NH₃ = 1000, resolution 0.5 cm⁻¹) and of Pullin *et al.*¹ (FIR, $T = 13$ K, Ar : NH₃ = 780, resolution 1.1 cm⁻¹) are also drawn. The usual spectroscopic nomenclature [$R(j_k^-)$] is used.

1. NIR spectrum

The more intense line $R(0_0^-)$ is split into two components separated by 0.62 cm⁻¹, due to the lifting of the degeneracy on the magnetic number $m = 0$ and $m = \pm 1$ connected to the level $j = 1$. The low frequency component is less intense by a factor 2. The $P(1_0^+)$ line located 14 cm⁻¹ lower than $R(0_0^-)$ is also split, by 0.96 cm⁻¹ and its intensity is about 4% the intensity of the more intense component of $R(0_0^-)$. The $Q(1_1^-)$ branch is split into $Q(1_1^-)$ and $Q(1_1^+)$ by inversion of 27.66 cm⁻¹. Each component is itself a set of three lines which are located within a frequency range of about 0.8 cm⁻¹ and have an intensity equal to 15% the $R(0_0^-)$ one. The removing of the degeneracy on m for the rotational levels $j = 1$ and $j = 2$ is responsible for a distribution of the $R(1_0^+)$ branch into 6 components over a frequency range equal to 26 cm⁻¹. These components remain weak [$\sim 3\%$ the $R(0_0^-)$ intensity]. Lastly, the $R(1_1^+)$ and $R(1_1^-)$ branches are, respectively, split into 6 components located over 16.5 and 12 cm⁻¹, respectively. The more intense components are about 10% the $R(0_0^-)$ intensity and the less intense one about 3%.

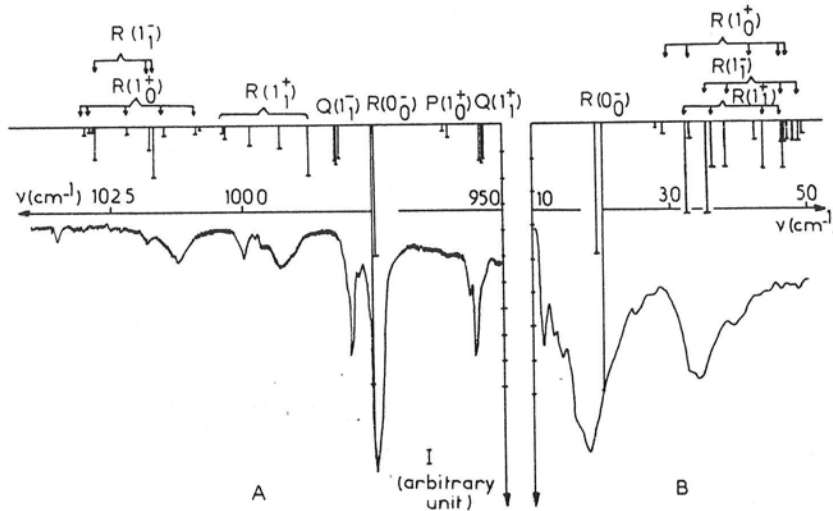


FIG. 8. NIR and FIR bar spectra of NH₃/Ar calculated for $T = 10$ K. Comparison with the experimental NIR spectrum ($T = 8$ K, Ar/NH₃ = 1000, resolution ~ 0.5 cm⁻¹) and the FIR spectrum ($T = 13$ K, Ar/NH₃ = 780, and resolution ~ 1.1 cm⁻¹).

The most striking feature on this bar spectrum is the appearance of a line structure due to the presence of the potential V^E . Such a structure would obviously not occur if we had chosen a free rotor basis to describe the NH_3 orientational states. This clearly demonstrates the importance of the present renormalization procedure which will ultimately lead to the study of the absorption profile.

The experimental spectrum exhibits an intense dissymmetric $R(0_0^-)$ line. High resolution experiments⁵ have shown this low frequency dissymmetry and a linewidth of about 0.67 cm^{-1} . Two satellite lines connected to $Q(1_1^-)$ and $Q(1_1^+)$ appear with equal intensities and width about $1.5\text{--}2.0 \text{ cm}^{-1}$. High frequency structures with three main large peaks are located at about 993, 1000, and 1012 cm^{-1} . The comparison with the bar spectrum is quite good for the $R(0_0^-)$ and $Q(1_1)$ lines, the inversion splitting seems to be accurately calculated. The high frequency structure due to the various components of the $R(1)$ lines is still observed although a small frequency shift will be necessary to make the agreement better.

2. FIR spectrum

The two components of the $R(0_0^-)$ line are calculated at frequencies 19.36 and 20.31 cm^{-1} , the high frequency one being still the more intense. The $R(1)$ line set lies in a frequency range from 28 to 48 cm^{-1} ; it shows a large band with structures and a maximum about 34 cm^{-1} . The experimental spectrum exhibits two large bands located at the frequencies 18 ± 0.25 and 33.5 cm^{-1} . The first band is asymmetric on the low frequency side while the second band exhibits a high frequency wing. The comparison between the calculated and experimental spectrum is, here again, quite good.

B. The infrared profile

1. General results

Within the framework of the initial chaos between the optical system and the bath, of the impact limit for NH_3/Ar collisions and of the harmonic behavior of crystal vibrations, the infrared profile may be obtained by introducing additional shifts Δ of the Dirac peaks connected to the bar spectrum and Lorentzian widths Γ of these peaks. Δ and Γ can be calculated from Eqs. (14) and (15) using results of Sec. III C. The shift of a transition

$$|n_i \alpha_i (j_i m_i k_i)_{n_i \alpha_i}\rangle \rightarrow |n_f \alpha_f (j_f m_f k_f)_{n_f \alpha_f}\rangle$$

is given as a sum of four contributions:

$$\Delta_{n_i \alpha_i j_i m_i k_i}^{n_f \alpha_f j_f m_f k_f}(T) = \Delta^{(1)}(2) + \Delta_B^{(2)}(1+2) + \Delta_L^{(2)}(1+2) + \Delta_M^{(2)}(2). \quad (28)$$

The upper index of each right-hand side term labels the time perturbation order appearing in Eqs. (13)–(15); the lower indices B , L , and M are connected to bulk lattice mode contributions, to local mode contributions, and to mixed contributions, respectively, the third indices within brackets indicate the nature of the phonon process ($1+2$ means that the contribution is due to both one and two phonon processes, while 2 is connected to two phonon processes only).

The first order shift $\Delta^{(1)}(2)$ is quadratic with respect to the phonon bulk modes and to the molecular orientation ($s=2$ and $l=2$) because lower processes identically vanish.

It gives a small but nonzero contribution even for a Q type transition due to the dependence of the potential coefficients on the vibration-inversion states. This shift is proportional to the integral over the frequencies given in Eq. (25) and varies with temperature like the $\coth \beta \hbar \omega / 2$ function. At 10 K, $\Delta^{(1)}(2)$ varies between ± 0.4 and $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ for all the observed transitions.

The second order shift $\Delta_B^{(2)}(1+2)$ is due to one and two bulk phonon modes ($s=1, 2$) and to linear and quadratic molecular orientation terms ($l=1, 2$). The elastic and inelastic contributions to this shift are proportional to the functions $f_{l,p_1}(\omega^2)$ and $f_{l,p_1}(\omega^2, \omega'^2)$ to resonant functions $(\omega_{jmk}^{j'm'k'} \pm \omega)^{-1}$ or $(\omega_{jmk}^{j'm'k'} \pm \omega \pm \omega')^{-1}$ [with $\omega_{jmk}^{j'm'k'} = 0$ for the elastic terms] and to the phonon populations $n(\pm \omega) = (1 - e^{\beta \hbar \omega})^{-1}$ or $n(\pm \omega) n(\pm \omega')$. The inelastic contributions to $\Delta_B^{(2)}(1+2)$ increases by about 25% when the temperature grows from 10 K to 20 K whereas the elastic term is nearly constant since T does not appear in the one phonon process. At 10 K, $\Delta_B^{(2)}(1+2)$ is about ± 1 to $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ for all the observed transitions.

The second order shift $\Delta_L^{(2)}(1+2)$ is connected to the local phonon mode with frequency ω_L . The linear orientational term ($l=1$) gives a one phonon contribution but the quadratic one ($l=2$) which does not depend on the T_{1u} mode is necessarily a bulk mode contribution. These results are reversed in the two phonon process where only the quadratic orientational term can yield a local contribution. A similar dependence on the temperature as for the previous shift is expected for the inelastic and elastic contributions. At 10 K, $\Delta_L^{(2)}(1+2)$ can vary from 0.1 cm^{-1} for a Q transition to $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ for $R(1)$ transitions.

The latter second order shift $\Delta_M^{(2)}(2)$ can obviously exist for the two phonon process only since it appears in functions $f_{l,p_2}(\omega^2, \omega'^2)$ which couple the T_{1u} mode to the other lattice modes. Its contribution remains always very weak, since $\Delta_M^{(2)}(2)$ never exceeds 0.02 cm^{-1} at 10 K.

A similar decomposition of the total width of a given transition can be obtained by writing

$$\Gamma_{n_i \alpha_i j_i m_i k_i}^{n_f \alpha_f j_f m_f k_f}(T) = \Gamma_B^{(2)}(1+2) + \Gamma_L^{(2)}(2) + \Gamma_M^{(2)}(2). \quad (29)$$

The bulk $\Gamma_B^{(2)}(1+2)$ provides the main contribution to the total width. The inelastic terms connected to the one and two phonon processes are respectively, proportional to $n(\omega)$ and $n(\omega) n(\omega')$ with the resonance conditions $\delta_{jmk}^{j'm'k'} - \omega$ and $\delta_{jmk}^{j'm'k'} - \omega - \omega'$ required for any transition between two optical states coupled by the Hamiltonian H_{RT}^{na} [Eq. (24)]. These terms are the most intense and increase by about 25% when temperature grows from 10 to 20 K. On the other hand, the elastic one phonon process does not contribute to the width since the condition $\omega = 0$ obviously implies that $v(\omega) = 0$, while the elastic two phonon contribution, weaker by at least one order of magnitude than the inelastic one at 10 K, becomes of comparable magnitude when temperature raises up to 20 K. This result is to be compared with the calculations of the elastic width by Dubs²¹ who determines a T^7 dependence, at least at very low temperature where a simple Debye model is assumed to be valid. Our much more accurate treatment of the doped crystal dynamics shows clearly that the T dependence is rather quadratic in

TABLE VI. Calculated spectrum at $T = 10$ K.

FIR		NIR		line	Shift		Width (FWHH)		
$\nu(\text{cm}^{-1})$	I/I_0	$\nu(\text{cm}^{-1})$	I/I_0	^b	$\Delta^{(1)}(2) + \Delta^{(2)}(1+2)(\text{cm}^{-1})$	$\Delta^{(2)}(1+2)$ (cm^{-1})	$\Gamma_B^{(2)}(1+2)$ (cm^{-1})	$\Gamma_M^{(2)}(2)$ (cm^{-1})	$\Gamma_M^{(2)}(2)$ (cm^{-1})
20.3	100 ^a	975.3	100 ^a	$R(0_0^-)$	-1.26	+0.65	0.68	0.04	
19.4	48.7	974.7	51.4	(974.4)	-1.48	-0.58	0.86	0.04	
		961.5	3.1	$P(1_0^+)$	+1.48	+0.58	0.86	0.04	
		960.5	5.2	(961.4)	+1.26	-0.65	0.68	0.04	
48.0	7.9	1030.0	3.3		-0.42	+0.13	3.23	0.08	
47.1	6.8	1029.0	2.9	$R(1_0^+)$	-0.69	-1.10	3.07	0.08	
42.3	6.8	1021.7	3.1	(1013.8)	-1.74	-1.58	2.17	0.08	
33.0	6.4	1014.8	3.9		+0.68	+3.29	1.45	0.08	
29.0	4.8	1008.6	3.1		+0.77	-3.62	3.03	0.08	
28.1	2.1	1007.7	1.4		+0.50	-3.81	2.87	0.08	
		982.1	14.0	$Q(1_1^-)$	-0.82	-0.30	1.07	0.04	
		981.8	15.2	(979.4)	0.	0.	1.00	0.04	
		981.4	13.3		+0.82	+0.30	1.07	0.04	
		954.6	14.0	$Q(1_1^+)$	+0.82	+0.30	1.07	0.04	
		954.1	15.2	(955.7)	0.	0.	1.00	0.04	
		953.8	13.3		-0.82	-0.30	1.07	0.04	
48.9	6.4	1028.3	2.7		+0.59	+0.40	1.51	0.06	
48.5	11.9	1027.0	5.0	$R(1_1^-)$	+0.09	-1.38	2.05	0.06	
46.7	18.2	1027.9	7.9	(1012.2)	+0.05	+0.40	1.49	0.06	
38.1	17.4	1017.5	9.3		-0.65	-0.68	1.55	0.06	
35.4	33.9	1016.6	19.3		-0.75	-2.65	2.74	0.06	
46.9	6.4	1003.4	2.7		-0.59	-0.40	1.51	0.06	
46.6	11.9	1003.1	5.0	$R(1_1^+)$	-0.09	+1.38	2.05	0.06	
43.6	18.2	998.3	7.9	(993.0)	-0.05	-0.40	1.49	0.06	
36.1	17.4	992.5	9.3		+0.65	+0.68	1.55	0.06	
32.4	33.9	987.2	19.3		+0.75	+2.65	2.74	0.06	

^a An arbitrary scale of 100 is taken for the more intense line.^b Experimental frequencies of the more intense lines in cm^{-1} are given within brackets.

the range 10–40 K. At 10 K, $\Gamma_B^{(2)}(1+2)$ varies between 0.67 and 3 cm^{-1} for all transitions.

The one phonon local contribution to the width is obviously zero excepted for the accidental resonance between an orientational transition of the molecule and the local mode frequency ω_L . This latter condition is not fulfilled for NH₃ trapped in argon. Thus, the first nonvanishing term is the two phonon width $\Gamma_L^{(2)}(2)$ which contributes through the quadratic orientational dependence of the potential only (cf. Table V). The temperature dependence is the same as for the bulk width, and its contribution is weak (less than 0.01 cm^{-1}) at 10 K.

The latter contribution $\Gamma_M^{(2)}(2)$ due to the mixing between the bulk phonon and a local one remains weak, as for the shift (about 0.06 cm^{-1}).

2. Line shifts and linewidths

We give in Table VI the frequencies, intensities, and widths of the various transitions calculated from Eq. (13). The first 4 rows of Table VI characterize the bar spectrum frequencies calculated in Sec. IV A and the corresponding relative intensities of the transitions labelled in column 5. The nonnegligible additional shifts and the Lorentzian (FWHH) widths of the lines, connected to the NH₃ molecule-matrix coupling appear in columns 6–7 and 8–9, respectively. These data are used to build the infrared profiles on Fig. 9. The comparison with the bar spectra (cf. Fig. 8) shows

that the above additional shifts provide a better agreement between the calculated and experimental spectra. When the calculated widths are taken into account, the NIR profile is very close to the experimental spectrum. The agreement with the FIR profile appears less good: this fact is not surprising due to the low resolution of the experimental spectrum. However, in both cases, the spectral structures connected to the vibration-inversion-hindered rotation of the symmetric top are quantitatively explained.

Another test of our results is the temperature dependence of the main branch [$R(0_0^-)$] of the NIR spectrum. The

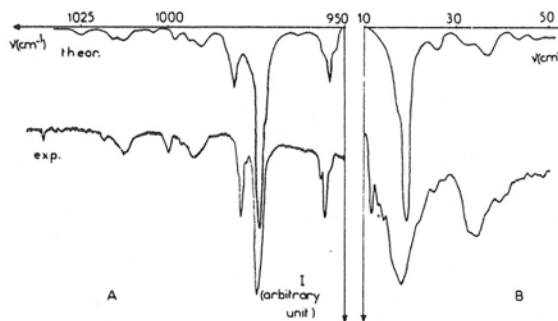


FIG. 9. Comparison between the calculated infrared profiles (cf. Table VI) and the experimental spectra (Refs. 1 and 2).

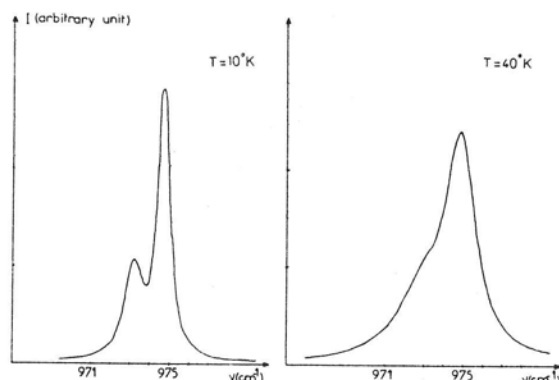


FIG. 10. Calculated profile of the $R(0_0^-)$ line in the impact approximation. Left: $T = 10$ K; Right $T = 40$ K.

profile of the $R(0_0^-)$ branch is drawn on Fig. 10 for two typical temperatures (10 and 40 K). At 10 K, two lines occur, split by 1.4 cm^{-1} . The (more intense) high frequency line exhibits a FWHH equal to 0.80 cm^{-1} whereas the low frequency line appears as a satellite. When T grows up to 40 K, a single asymmetric line occurs with a FWHH equal to 2.45 cm^{-1} . As explained in Sec. IV B 1, the inelastic bulk phonon contribution to the width is predominant at 10 K ($\sim 0.67 \text{ cm}^{-1}$) and it increases slightly with temperature by a factor 1.37 at 40 K, while the elastic contribution, small at 10 K ($\sim 0.06 \text{ cm}^{-1}$) strongly increases by a factor 16 at 40 K, and becomes of similar magnitude. These results are to be compared to recent high resolution experiments⁵ on NH₃ trapped in krypton matrix, where an asymmetric line connected to the $R(0_0^-)$ branch is recorded, with a FWHH equal to 0.67 cm^{-1} for $T = 7.3$ K and to 2.23 cm^{-1} for $T = 40$ K.

C. Correction to the profile

1. The initial statistical coupling

When the density operator of the NH₃ molecule is corrected to take into account of the initial coupling with the thermal matrix [cf. Eq. (B 1) of Appendix B] the pseudooptical quantum levels are shifted with respect to the level scheme given on Fig. 5. Such an effect is equivalent to the renormalization of the local temperature of the system. The calculation of the averaged coupling Hamiltonian $\sqrt{\langle (H'_{RT})^2 \rangle}$ yields a value equal to 19 cm^{-1} when $10 \text{ K} \lesssim T \lesssim 20 \text{ K}$. The corresponding effective temperatures $\tilde{T}$ of the mostly populated orientational levels $j = 1, k = 0$ and $j = 1, k = 1$ increase in a sensitive way since $\tilde{T}/T$ is equal to 1.4 and 1.6, respectively. This is obviously a strong effect, even after the renormalization process on the total Hamiltonian has been made.

2. Finite duration of collisions

Our model lies on the high modulation hypothesis (impact approximation) for the NH₃/Ar collisions. Neither the slow modulation model leading to a Gaussian line profile, nor the intermediate case have been considered. The correlation time of the coupling Hamiltonian H'_{RT} has been calcu-

lated from Eq. (17). The value $t_c = 1.0 \cdot 10^{-13} \text{ s}$ thus obtained is close to the times calculated in gaseous media. It is to be compared to the equivalent time connected to the inhomogeneous line broadening $t_s = \beta \hbar = 0.75 \cdot 10^{-13} \text{ T}^{-1} \text{ s}$. Since t_s/t_c is about 8% for $T = 10$ K, this result justifies *a posteriori* to neglect the coupling between the time evolution of the molecule-crystal system and the initial statistical correlation between the motions of the two partners.

The validity of the impact collision model has been tested on the more intense line $R(0_0)$ by using Eq. (18) instead of $\Delta_f^{(2)}$. While the temperature effect is important for the two cases (finite duration and impact approximation) the time profile is not sensitively modified with respect to the Lorentzian one since the correction is less than 2% in the line core.

3. Beyond the harmonic crystal approximation

Although an analytical treatment including the phonon anharmonicity of the doped crystal would be actually very tedious, one must, however, mention that the temperature dependence of the line shift and width calculated above has to be corrected by the thermal expansion of the argon crystal. This anharmonicity could be important mainly for the first order shift $\Delta^{(1)}$ since a one phonon contribution would occur through the average $\langle X_{l,p_1}^{n\alpha} \rangle$ [cf. Eq. (25)]. But for NH₃/Ar, the nearly free molecular rotation prevents the orientational matrix element for $l = 1$ to be intense: no shift is expected for the $Q(1_1)$, $R(0_0)$, and $R(1_0)$ branches while the $R(1_1)$ is shifted. For $l = 2$, the anharmonicity would contribute to shift all the observed branches but, given the low temperature considered here, the anharmonicity and thus the effect on the lineshift are probably weak. Such an effect has been partially discussed by Dubs²¹ in the framework of a Debye crystal but no quantitative results are presently available.

V. CONCLUSION

A model based on (i) the determination of the potential surface of an argon trapped NH₃ molecule, (ii) the pertinent decomposition of the total Hamiltonian describing as well internal as external motions of the partners, (iii) the cumulant expansion, quenched at the second order, of the coupling between the pseudomolecule and the pseudobath, can explain in a quantitative way many spectroscopic details in the ν_2 infrared band of NH₃/Ar. The main results issued from this study are the interpretation of the narrowing of the doublet splitting, the $R(1)$ structure, and the $R(0)$ profile behavior with temperature.

The interpretation of time resolved experiments on the same species would be another test of the efficiency of the model. The extension of the present theory to heavier rare gas crystal (xenon) and to the isotopic ND₃ molecule requires the slight modification of some calculations. This work is actually in progress.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge fruitful discussions with Pr. D. Robert, Dr. L. Abouaf, and Dr. B. Gauthier.

Some computational parts of this paper have greatly benefited from the competence of Dr. L. Bonamy.

APPENDIX A

When a quasidegeneracy remains on the magnetic quantum number m , one then has to write the matrix element of the time evolution operator as

$$(n_f \alpha_{j_f} m_f k_f, n_i \alpha_{j_i} m_i k_i | \langle \hat{U}(t) \rangle_B | n_f \alpha_{j_f} m_f' k_f, n_i \alpha_{j_i} m_i' k_i). \quad (\text{A1})$$

Introducing a new basis $|n_f \alpha_{j_f} k_f, n_i \alpha_{j_i} k_i, jm\rangle$ defined through the usual rotational tensor algebra as:

$$|n_f \alpha_{j_f} k_f, n_i \alpha_{j_i} k_i, jm\rangle = \sum_{m_i, m_f} (-1)^{m_i} C(j_f j_i, m_f - m_i) \times |n_f \alpha_{j_f} k_f, n_i \alpha_{j_i} k_i, m_i\rangle. \quad (\text{A2})$$

Equation (A1) turns out to be given as

$$\sum_j (-1)^{m_i + m_i'} C(j_f j_i, m_f - m_i, m) C(j_f j_i, m_f' - m_i' m') \times (n_f \alpha_{j_f} k_f, n_i \alpha_{j_i} k_i, jm | \langle \hat{U}(t) \rangle_B | n_f \alpha_{j_f} k_f, n_i \alpha_{j_i} k_i, j' m'). \quad (\text{A3})$$

Using then the invariance of the operator $\langle \hat{U}(t) \rangle_B$ over a space rotation (i.e., assuming the space isotropy) one then has $j' \equiv j$, $m' \equiv m$, and the matrix element (A3) becomes diagonal.

APPENDIX B: EFFECTIVE DENSITY MATRIX

The perturbation expansion of ρ' with respect to ρ is performed at the second order in the coupling Hamiltonian H'_{RT}^{na} . In the following, we retain the first contribution of H'_{RT}^{na} with $l_s = 1$ and $s = 1$ only [Eq. (18)]. Since the average $\langle H'_{RT}^{na} \rangle$ over the bath coordinates is zero for harmonic lattice vibrations, the first nonvanishing correction to ρ will appear at the second order perturbation expansion. This correction may be written as

$$\rho'_{of} - \rho'_{oi} \sim \rho_{of} - \rho_{oi} + \frac{1}{3} \langle (H'_{RT}^{na})^2 \rangle [\rho_{oi} g_i(T) - \rho_{of} g_f(T)]. \quad (\text{B1})$$

where the functions g_i or g_f are determined on the basis of the free rotation motion of the symmetric top molecule. Such an hypothesis implies that the correction to the density matrix is the same for each state m_i pertaining to a given j_i . Strictly speaking, this is not the case but the error is expected to remain small. One thus has

$$g_i(T) = -\frac{a_i}{(2B)^2} + \frac{b_i}{2BkT} + \frac{c_i}{2(kT)^2} + \frac{d_i}{(2B)^2} e^{2Bj_i/kT} + \frac{e_i}{(2B)^2} e^{-2B(j_i+1)/kT}. \quad (\text{B2})$$

The coefficients $a_i, \dots, e_i$ are expressed in terms of the rotational quantum numbers j_i and k_i as

$$\begin{aligned} a_i &= [j_i^2(j_i+1)^2 - j_i(j_i+1)k_i^2 - k_i^2]/j_i^2(j_i+1)^3 \\ b_i &= k_i^2/j_i^2(j_i+1)^2 \\ c_i &= k_i^2/j_i(j_i+1) \\ d_i &= (j_i^2 - k_i^2)/j_i^2(2j_i+1) \\ e_i &= [(j_i+1)^2 - k_i^2]/(j_i+1)^3(2j_i+1) \end{aligned}$$

APPENDIX C: AVERAGES AND CORRELATION FUNCTIONS FOR THE DOPED CRYSTAL

To determine a tractable analytical expression of the functions $f(\omega^2)$ appearing in Eqs. (25)–(27) we will adopt the Green function formalism developed by Maradudin¹⁴ and the scheme used by Mannheim *et al.*¹⁵

(i) We assume binary and central interactions.

(ii) A minimum set of Green functions $g_{xy}(j, j', \omega^2)$ characterizing the lattice vibrations of the perfect crystal in the site representation is required; all the other functions can be deduced from this set by applying the O_h symmetry properties of any crystal site, including the NH₃ site.

Other approximations are also introduced:

(iii) We neglect the weak potential contributions V/R and $1/R dV/dR$ with respect to dV/dR and d^2V/dR^2 , respectively, as suggested by Lin and Kono.¹³

(iv) We disregard the variations of the angle Ω , when translation proceeds, in the quadratic terms ($s = 2$).

The averages and correlation functions are calculated from Eqs. (2.2.14) and (2.2.15) of Ref. 14 where the lattice Green functions and the defect function due to the NH₃ inclusion are expressed in the normal mode basis in a similar way as in Ref. 13. After cumbersome calculations, it may be shown that all the averages and correlation functions can be written in terms of the self-Green function $g_0 = g_{xx}(0, 0, \omega^2)$ and of the crystal and NH₃ mechanical constants. $g_{xx}(0, 0, \omega^2)$ is itself a function of the density of states for the perfect crystal $v(\omega^2)$ and of the integral

$$S(\omega^2) = P \int_0^\infty \frac{\omega'^2 v(\omega'^2)}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega'^2 \quad (\text{C1})$$

and is written as^{13,15}

$$1 + M\omega^2 g_{xx}(0, 0, \omega^2) = -S(\omega^2) - i\pi\omega^2 v(\omega^2). \quad (\text{C2})$$

These relations allow us to calculate the functions $f(\omega^2, \omega'^2)$ in Eqs. (25)–(27) gathered in Table V. Note that the first five functions defined in this Table are accurately determined whereas an approximation is made on the last four functions in order to make the calculations tractable. One assumes that, for any normal mode Γ , the correlation function may be written as²¹

$$\langle \Gamma^2(t) \Gamma^2(0) \rangle - \langle \Gamma^2 \rangle^2 \sim 2 \langle \Gamma(t) \Gamma(0) \rangle^2. \quad (\text{C3})$$

A rapid insight on these functions $f(\omega^2)$ shows that no local mode exists excepted for the T_{1u} mode which appear in functions f_{1p1} . The calculation of the functions f in this case ($\omega = \omega_L$) is straightforward after expanding $\Delta_1(\omega)$ (Table V) as a Taylor series in the vicinity of $\omega^2 = \omega_L^2$ and retaining only the first term¹³:

$$\Delta_1(\omega^2) \sim \left(\frac{d\Delta_1}{d\omega^2} \right)_{\omega_L^2} (\omega^2 - \omega_L^2). \quad (\text{C4})$$

¹J. A. Cugley and A. D. E. Pullin, Chem. Phys. Lett. 17, 406 (1972); Spectrochim. Acta Part A 29, 1665 (1973).

²L. Abouaf-Marguin, thesis, Paris, 1973; L. Abouaf-Marguin, M. E. Jacox, and D. E. Milligan, J. Mol. Spectrosc. 67, 34 (1977).

³G. Ribbegard, Chem. Phys. 8, 185 (1975); L. Fredin, B. Nelander, and G. Ribbegard, Chem. Phys. 12, 153 (1976); L. Fredin and B. Nelander, Chem. Phys. 15, 473 (1976); 60, 181 (1981); B. Nelander, Chem. Phys. 87, 283 (1984).

- ⁴C. Girardet, L. Abouaf-Marguin, B. Gauthier-Roy, and D. Maillard, Chem. Phys. **89**, 415 (1984); **89**, 431 (1984).
- ⁵B. Gauthier-Roy, P. Boissel, L. Abouaf-Marguin, J. Pourcin, and P. Verlaque, J. Mol. Spectrosc. (to be published).
- ⁶P. D. Mannheim and H. Friedmann, Phys. Stat. Sol. **39**, 409 (1970).
- ⁷M. Berkowitz and R. B. Gerber, Chem. Phys. Lett. **49**, 260 (1977); R. B. Gerber, M. Berkowitz, and V. Yakhot, Mol. Phys. **36**, 355 (1978).
- ⁸K. F. Freed, D. L. Yeager, and H. Metiu, Chem. Phys. Lett. **49**, 19 (1977).
- ⁹H. D. Ladouceur and D. J. Diestler, J. Chem. Phys. **70**, 2620 (1979); D. J. Diestler, J. Chem. Phys. **78**, 2240 (1983).
- ¹⁰J. Manz, J. Am. Chem. Soc. **102**, 1801 (1980).
- ¹¹E. Blaisten-Barojas and M. Allavena, J. Phys. C **9**, 3121 (1976); M. Allavena, H. Chakraborty, and D. White, J. Chem. Phys. **77**, 1757 (1982); K. Seiti, thesis, Paris, 1983.
- ¹²C. Girardet and D. Maillard, in *Matrix Isolation Spectroscopy* (Reidel, Dordrecht, 1981) p. 275; F. Mauricio, S. Velasco, C. Girardet, and L. Galatry, J. Chem. Phys. **76**, 1624 (1982).
- ¹³H. Kono and S. H. Lin, J. Chem. Phys. **78**, 2607 (1983); **79**, 2748 (1984); S. H. Lin, J. Chem. Phys. **65**, 1053 (1976).
- ¹⁴A. A. Maradudin, Repts. Prog. Phys. **28**, 331 (1965); Sol. Stat. Phys. **18**, 273 (1966); **19**, 1 (1966).
- ¹⁵P. D. Mannheim, Phys. Rev. **165**, 1011 (1968); **5B**, 745 (1972); P. D. Mannheim and S. S. Cohen, Phys. Rev. B **4**, 3748 (1971).
- ¹⁶J. D. Swalen and J. A. Ibers, J. Chem. Phys. **36**, 1914 (1962).
- ¹⁷D. Robert and L. Galatry, J. Chem. Phys. **64**, 2721 (1976); L. Bonamy and N. M. Hoang, J. Chem. Phys. **67**, 4423 (1977); R. W. Davies, R. H. Tipping, and S. A. Clough, Phys. Rev. A **26**, 3378 (1982).
- ¹⁸A. Lakhli and C. Girardet, J. Mol. Struct. **110**, 73 (1984).
- ¹⁹A. V. Turev and N. I. Zhvinov, Opt. i. Sek. **46**, 75 (1979); A. Daoudi and C. Pouchan, J. Mol. Struct. **92**, 31 (1983).
- ²⁰A. Lakhli, thesis, Besançon, 1987.
- ²¹M. Dubs, Chem. Phys. **33**, 337 (1978).

SIXIEME CHAPITRE

*"Etude spectroscopique haute résolution de la molécule
d'ammoniac deutérée piégée en matrice de krypton"*

1. Problème posé

Il s'agit ici d'interpréter le spectre infrarouge à moyenne et haute résolutions de la molécule ND_3 en matrice de krypton et d'étudier les différences avec le précédent système NH_3/Ar . Ces deux systèmes présentent deux différences essentielles :

- A l'état isolé, la molécule ND_3 possède une inertie rotationnelle plus grande que NH_3 du fait de ses constantes de rotation ($B = 5.118 \text{ cm}^{-1}$, $A = 3.145 \text{ cm}^{-1}$) ; le doublet d'inversion décroît considérablement $\Delta\nu = 3.6 \text{ cm}^{-1}$ car la masse réduite de la molécule ($\mu = 4.224 \text{ g.mol}^{-1}$) augmente. De plus, c'est une molécule à spin nucléaire entier contrairement au caractère protonique de NH_3 , d'où l'existence de tous les niveaux d'inversion ($\pm$) pour $k = 0$, contrairement à NH_3 .
- La matrice est constituée d'atomes environ deux fois plus lourds $M_{\text{Kr}} = 83.80 \text{ g.mol}^{-1}$ avec une constante de force entre atomes de l'ordre de $2656 \text{ cm}^{-1}.\text{\AA}^{-2}$ (au lieu de $M_{\text{Ar}} = 39.95 \text{ g.mol}^{-1}$ et $2308 \text{ cm}^{-1}.\text{\AA}^{-2}$ pour l'argon). De plus, le spectre de vibration du cristal parfait présente une distribution des états de phonons différente de celle de l'argon avec une fréquence de coupure $\omega_c = 52 \text{ cm}^{-1}$ au lieu de 68 cm^{-1} , donc un spectre de vibration plus serré que pour l'argon.

2. Résultats expérimentaux

a. Spectroscopie à moyenne résolution

A température $T = 8.5\text{K}$ et pour un échantillon de concentration $A/M = 1/1000$, le spectre obtenu est composé comme suit :

- une structure intense $R(0_0^+)$ à 769.45 cm^{-1} avec un satellite $R(0_0^-)$ en pied de raie à 767.40 cm^{-1} ;

- une bande basse fréquence $Q(1_1^\pm)$ à structure dentelée entre 757.65 et 759.58 cm^{-1} ;
- une structure de plus basse fréquence $P(1_0)$ autour de 747.64 cm^{-1} ;
- enfin, une structure haute fréquence $R(1 ; k = 0, \pm 1)$ large, asymétrique et centrée autour de 777. cm^{-1} .

Nous constatons donc une structure de raies assez différente de celle obtenue pour le système NH_3/Ar .

b. Spectroscopie haute résolution

Dans les mêmes conditions de température et de concentration, l'étude à haute résolution de la forme de la raie $R(0_0)$ montre une double dissymétrie qui se manifeste par une asymétrie basse fréquence de la raie doublée d'un satellite de plus basse fréquence.

3. Méthode de calcul

La méthode d'approche utilisée est la même que pour le système NH_3/Ar (chapitre 5). Nous nous contenterons ici de rappeler les différences.

a. Surfaces de potentiel

Les surfaces de potentiel attachées à la molécule rigide sont très voisines de celles obtenues pour NH_3/Ar . A noter cependant un plus fort couplage que pour NH_3/Ar , entre la translation du centre de masse de la molécule et la rotation, car le site vacant occupé par la molécule est légèrement plus grand dans le krypton que dans l'argon.

En ce qui concerne la surface de potentiel attachée au mouvement de vibration-inversion (molécule déformée), il y a une grande similitude avec NH_3/Ar , seul intervient le caractère inversionnel propre de ND_3 par rapport à NH_3 (c'est-à-

dire l'augmentation de la masse réduite) et non l'effet de matrice.

b. Mouvements

En utilisant la même méthode de calcul que pour NH_3/Ar , les composantes du doublet d'inversion de ND_3 se rapprochent puisque l'écart passe de 3.6 cm^{-1} en phase gazeuse à 2.1 cm^{-1} en matrice de krypton, résultat en accord avec les mesures expérimentales (2 cm^{-1}).

Le schéma des niveaux de rotation apparaît légèrement plus perturbé que pour NH_3 dans l'argon, ceci est dû aux valeurs plus faibles des constantes de rotation de ND_3 . En particulier, on constate des levées de dégénérescence sur le nombre quantique magnétique plus grandes que pour NH_3 . Ce schéma est également plus complexe que pour NH_3 par suite de la présence d'un plus grand nombre de niveaux due au caractère entier du spin nucléaire de ND_3 .

Les défauts de masse et de constante de force molécule-matrice sont respectivement $\eta = 0.76$ et $f = 0.51$ (au lieu 0.57 et 0.25 pour NH_3/Ar). Cela signifie que ces défauts sont plus importants pour ND_3/Kr que pour NH_3/Ar . Cependant, on constate encore une fois qu'il existe un mode local se situant à 52.2 cm^{-1} à la limite de la bande de phonons ($\omega_c = 52 \text{ cm}^{-1}$).

Enfin, le couplage rotation-translation est, comme nous l'avons déjà signalé, plus intense que pour NH_3/Ar . Ces différences se manifestent du fait de la contraction du spectre de fréquences du krypton par rapport à l'argon et du rapprochement des niveaux rotationnels de ND_3 par rapport à NH_3 . Ces distinctions sont essentielles pour définir les résonances collisionnelles dans ce couplage.

4. Résultats spectroscopiques

a. Spectre barre

Il présente une plus grande complexité par suite de la plus grande densité des niveaux (existence de 0^+ par exemple) et de population à même température que pour NH_3 (rapprochement des niveaux de rotation). Ainsi la structure de la raie $R(0_0)$ est due, d'une part à la présence de la $R(0_0^-)$ au pied de la $R(0_0^+)$, et d'autre part à la levée de dégénérescence en m . Les raies $R(1)$ et $P(1)$ sont plus intenses, plus proches de la $R(0_0^+)$ à intensité maximale, plus éclatées par les levées de dégénérescence en m , mais moins éclatées par l'inversion $\pm$. En particulier les branches $Q(1)$ éclatées par inversion de 27 cm^{-1} pour NH_3/Ar sont maintenant situées à 2 cm^{-1} l'une de l'autre.

b. Profil spectral

Le calcul montre qu'à basse température ($T \lesssim 10\text{K}$), les largeurs et déplacements des raies proviennent essentiellement des collisions inélastiques entre la rotation et un ou deux phonons du réseau. Les termes de couplage les plus efficaces correspondent à des termes quadratiques par rapport aux variables d'orientation (termes en D^2). Ce résultat est contraire à celui obtenu pour NH_3/Ar où les termes linéaires (en D^1) étaient prépondérants.

En ce qui concerne la dépendance en température, lorsque celle-ci croît, la largeur d'origine élastique augmente comme une fonction de T^3 alors que celle d'origine inélastique varie peu. Ainsi à 20K la raie $R(0_0^+)$ a une largeur de 1.95 cm^{-1} au lieu de 1.40 cm^{-1} à $T = 10\text{K}$. Un tel résultat est légèrement sous-estimé par rapport au comportement expérimental qui donne une augmentation de largeur d'un facteur 3 entre 10 et 40K .

Enfin, nos calculs prédisent de façon tout à fait satisfaisante le profil asymétrique haute résolution de la raie $R(0_0)$.

Interpretation of the High-Resolution Spectrum of Deuterated Ammonia Trapped in a Krypton Matrix

A. LAKHLIFI AND C. GIRARDET

*Laboratoire de Physique Moléculaire,¹ Université de Besançon, Route de Gray,
25030 Besançon, Cedex-France*

The numerical determination of the vibration-inversion-rotation motions of the symmetric top molecule ND₃ coupled to the harmonic krypton crystal phonons allows the ν_2 band of the high-resolution spectrum to be interpreted. The bar spectrum, first built, provides an accurate renormalized basis to determine in a second step the band profile. The calculated profile is in good agreement with recent FTIR experiments. © 1986 Academic Press, Inc.

I. INTRODUCTION

A very recent experimental study of the FTIR spectrum of the ν_2 band of ND₃ trapped in a krypton matrix has been performed (1). The following results have been obtained.

- (i) The molecule undergoes a hindered rotation which can be qualitatively taken into account by decreasing the gas value of the rotational constant B (connected to the motion perpendicular to the C_3 symmetry axis of ND₃) of about 3%.
- (ii) The inversion splitting is decreased from 3.6 cm^{-1} in the gas phase to 2 cm^{-1} in krypton.
- (iii) Broadened structures of the spectrum cannot obviously be accounted for by a simple picture of gas-like rotational lines and more specifically:
- (iv) The $R(0_0)$ branch is asymmetric, with a low-frequency shoulder; it broadens when the temperature rises since its width is enhanced by a factor 4 between 8 and 20 K, and
- (v) the Q branch is large with structures.

In the course of the interpretation of the motions of symmetric tops trapped in various matrices, we have developed a theoretical (2, 3) model which allows us to explain the main experimental features of the infrared spectrum of NH₃ trapped in argon and nitrogen. While the overall theoretical treatment (2) remains identical for the deuterated species, specific properties tied to ND₃ and to the krypton matrix justify an expansion of the previous model. This model lies on the separation of the total Hamiltonian characterizing the motions of the trapped molecule and the matrix into:

- (i) a vibration-inversion contribution, which contains, beside the Hamiltonian of the isolated molecule, the average over the rotational and translational degrees of freedom of the molecule-matrix interaction potential,

¹ Associated with the Centre National de la Recherche Scientifique (UA 040772).

LAKHLIFI AND GIRARDET

(ii) an angle-dependent contribution describing the molecular rotation in a site with symmetry O_h , all the matrix atoms being rigidly fixed at their relaxed equilibrium position,

(iii) a lattice vibration contribution including the motion of the molecule viewed as an isotropic defect in the rare gas crystal, and

(iv) a latter (small) contribution which describes the coupling between the renormalized optical states of the molecule (vibration + inversion + rotation) and the renormalized phonons (lattice vibration + symmetric top translation). All these Hamiltonians (i)–(iv) lead to numerical equations of motion which must then be solved for *each* molecular and *each* matrix species.

In Section II, we give the main results on the motions of the ND_3 –Kr matrix system and compare them to our typical case NH_3 –Ar matrix; the spectral consequences and the comparison with the experimental data are developed in Section III.

II. MOTIONS OF ND_3 IN A KRYPTON MATRIX

1. Potential Surface

The intermolecular potential between a rigid (no vibration and no inversion) ND_3 molecule and the host crystal is an atom–atom pairwise Lennard-Jones potential (4). Figure 1A shows the potential surface when the c.m. of ND_3 is located at the site center as a function of the precession ϕ and nutation Θ angles tied to the molecular

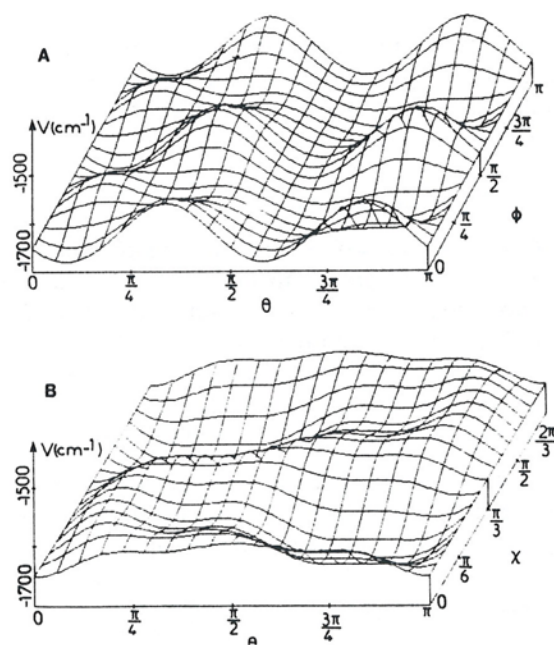


FIG. 1. Potential surface V for ND_3 trapped in krypton: (A) as a function of the azimuth angle ϕ and nutation angle Θ of the ND_3 axis, (B) as a function of the nutation angle Θ and of the spinning angle χ .

DEUTERATED AMMONIA IN A KRYPTON MATRIX

axis. Angles are expressed with respect to a fixed f.c.c. crystal frame and are conventional Euler angles. The surface is rather flat with an absolute minimum for $\phi = \pi/4$, $\Theta \sim 7\pi/10$, and χ (spinning rotation) $= \pi/6$. The maxima correspond to configurations where one or two deuterium atoms face matrix atoms, i.e., where the atom-atom repulsion potential is enhanced. The behavior of the potential surface with the nutation and spinning angles is shown on Fig. 1B. Note that the matrix is contracted nearly isotropically by $-0.03 \text{ \AA}$ around ND_3 .

One gives the interaction potential experienced by the c.m. of the molecule in Fig. 2. This curve corresponds to the minimum potential valley when ND_3 moves and rotates in the matrix; it is flat since displacements of the ND_3 c.m. of $\pm 0.2 \text{ \AA}$ increase the energy by less than 20 cm^{-1} ! This is clearly the main different feature with respect to an argon matrix. Indeed, in Argon the well is nearly harmonic and, at the bottom of the well, displacements are small with respect to the site center. In Krypton, we may expect much larger amplitude vibrations of the ND_3 molecule, even at low temperature.

2. Vibration-Inversion Motion

The dependence of the molecule-matrix interaction potential on the internal degrees of freedom of the symmetric top yields a slight enhancement of the tunneling barrier. One uses the same internal potential form as in Ref. (2), modifies the intervening parameters that characterize the influence of the matrix, averages over the free rotation of ND_3 , and solves in a numerical way the corresponding 1D Schrödinger equation. While the eigenkets $|n\alpha\rangle$ (n for vibration and α for inversion) are very close to the NH_3/Ar system for the first four states $|0+\rangle$, $|0-\rangle$, $|1+\rangle$, and $|1-\rangle$, the level splitting is considerably decreased to $\Delta_0 = 0.02 \text{ cm}^{-1}$ and $\Delta_1 = 2.07 \text{ cm}^{-1}$ for the vibrational

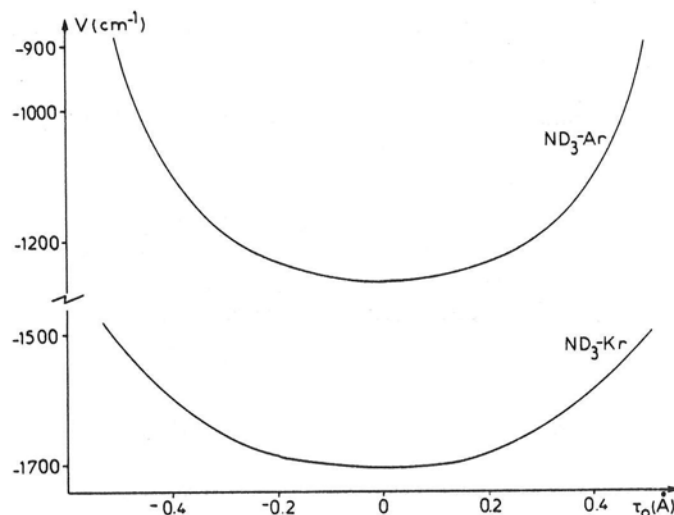


FIG. 2. Equilibrium potential valley curve for ND_3 trapped in Kr as a function of the displacement of the molecular center of mass. For comparison, the corresponding curve for ND_3 in Ar is drawn.

LAKHLIFI AND GIRARDET

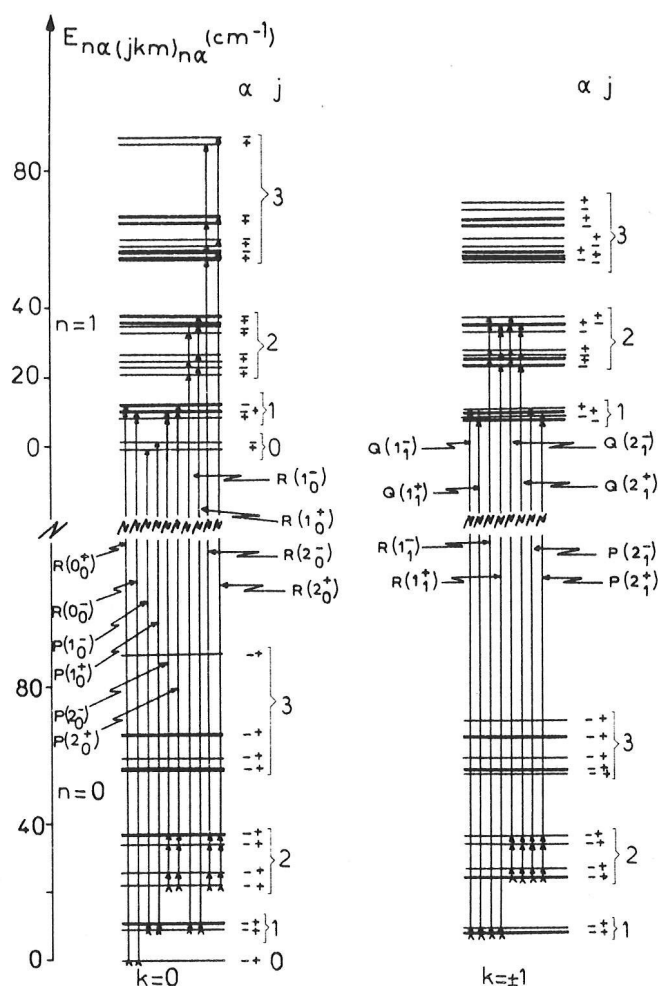


FIG. 3. Scheme of the optical (vibration + inversion + rotation) levels of ND_3 trapped in Kr. Quantum numbers $n\alpha jkm$ are renormalized numbers and not the original $N\alpha JKM$ numbers connected to the isolated molecule. Arrows label the allowed transitions.

levels $v = 0$ and $v = 1$, respectively.² This result is obviously due to the increase of the reduced mass of ND_3 with respect to NH_3 . The agreement with the experimental doublet splitting equal to 2 cm^{-1} is another test of the pertinency of our model.

3. Rotation Motions

The rotational eigenequation is solved numerically using a matrix perturbational representation of the Hamiltonian in the free rotator basis. The main difference between ND_3/Kr and NH_3/Ar is an obvious decrease of the rotational constants A and B of the symmetric top. Therefore, the vibration-rotation level scheme (cf. Fig. 3) appears

² The calculated doublet splitting is equal to 3.52 cm^{-1} for the isolated molecule.

DEUTERATED AMMONIA IN A KRYPTON MATRIX

more perturbed than for NH_3 . The splitting of the levels due to the removal of the degeneracy on the magnetic quantum number m is slightly more pronounced here whereas the rotational levels are close to each other. Another feature is the existence of the tunneling split rotation levels for the species A (connected to the quantum number $k = 0$) since ND_3 is a molecule with integer nuclear spin. As a consequence, the level scheme is more complicated but also more complete than for NH_3 .

4. Lattice Vibrations

The vibrational spectrum of the perfect Kr crystal is deduced (5, 2) from that of Ar (6) by using a simple homothetic rule: the phonon density of states $\nu(\omega)$ is normalized to unity but the cutoff frequency is decreased from 68 cm^{-1} (Ar) to 52 cm^{-1} (Kr). This corresponds to an overall contraction of the state density function. The inclusion of the ND_3 molecule in the lattice creates a mass defect $\eta = 1 - M_0/M$ (M_0 and M are the masses of ND_3 and Kr, respectively) equal to 0.76 and a force constant defect $f = 1 - K_0/K$ (K_0 and K are the force constants of the pairs $\text{ND}_3\text{-Kr}$ and Kr-Kr , respectively) equal to 0.51. These values are to be compared to the corresponding ones for NH_3/Ar ($\eta = 0.57$, $f = 0.25$) where the inclusion appeared as a mass defect rather than as a force defect. In a krypton matrix, both the mass and force constant defects increase but the latter more sensitively. Note that, in agreement with the discussion on the potential surface (Sect. II.1), the force constant due to the symmetric top is always smaller than the crystal one ($f > 0$) and much smaller in Kr than in Ar. A local mode is calculated in the close vicinity of the vibrational band at the frequency $\omega_L = 52.2 \text{ cm}^{-1}$.

5. Rotation-Phonon Coupling

The coupling between the optical states (vibration-inversion-rotation of the molecule) and the renormalized phonon states appears (2) as a perturbative potential Hamiltonian. It includes all terms which have not been taken into account in the previous calculations (Sects. II.1-II.4). One retains linear and quadratic terms with respect to the orientational variables (i.e., $l = 1$ and 2 in the rotational matrices $D_{pq}^l(\Theta, \phi, \chi)$) and one and two phonon processes for the lattice. Tedious calculations then lead to the determination of the correlation functions for the lattice vibrational modes in a similar way (2) with the system NH_3/Ar . The main differences are due to the overall contraction of the frequency range of the density of vibrational states in krypton crystal and to the narrowing of the rotational level scheme for the deuterated ND_3 species. These differences are in fact very important since they require the recalculation of the correlation functions and thus, in a further step, of the spectrum, for each matrix and each trapped species.

III. SPECTRA OF ND_3 IN KRYPTON

1. The Bar Spectrum

The line intensities as functions of the line frequencies are first calculated from results of Sections II.2 and II.3. The nuclear spin statistical weights of the rotational levels of ND_3 are taken from gas data (7). The bar spectrum exhibits a more complicated

LAKHLIFI AND GIRARDET

TABLE I
Calculated Spectrum at $T = 10$ K

Bar Spectrum			Infrared profile, $T = 10$ K	
$\nu(\text{cm}^{-1})$	I/I_0	Assignment (a)	Shift (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})
770.2	100.0	$R(0_0^+)$	- 0.42	1.37
769.2	56.5	(769.45)	+ 0.08	1.52
768.2	10.0	$R(0_0^-)$	+ 0.42	1.37
767.2	5.7	(767.40)	- 0.08	1.52
749.9	1.5	$P(1_0^+)$	+ 0.42	1.37
748.9	2.0		- 0.08	1.52
747.9	14.8	$P(1_0^-)$	- 0.42	1.37
746.9	19.9	(747.64)	+ 0.08	1.52
772.0	1.5	$R(1_0^+)$	+ 2.70	1.56
786.8	1.2		- 1.02	1.40
770.9	0.7		+ 3.85	1.49
775.0	1.6		- 0.50	1.24
781.1	1.1		+ 2.37	1.35
785.8	1.0		- 0.65	1.62
770.0	14.9	$R(1_0^-)$	- 2.70	1.56
784.8	12.3	(777.0)	+ 1.02	1.40
768.9	6.8		- 3.85	1.49
773.0	16.2		+ 0.50	1.24
779.1	11.4		- 2.37	1.35
783.8	10.1		+ 0.65	1.62
747.0	2.4	$P(2_0^+)$	+ 2.70	1.56
748.1	1.4	(740.1)	+ 3.85	1.49
744.1	1.9		+ 2.37	1.24
793.5	1.0	$R(2_0^+)$	- 1.20	1.20
796.8	1.3	(788.8)	- 1.43	1.20
803.9	1.0		- 1.35	1.20
800.0	1.0		- 1.55	1.10
757.5	47.4	$Q(1_1^+)$	0.	5.80
757.3	30.4	(757.65)	+ 1.41	5.80
757.8	33.9		- 1.41	5.80
759.5	47.4	$Q(1_1^-)$	0.	5.80
759.3	30.4	(759.58)	- 1.41	5.80
759.8	33.9		+ 1.41	5.80
773.1	25.5	$R(1_1^+)$	+ 3.05	3.54
776.2	23.1	(777.0)	+ 1.89	3.54
781.9	18.0		+ 1.12	3.54
785.2	6.6		+ 1.02	3.54
772.9	28.3		+ 2.70	3.54
784.9	11.0		+ 0.75	3.54

DEUTERATED AMMONIA IN A KRYPTON MATRIX

TABLE I—Continued

Bar Spectrum			Infrared profile, T = 10 K	
$\nu(\text{cm}^{-1})$	I/I ₀	Assignment (a)	Shift (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)
775.1	25.5	R(1 ₁ ⁻)	- 3.05	3.54
778.2	23.1	(777.0)	- 1.89	3.54
783.9	18.0		- 1.12	3.54
787.2	6.6		- 1.02	3.54
774.9	28.3		- 2.70	3.54
786.9	11.0		- 0.75	3.54
742.0	2.6	P(2 ₁ ⁺)	+ 1.02	3.54
742.2	3.2		+ 0.75	3.54
738.9	1.6		+ 1.89	3.54
744.0	2.6	P(2 ₁ ⁻)	- 1.02	3.54
744.2	3.6		- 0.75	3.54
740.9	1.6		- 1.89	3.54
757.5	1.2	Q(2 ₁ ⁺)	0.	1.34
760.3	1.5		- 0.81	1.34
754.8	1.0		+ 0.81	1.34
759.5	1.2	Q(2 ₁ ⁻)	0.	1.34
762.3	1.5		+ 0.81	1.34
756.8	1.0		- 0.81	1.34

(a) Experimental line maxima are given within parentheses.

structure due to the presence of $k = 0$ antisymmetric levels which vanish for NH_3 . Also, the bands are closer due to the narrowing of the rotational and tunneling level spacing. Moreover, all the transitions which would be degenerate with respect to the magnetic quantum number m and to the sign of the quantum number k in a free rotation scheme are here split because j and m do not remain good quantum numbers. The most intense transition $R(0_0^+)$ is therefore split into two components, the low-frequency satellite located 1.0 cm^{-1} lower has an intensity about 0.55 times the other. The corresponding antisymmetric transition $R(0_0^-)$ has the same structure but its intensity is 10 times less intense due to the small nuclear statistical weight of the antisymmetric level. The $Q(1_1^+)$ and $Q(1_1^-)$ branches located at 757.5 and 759.5 cm^{-1} , respectively, are equally intense; they both exhibit one high-frequency and one low-frequency satellite. Beside these main signals, many transitions appear in the high-frequency range $770\text{--}790 \text{ cm}^{-1}$; they correspond to the $R(1_1^+)$, $R(1_1^-)$, and $R(1_0^-)$ which are still split by the removal of degeneracy on the magnetic quantum number. Last, less intense transitions $P(1_0^\pm)$, $P(2_0^\pm)$, $P(2_1^\pm)$, and $R(2_0^\pm)$ also occur around $740\text{--}750 \text{ cm}^{-1}$ for the P branches and $790\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$ for the R one.

The frequency and intensity of the calculated transitions are given in Table I, and compared to the experimental spectrum (Fig. 4). Note the satisfactory agreement between the experimental spectrum recorded for $T = 8.5 \text{ K}$ and the bar spectrum for $T = 10 \text{ K}$. More specially, one will point out the structures of the Q and $R(1)$ exper-

LAKHLIFI AND GIRARDET

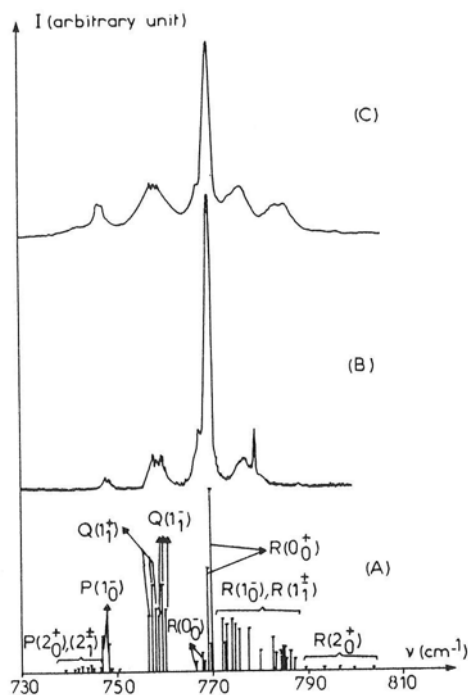


FIG. 4. Infrared spectra of ND_3/Kr : (A) bar spectrum calculated at 10 K, (B) experimental spectrum for $T = 8.5$ K, and (C) infrared profile built from calculation at 10 K (cf. Table I).

imental branches and the corresponding frequency distribution of the calculated Q signals.

2. The Infrared Profile

The line shift and width due to the rotation-phonon coupling is then calculated from results of Section II.5; the values are given in Table I and correspond, for the shift, to an additional effect with respect to the collected bar spectrum frequencies. The inelastic collisions between the molecular rotation and one lattice phonon provide the main contribution to the shift and width of the infrared lines; the quadratic dependence in terms of the rotational matrices $D^l(l = 2)$ is the more intense, while the linear term remains small. This is clearly a reverse situation with respect to NH_3/Ar where the linear contribution was dominant. The cause is the simultaneous modification of the lattice mode density of states and of the molecular rotational level scheme as mentioned before. The two phonon processes, including the local mode, do not significantly contribute to the shift and width when $l = 1$, but they are responsible, when $l = 2$, for an important shift of the R branches (Table I) and for an elastic width due to the bulk phonons (and not to the local ones). When the temperature rises from 10 to 20 K, this latter width increases strongly from 0.003 to 0.03 cm^{-1} , approximately T^3 , but it remains less intense than the inelastic width which slightly varies with T . Therefore, the $R(0_0^+)$ width, equal to 1.40 cm^{-1} at 10 K becomes 1.95 cm^{-1} at 20 K.

DEUTERATED AMMONIA IN A KRYPTON MATRIX

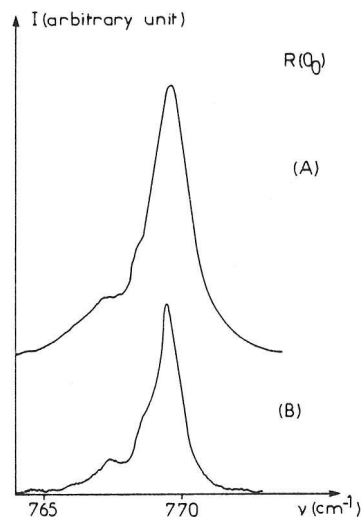


FIG. 5. $R(0_0)$ profile: (A) calculated for $T = 10$ K, (B) observed for $T = 8.5$ K.

Although the calculated temperature effect is important, it is, however, still less stronger than the observed one (~ 3 – 4). The reason is probably, as mentioned by Gauthier *et al.* (1), a superimposition of another effect connected to the ND_3 concentration ($\sim 1/1000$). Such an effect was inoperative for NH_3 species due to the high dilution (~ 10000) of the sample.

The calculated spectrum, including the additional shift and the width of the main transitions, is built for $T = 10$ K on Fig. 4C and compared to the experimental one at $T = 8.5$ K. The asymmetric $R(0_0^+)$ line exhibits a low-frequency shoulder due to $R(0_0^-)$, as observed on the experimental spectrum (cf. Fig. 5). Note, however, that their relative intensities only approximately obey the gas statistical weights since the calculated $R(0_0^+)$ line appears more intense than the experimental one. The Q branches exhibit a band, with structures, over 5 cm^{-1} , in close agreement with the experiment, whereas lower frequency signals connected to $P(1_0^-)$, $P(2_0^+)$, and $P(2_1^+)$ still occur with the frequency range in agreement with the experimental spectrum. The comparison between calculations and experiments is less accurate on the high-frequency side of the spectrum. A large band connected to the $R(1_0^-)$ and $R(1_1^+)$ branches appears, with two maxima separated by 10 cm^{-1} , whereas the experimental spectrum exhibits only a single large band with an additional narrow signal attributed to H_2O pollution. Such a discrepancy can be easily interpreted if we remember that the structure of the $R(1_0^-)$ and $R(1_1^+)$ branches is due to the splitting of the levels $j = 1$ and $j = 2$. Since the level scheme is much more perturbed by the ND_3/Kr matrix interaction potential for $j = 2$ than for $j = 1$ (cf. Fig. 3), this shows that the (Θ, ϕ) dependent rotational hindering of the trapped molecule is probably slightly smaller than that described by the atom–atom potential model used here.

LAKHLIFI AND GIRARDET

REFERENCES

1. B. GAUTHIER-ROY, P. BOISSEL, L. ABOUAF-MARGUIN, J. POURCIN, AND P. VERLAQUE, *J. Mol. Spectrosc.* **115**, (1986), in press.
2. C. GIRARDET AND L. LAKHLIFI, *J. Chem. Phys.* **83**, 5506-5519 (1985).
3. C. GIRARDET, L. ABOUAF-MARGUIN, B. GAUTHIER-ROY, AND D. MAILLARD, *Chem. Phys.* **89**, 415-430, 431-443 (1984).
4. A. LAKHLIFI AND C. GIRARDET, *J. Mol. Struct.* **110**, 73-96 (1984).
5. H. KONO AND SH. LIN, *J. Chem. Phys.* **78**, 2607-2620 (1983).
6. P. D. MANNHEIM AND S. S. COHEN, *Phys. Rev. B* **4**, 3748-3756 (1971).
7. L. H. JONES, *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 409-422 (1979).

SEPTIEME CHAPITRE

*"Mouvements d'orientation-inversion comparés de
l'ammoniac dans les matrices d'argon, de xénon
et d'azote"*

Contrairement aux chapitres 5 et 6 pour lesquels la matrice de gaz rare est supposée rigide, nous allons étudier ici le second modèle évoqué au chapitre 3 sous le nom de matrice entraînée. Plus spécialement, il s'agit de montrer que le modèle rigide n'est pas extrapolable a priori à toutes les matrices, qu'il dépend de l'énergie de cohésion du cristal, de la taille du site substitutionnel par rapport à celle de la molécule piégée et de la symétrie de ce site de substitution.

Trois matrices-types (Ar-Xe-N₂) ont été choisies parce qu'elles représentent trois cas de figures différents en ce qui concerne les propriétés énoncées ci-dessus et leurs caractéristiques vis à vis de la molécule piégée (Tableau 1).

- L'argon apparaît, relativement aux deux autres, comme une matrice assez plastique avec un site ayant la taille approximative de la molécule.
- Le xénon est une matrice plus rigide (meilleure cohésion) mais le site vacant est d'une taille supérieure à la dimension de la molécule piégée.
- La matrice d'azote, par suite des propriétés électrostatiques de la molécule N₂, possède des sites de substitution très anisotropes dans lesquels l'orientation de la molécule n'est pas indifférenciée, mais au contraire bloquée dans une direction privilégiée.

Nous utiliserons, comme test de nos calculs, les résultats expérimentaux sur la barrière à l'orientation d'une molécule NH₃, sur l'éclatement du doublet d'inversion et sur le déplacement de la fréquence vibrationnelle par effet de matrice. Sachant que les déplacements de fréquence vibrationnelle ont été calculés au chapitre 4, il nous reste à étudier ici les conséquences introduites par la prise en compte d'un modèle inertiel sur les mouvements d'orien-

T A B L E A U 1

	NH ₃	Ar	Xe	N ₂
$a(\text{\AA})$	-	3.75	4.31	4.
$\sigma(\text{\AA})$	3.44	3.448	3.970	3.710
$\epsilon(\text{cm}^{-1})$	103.4	84.0	157.1	60
$\nabla\nabla V^L(\text{cm}^{-1}.\text{\AA}^{-2})$	-	2308	3124	6134
$\nabla\nabla V_a^L(\text{cm}^{-1}.\text{rad}^{-2})$	-	-	-	549
$\omega_c(\text{cm}^{-1})$	-	68	45	73

NH₃ dans les trois matrices

	Ar	Xe	N ₂
$n = 1 - \frac{M_0}{M}$	0.57	0.87	0.39
$f = 1 - \frac{\nabla\nabla V^E}{\nabla\nabla V^L}$	0.25	0.84	0.34
$i = 1 - \frac{I_0}{I}$	-	-	0.80
$f_a = 1 - \frac{\nabla\nabla V_a^E}{\nabla\nabla V_a^L}$	-	-	- 1.20

tation-inversion de la molécule d'ammoniac piégée dans les trois matrices.

1. Modèle de la matrice entraînée

L'idée fondamentale de ce modèle inertiel consiste à introduire la déformation de la matrice et l'entraînement translationnel de la molécule lorsque cette dernière effectue une inversion et/ou se réoriente (cf. chapitre 3).

a. Surfaces de potentiel

L'introduction de l'inertie de la matrice et de la molécule s'effectue au niveau de l'énergie potentielle totale incluant le double puits attaché à la vibration-inversion de NH_3 à l'état isolé et le potentiel externe d'interaction entre NH_3 et la matrice. Il suffit pour cela de déterminer la distorsion et l'orientation d'équilibre de NH_3 en fonction de la coordonnée normale d'inversion S .

On remarque, dans l'argon, une *légère* distorsion de la matrice autour de la molécule d'ammoniac, distorsion qui rappelle la forme de la molécule et qui est sensible à l'inversion de cette dernière. La surface de potentiel orientationnelle est plus plate que dans le modèle rigide puisque l'écart entre les maxima et les minima d'énergie n'excède pas 60 cm^{-1} . Le puits de potentiel ressenti par le centre de masse de NH_3 est approximativement harmonique. L'inversion de la molécule provoque une distorsion plus importante de la matrice et conduit à une augmentation de la barrière à l'inversion qui passe à $200\text{-}250 \text{ cm}^{-1}$.

Dans le xénon, malgré une légère contraction d'ensemble due à l'inclusion de l'ammoniac, la distorsion ne dépend ni de l'orientation, ni de l'inversion de la molécule. La matrice est donc rigide et le site de substitution est tel que la molécule peut effectuer des mouvements translationnels de grande

amplitude. La barrière orientationnelle est plus faible que dans l'argon mais le couplage orientation-translation est considérablement augmenté dans ce cas.

Dans l'azote, deux positions d'équilibre symétriques par rapport au centre du site et selon un axe C_3 du cristal sont obtenues. Dans ces configurations la molécule est bloquée en orientation, son axe étant colinéaire à l'axe C_3 du cristal et l'inversion est très fortement empêchée. La condition la plus favorable pour permettre l'inversion de la molécule correspond à une translation simultanée du centre de masse de l'ammoniac d'une position d'équilibre à sa symétrique, suivie d'une réorientation autour de l'axe moléculaire et d'une légère réorientation des molécules de la matrice les plus proches.

b. Les mouvements

L'étude des différents mouvements incluant l'inertie de la matrice et de la molécule lors de l'inversion et de l'orientation a été effectuée au chapitre 3. Rappelons que le modèle inertiel introduit, par rapport au modèle rigide, quatre particularités nouvelles :

- La masse réduite de la molécule dans son mouvement d'inversion est maintenant effective puisqu'elle tient compte de l'entraînement de la masse totale de l'ammoniac et des molécules d'azote voisines. Il en résulte une matrice de masse non diagonale qui dépend du mode normal S . De la même façon, les moments d'inertie rotationnels I_B et I_C de l'ammoniac deviennent des paramètres effectifs dépendant de S .
- L'énergie potentielle ressentie par la molécule dans ses mouvements d'inversion et d'orientation est également effective par suite de la double dépendance en S et $\vec{\alpha}$ de cette énergie. (dépendance implicite à travers le mouvement d'entraînement et explicite à travers l'énergie d'interaction molécule-matrice).

- Cette énergie potentielle est également corrigée par la dépendance en S et $\vec{\Omega}_0$ des constantes de force harmoniques et anharmoniques attachées aux vibrations de réseau et en particulier à la vibration du centre de masse de la molécule.
- Un terme d'amortissement caractéristique du couplage entre les mouvements $(S, \vec{\Omega}_0)$ et les vibrations de réseau introduit de plus une correction dans la partie cinétique d'inversion-orientation.

Ces modifications apparaissent en fait par l'intermédiaire de la dépendance en S et $\vec{\Omega}_0$ des déplacements $\underline{\xi}$ $(S, \vec{\Omega}_0)$ de la molécule d'ammoniac et des atomes ou molécules de la matrice, voisins de NH_3 .

Nota : Dans l'article qui suit, on a utilisé la notation $\underline{d}$ au lieu de $\underline{\xi}$.

2. Résultats

La dépendance en S et $\vec{\Omega}_0$ des déplacements statiques $\underline{\xi}$ apparaît très différente pour les trois matrices. Dans l'argon, on remarque une variation de $\underline{\xi}$ avec S et $\vec{\Omega}_0$ qui dépend de la configuration relative de NH_3 et de ses voisins. En fait cette variation reste faible car la molécule se satisfait relativement bien de la taille du site vacant. Les variations de $\underline{\xi}$ n'excèdent pas, en moyenne, $0.2 \text{ \AA}$ lorsque la molécule se réoriente ou/et s'inverse. Dans une matrice de xénon, $\underline{\xi}$ est en revanche totalement indépendant de S et $\vec{\Omega}_0$. Enfin, en matrice d'azote, c'est essentiellement le déplacement du centre de masse de la molécule qui dépend de S et $\vec{\Omega}_0$. Dans ce dernier cas, la variation de $\underline{\xi}$ avec S et $\vec{\Omega}_0$ est très importante, de l'ordre de $0.9 \text{ \AA}$.

De ces constatations, il résulte que la masse réduite effective de l'ammoniac piégée dans l'argon et le xénon reste voisine de la masse réelle

($\mu^{\text{eff}}/\mu \sim 1.03$ et 1.06 respectivement) alors que la valeur correspondante en matrice d'azote est considérablement différente ($\mu^{\text{eff}}/\mu \sim 1.82$). De même, les moments d'inertie attachés à la rotation de l'ammoniac dans les matrices de gaz rare sont légèrement amplifiés ($I^{\text{eff}}/I \sim 1.13$ et 1.03 pour Ar et Xe). L'énergie potentielle effective suit un comportement différent de la masse pour les trois matrices puisque la dépendance en S reste faible pour les matrices d'argon et d'azote alors que l'anharmonicité importante de la vibration du centre de masse de NH_3 dans la matrice de xénon contribue à augmenter cette dépendance. Enfin, le terme d'amortissement apparaît relativement peu important, bien que plus grand pour l'azote, dans les trois matrices.

3. Conséquences spectroscopiques

Les conséquences apportées au schéma des niveaux d'inversion et d'orientation de l'ammoniac par la prise en compte des modifications de masse, mouvement d'inertie et énergie potentielle et l'introduction de l'amortissement sont les suivantes :

- Le calcul de l'éclatement du doublet d'inversion, attaché aux transitions rovibrationnelles (branche Q)

$$|0 \pm 1 m 1\rangle \rightarrow |1 \mp 1 m'1\rangle \quad (\text{espèce E})$$

de l'ammoniac en matrice de gaz rare et aux transitions de vibration-libration :

$$|0 \pm 0 0 0\rangle \rightarrow |1 \mp 0 0 0\rangle \quad (\text{espèce A})$$

$$|0 \pm 1 1 1\rangle \rightarrow |1 \mp 1 1 1\rangle \quad (\text{espèce E})$$

en matrice d'azote, donne :

$\Delta\nu = 24, 21$ et 1.3 cm^{-1} pour la série Ar, Xe et N_2 respectivement ; les valeurs expérimentales sont $24, 22$ et 1.65 cm^{-1} .

Le même calcul effectué dans le modèle rigide donnerait 26, 29 et 26 cm^{-1} !

- La séparation des niveaux de rotation les plus bas correspondant à la transition rotationnelle :

$$|0 - 0 0 0\rangle \rightarrow |0 + 1 m 0\rangle \quad (\text{espèce A})$$

pour la molécule d'ammoniac piégée en matrice de gaz rare est 17.6 cm^{-1} (Ar) et 18.5 cm^{-1} (Xe) dans le modèle de la matrice entraînée. Les valeurs expérimentales sont 18 cm^{-1} et 17.8 cm^{-1} respectivement. Le modèle rigide conduirait à une valeur unique pour les deux matrices de 19.8 cm^{-1} .

Le modèle développé ici semble donc incontestablement meilleur pour prédire les données spectroscopiques que le modèle rigide des chapitres 5 et 6. Cependant, il faut noter que ces deux modèles donnent en fait des résultats très voisins pour NH_3 en matrice d'argon et ils peuvent donc indifféremment constituer une base de départ appropriée pour étudier les mécanismes relaxationnels. Il n'en serait pas de même pour les matrices de xénon et d'azote (GIR, 1984, 1987).

Chemical Physics 110 (1986) 447-464
North-Holland, Amsterdam

THE ORIENTATION-INVERSION MOTIONS OF AMMONIA TRAPPED IN MATRIX. AN INERTIAL MODEL

C. GİRARDET and A. LAKHLIFI

Laboratoire de Physique Moléculaire, UA CNRS 772, Université de Besançon, 25030 Besançon Cedex, France

Received 9 June 1986

Good doorway stationary states for the inversion and orientation of ammonia trapped in rare gas and nitrogen matrices are determined in order to interpret the narrowing of the ν_2 inversion doublet and the hindering of the molecular rotation. A pseudomotional crystal model (MC) is developed to describe the coupling between the optical (inversion + orientation) modes and the lattice vibrations. With respect to the rigid crystal model already studied, the MC model introduces additional static, dynamical and kinetical contributions in the optical mode hamiltonian. Among these additional terms, the cubic and quartic anharmonicities of the motion of the molecule center of mass, the effective mass corrections and the damping due to the matrix surrounding are shown to be very different in the three matrices Ar, Xe and N_2 . Numerical results on the inversion doublet splitting and on the rotational level spacing of ammonia agree with the observed data.

1. Introduction

Medium- and high-resolution experiments have been recently performed on ammonia trapped in rare gas and nitrogen matrices [1,2]. The recorded infrared spectra have been interpreted independently [3,4]. However, when the series of spectra recorded in Ar, Kr, Xe and N_2 matrices are considered, they exhibit interesting specific features regarding the physical quantities measured. Indeed, the data collected in table 1 show that:

- (i) The hindering of the rotational motions of NH_3 increases in the series: gas, Ar, Kr, Xe and N_2 .
- (ii) The hindering of the tunnelling motion of NH_3 increases according to the same series.
- (iii) The blue-shift of the ν_2 vibrational frequency of NH_3 increases in the series: gas, Xe, Kr, Ar and N_2 .
- (iv) The lifetime of the fundamental vibrational level of NH_3 increases in the series: Ar, Kr, Xe, N_2 and gas.

Table 1
Data issued from experiments

	Gas	Ar	Kr	Xe	N_2
orientational barrier ^{a)} (cm^{-1})	—	24	30	52	≈ 600
inversion doublet splitting ^{b)} (cm^{-1})	36.3	24	23	22	1.65
vibrational frequency shift ^{c)} (cm^{-1})	—	18	16.5	14.6	19.5
lifetime of the ν_2 vibra- tional mode (ns) ^{b)}		10^2	6×10^2	3×10^3	5×10^4

^{a)} The estimation of the barrier is done for an ammonia molecule trapped in an undistorted octahedral site.

^{b)} Ref. [1].

^{c)} Blue-shift frequency of the ν_2 vibrational band due to the matrix; cf. ref. [1].

While each feature could be understood independently, the consistency between the physical consequences provided by the four items is much more difficult to interpret. The increase of the angular potential experienced by the ammonia molecule trapped in nitrogen matrix (item (i)) is clearly due to the quadrupole electrostatic interactions [4], but potential calculations performed for ammonia trapped in argon and xenon lead to a reverse rotational hindering for these two matrices with respect to experimental data. In contrast, these potential calculations conveniently interpret [5] the frequency shifts (item (iii)) in terms of an increasing perturbation of the vibrational motion of ammonia due to the matrix. This latter feature is however difficult to conciliate with (ii) since the effect of the interaction potential on the ammonia inversion and vibration seems to be reversed in argon and xenon. Moreover, the narrowing of the inversion doublet in nitrogen matrix is magnified by a factor 14 with respect to the rare gas matrices. Still much more obscure appears the last item (iv) since the population relaxation is much more efficient in rare gas than in nitrogen, and in argon than in xenon.

The aim of the present article is an understanding of the orientation-inversion motions (items (i) and (ii)) of ammonia in the three matrices Ar, Xe and N_2 . From a conceptual way, the accuracy of the vibrational and angular dependence of potentials is not very good, but the striking differences observed in Ar, Xe and N_2 matrices suggest that the oversimplified models used, up to now, to describe the ammonia dynamics rather than the potential inaccuracies are responsible for the discrepancies between experiments and calculations.

Based on the idea that the internal (vibration-inversion) modes of ammonia are more or less coupled to its orientational motions and to the translational modes of the molecule and the matrix atoms, calculations are performed on the dynamics of an intricate system constituted by the ammonia molecule and its nearest neighbor (nn) matrix atoms. Recent papers [6] have been devoted to the description of a 1D tunnelling system coupled to a harmonic bath, and to the solution of the dynamical problem for a bilinear coupling. A rather different method is used here; the stationary optical (inversion + orientation) states of a somewhat "dressed" ammonia molecule are determined through successive renormalization schemes. Potential calculations provide the equilibrium configurations of the molecule and of the nn matrix atoms in terms of the inversion and orientation variables (s , Ω) in the adiabatic approximation. These data are then used to build the eigenequation connected to the optical states. This eigenequation contains additional terms with respect to that connected to the isolated ammonia. Additional potential terms account for the coupling of the optical variables with the harmonic bath and for the anharmonic corrections to the dynamics of the molecule and its nn atoms. Additional kinetic terms characterize the simultaneous translational motions of the molecule and of its neighbors. Also, a viscous term appears which accounts for a damping of the motions of ammonia, embedded in a deformable surrounding.

In section 2, we first discuss whether a rigid crystal model or a pseudomotional crystal model is more suitable for determining the minimum potential energy for the "molecule + matrix" system. The crystal distortion is thus calculated and compared for the three matrices (Ar, Xe, N_2). The optical eigenstates of ammonia are then determined in section 3 after the estimation of the various renormalization terms. A classical version of the model is given in appendix B and it appears as an extension to symmetric tops and to the inversion motion of a model discussed by Manz [7] for CO trapped in argon. A discussion of the reliability of the present method and its pertinency in explaining the rotation-inversion spectra of ammonia is presented in section 4.

2. The system, the interaction energy and the statics

2.1. General

An ammonia molecule undergoes inversion, orientation and translation motions in a dynamical rare gas

or nitrogen matrix. The potential energy of the doped matrix is written as

$$U = \sum_{ij} v_{ij}(\xi) + \sum_i \hat{V}_{0i}(s, \Omega, \xi) + v(s). \quad (1)$$

v_{ij} is the pairwise Lennard-Jones potential between two matrix atoms of a perfect crystal; $\hat{V}$ is the potential between the molecule and the matrix, minus that between the (substituted) host atom and the matrix; $v(s)$ characterizes the internal potential of ammonia. The variables s , Ω and ξ are connected to the inversion and orientation of the molecule and to the lattice vibrations including the translation of the center of mass of the molecule. Here, inversion is a one-dimensional motion; the normal coordinate s is given in radian [3] ($s(\text{\AA}) = 1.02s$ (radian)) and the potential expression is the usual harmonic-exponential form used in ref. [8]. The external potential V_{0i} is a sum of a molecular contribution (electrostatic terms for N_2 , plus induction terms) and of an atom-atom contribution (dispersion plus short range). V_{0i} is then expanded in the absolute crystal frame as

$$V_{0i} = \sum_{lpq} \mathcal{A}_{pq}^l(r_{0i}, \Omega_i, s) D_{p,q}^l(\Omega), \quad (2)$$

where $\mathcal{A}$ depends [3,5] on the inversion variable s , on the instantaneous distance vector r_{0i} between the ammonia and the i th rare gas atom or N_2 molecule, and, for a nitrogen matrix only, on the orientation of the i th N_2 molecule. D is the usual rotation matrix connected to the molecular orientation.

A preliminary step for the study of the dynamics of such an intricate system is the determination of stationary good doorway states and the separation (when possible) of the various motions. This step rests on the detailed analysis of the potential surface (eq. (1)) and on experimental observations. Two asymptotic cases labelled RC (rigid crystal) and MC (motional crystal) can be considered for the calculation of the matrix distortion around the trapped molecule. These cases rest on the adiabatic separation between the optical (inversion + orientation) and bath modes (lattice vibrations).

For high-frequency optical modes, as expected for excited rotational or vibrational states, the molecule behaves approximately as a sphere for the neighbouring atoms. The radius and the shape of this sphere vary according to one of the motions (rotation or inversion), or both, being rapid or slow. In this case, the matrix is distorted in a nearly isotropic way and the magnitude of the distortion (contraction or dilatation) depends on the matrix rigidity.

In contrast, when rotation and/or inversion are low-frequency motions, as expected for the ground state and first excited rotational and vibrational states of ND_3 and NH_3 , the matrix distorts anisotropically and recovers different quasi-equilibrium configurations for different values of the orientation and inversion variables of the molecule.

Intermediate cases occur in fact where the separation into low- and high-frequency modes can become suspicious. Except at the resonance, these cases can still be treated within the framework of the adiabatic separation by carefully examining the more convenient (RC or MC) model, as it will be discussed in further sections.

2.2. Calculation of the matrix distortion

The distortion of the first four matrix shells is obtained by minimizing the total energy U . This leads to a system of coupled equations for the displacements of all the atoms which can be solved from Green function formalism in the small distortion hypothesis. The displacement of the i th atom is then written as (cf. appendix A)

$$d_i^\alpha(s, \Omega, \xi_0) = \sum_{\beta j} G_{ij}^{\alpha\beta}(s, \Omega, \xi_0) \nabla_j^\beta \hat{V}_{0j}(s, \Omega, \xi_0) \quad (3)$$

for a given value of the inversion (s), orientation (Ω) and molecule translation (ξ_0) variables. $\mathbf{G}$ is the Green function tensor defined as

$$\sum_{\alpha i} [\nabla_k^\gamma \nabla_i^\alpha v_{ki} + \nabla_{0i}^\gamma \nabla_{0i}^\alpha \hat{V}_{0i}(s, \Omega, \xi_0)] G_{ij}^{\alpha\beta} = \delta_{\gamma\beta} \delta_{kj}. \quad (4)$$

The first term within the bracket characterizes the force constant of the perfect crystal and the second term is the force constant defect due to the presence of the molecule. The symbol ∇ labels the usual gradient tensor. The calculation of $G_{ij}^{\alpha\beta}(s, \Omega, \xi_0)$ is performed iteratively from the knowledge of the perfect crystal Green tensor $\mathbf{g}$ defined by

$$\sum_{\alpha i} (\nabla_k^\gamma \nabla_i^\alpha v_{ki}) g_{ij}^{\alpha\beta} = \delta_{\gamma\beta} \delta_{kj}. \quad (5)$$

The components of this latter tensor $\mathbf{g}$ are given in the literature [9] for the various rare gas crystals and may be approximately calculated for the nitrogen matrix (cf. appendix A).

The energy of the subsystem formed by the molecule and the 54 matrix atoms of the first four shells is

$$U_S = \sum_{i,j}^{54} v_{ij}(d(s, \Omega, \xi_0)) + \sum_i^{54} V_{0i}(s, \Omega, d(s, \Omega, \xi_0)) + v(s) \quad (6)$$

and we can then define the relative energy $\Delta U_S = U_S(s, \Omega, \xi_0) - U_S^0$ (U_S^0 is the energy of the 55 atoms of the perfect crystal: 54 atoms + the substituted atom) which depends on the degrees of freedom of the molecule only. This energy ΔU_S characterizes the matrix defect for a given molecular configuration.

2.3. Results

The energy ΔU_S is studied here in the two asymptotic cases previously mentioned.

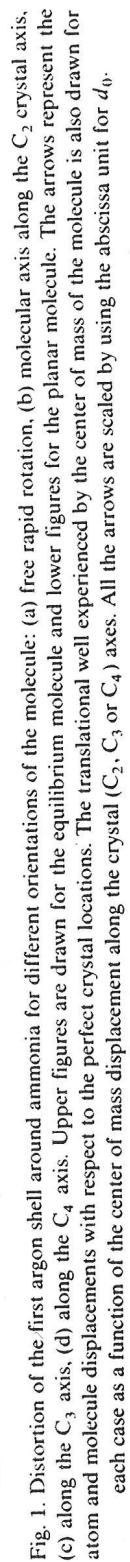
2.3.1. Ammonia trapped in argon

In the RC case, where the ammonia molecule rotates freely and without inversion (em configuration; equilibrium molecule), the isotropic expansion of the first matrix shell is 0.044 Å, whereas it increases to 0.050 Å when the molecule undergoes rapid inversion motions (pm configuration; planar molecule). Fig. 1a exhibits the potential well experienced by ammonia when its c.m. is displaced from the equilibrium position. The well shape is nearly harmonic with a deeper minimum by about 100 cm⁻¹ for the em configuration.

Figs. 1b, 1c and 1d correspond to the MC case. They show the first matrix shell distortion and the corresponding potential shape for the ammonia c.m., when the C₃ molecular symmetry axis is directed along C₂, C₃ or C₄ axes of the crystal, respectively. For the em configuration, the matrix distortion is about 0.1 Å and takes approximately the shape of the molecule: it therefore varies when ammonia rotation proceeds. The orientational equilibrium of ammonia is nearly the same along the three crystal axes and the translational well is quasiharmonic. The distortion, in the pm configuration, is larger as it may be seen in fig. 1 (lower schemes). The most favourable ammonia orientation is along the C₂ axis, and the energy minimum is enhanced by 200–250 cm⁻¹, with respect to the em case.

2.3.2. Ammonia trapped in xenon

Fig. 2 exhibits the same quantities as fig. 1 but for a xenon matrix. The matrix contraction is about 0.15 Å, but in contrast with the argon matrix, it does not depend on the orientation and internal (em or pm) conformation of the molecule in the MC model. Indeed, a xenon matrix behaves, with regards to ammonia, like a rigid, nearly static crystal after it has been relaxed. As a consequence, the potential energy



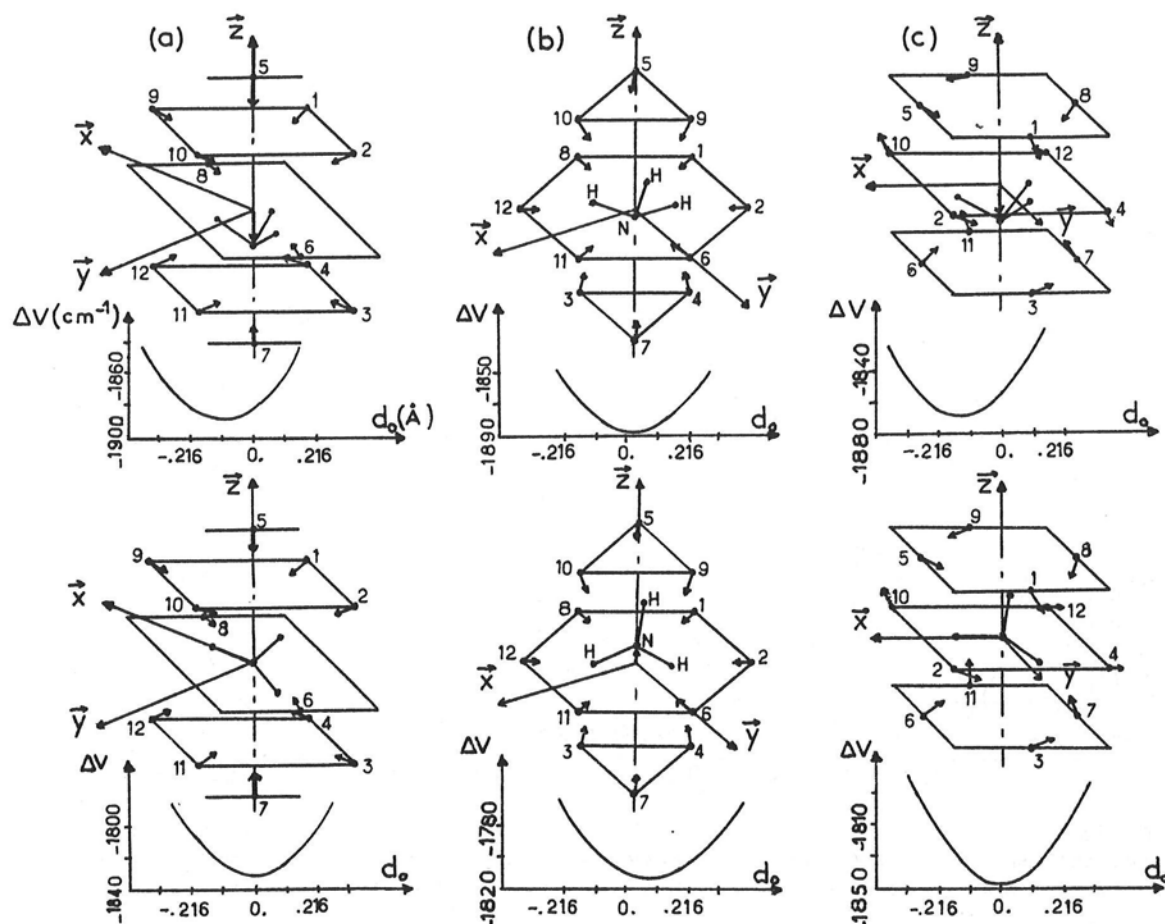


Fig. 2. Distortion of the first xenon shell around ammonia for the three molecule orientations: (a) along C_2 , (b) along C_3 , (c) along C_4 , and translational well experienced by the center of mass of the molecule. Upper figures are drawn for the equilibrium molecule and lower figures for the planar molecule.

experienced by the molecule is insensitive to the molecular inversion and rotation coordinates. Therefore the orientational surface is flat and the inversion barrier height is about 50 cm^{-1} .

On the basis of these features, we therefore could conclude that ammonia would rotate and undergo inversion more freely in xenon than in argon, in clear opposition with the experimental conclusions. However, it may be noted that the translational well (cf. fig. 2) is much flatter in xenon, and large amplitude vibrational motions are expected for the c.m. of ammonia. This motion can obviously be coupled to the rotation-inversion dynamics of the molecule and modify in a fundamental way the previous interpretation as shown in section 4.

2.3.3. Comparison with ammonia trapped in nitrogen

The potential surface of ammonia trapped in N_2 matrix has been already studied [4]. So, we give here the main features only which permit a comparison with the rare gas matrices. NH_3 librates in nitrogen, and the libration appears as a high-frequency motion with respect to lattice vibrations. These latter motions are themselves rapid motions with respect to the inversion mode in the vibrational states $v = 0$

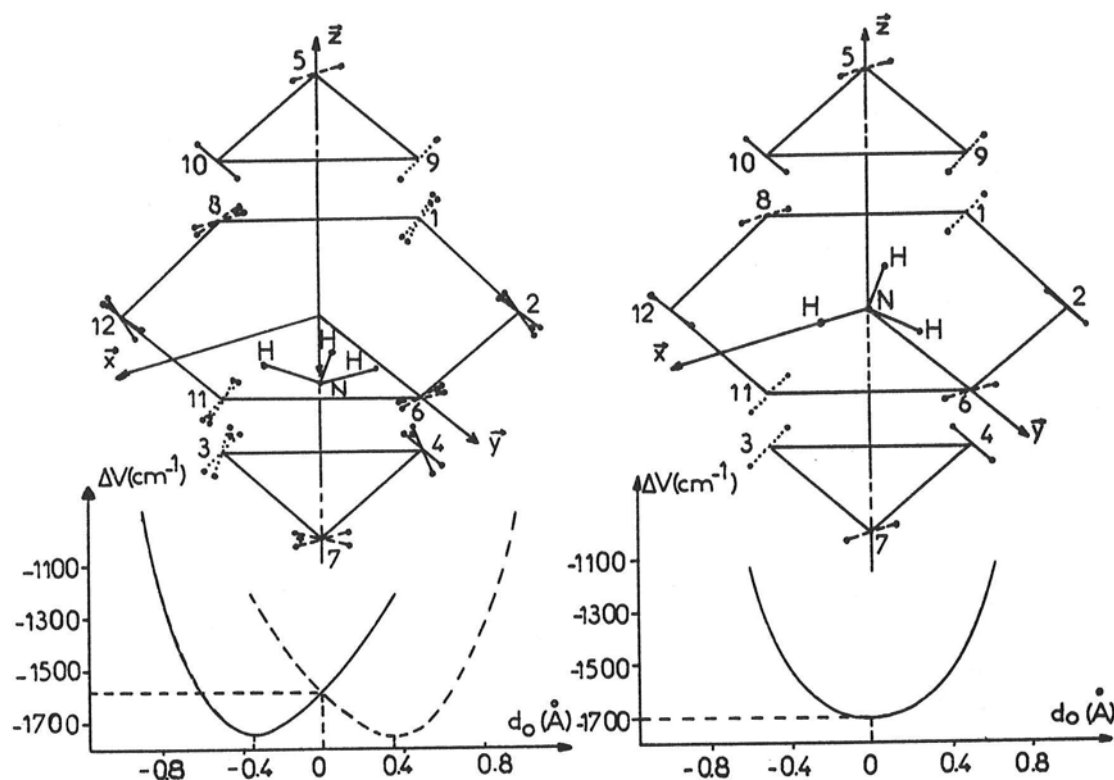


Fig. 3. Distortion of the first nitrogen shell around ammonia; the ammonia axis is locked in the C_3 crystal configuration; left-hand side: for the equilibrium molecule, right-hand side: for the planar molecule. The translational well experienced by the c.m. of NH_3 is also drawn; the dashed curve is connected to the inverted molecule in the symmetric well.

and $\nu = 1$. Due to the electrostatic interaction potential between NH_3 and N_2 , the total interaction energy experienced by the ammonia molecule is highly anisotropic. As a consequence, two (mirror image) equilibrium positions of the c.m. of the molecule displaced by about $\pm 0.36 \text{ \AA}$ from the substitutional site center are calculated along the C_3 crystal axis (cf. fig. 3). Moreover, the surrounding N_2 molecules, in the MC model, slightly reorient with respect to the perfect configuration obtained when the ammonia c.m. is located at the site center. Due to the potential anisotropy, inversion can only proceed if, simultaneously, the c.m. of the molecule is displaced from a given position ($0.36 \text{ \AA}$) to its mirror image position ($-0.36 \text{ \AA}$) and the H atoms rotate by 60° around the molecular axis (spinning motion). The potential well connected to the molecule translation therefore appears as a symmetric two-minimum well.

2.3.4. Conclusion

From the previous analysis of the potential energy, one can then conclude that:

(i) Argon behaves as a non-rigid matrix for ammonia (and the deuteride species) whereas xenon and nitrogen are rigid matrices. As a consequence, ammonia accommodates well from the substitutional site in argon, but this site is too large in xenon and very anisotropic in nitrogen.

(ii) The shape of the orientational-translational potential surface is flat for rare gas and sharp for nitrogen. As a consequence, the inversion motion is favoured in rare gas by a simultaneous rotation-translation of the molecule whereas such a process, which implies the rotation in nitrogen, is not possible.

(iii) The molecular translational well is very narrow (harmonic) in argon, anharmonic in xenon and with two equivalent minima in nitrogen. This anharmonicity can be responsible for a strong coupling with the rotation–inversion in xenon and only with the inversion in nitrogen. In other words, whereas the harmonic approximation can be used to describe the molecule c.m. motion and the lattice vibrations in argon, the introduction of anharmonicities is required in xenon and nitrogen.

3. The eigenstates of the system

3.1. The total hamiltonian in the pseudomotional matrix model

The total hamiltonian of the system is written as

$$\mathcal{H} = \left[\frac{p_s^2}{2\mu} + v(s) \right] + \left[\frac{p_\theta^2}{2B} + \frac{p_\chi^2}{2C} + \frac{(p_\phi - \cos\theta p_\chi)^2}{2B \sin^2\theta} \right] + \left[\sum_{i=0}^N \frac{p_i^2}{2m_i} \right] + \sum_{ij} v_{ij}(\xi) + \sum_i \hat{V}_{0i}(s, \Omega, \xi). \quad (7)$$

The successive terms in eq. (7) are the inversion hamiltonian for the free ammonia with reduced mass μ , the rotational kinetic hamiltonian for ammonia with moments of inertia $B = A$ and C , the translational kinetic operator for the matrix atoms with mass $m_i = m$ ($i \neq 0$), including the NH_3 c.m. ($i = 0$), the lattice potential operator and the molecule–matrix interaction operator.

As explained in appendix B, the displacement ξ_i of atom i is separated into a statistical displacement d_i given by eq. (3) and a dynamical displacement u_i . Thus, in the rigid crystal model (RC), $d_i \neq 0$ does not depend on the optical coordinates s and Ω , while d_i is a function of s and Ω in the motional crystal model (MC). Within the approximation of the MC model, and according to the results of the classical version developed in appendix B, the s and Ω dependence of d_i introduces effective kinetic constants (effective masses and moments of inertia) and an effective potential operator. In the quantum version, eq. (7) can be rewritten in the same form but after changing p_w ($w = s, \theta, \phi$ and χ) by an effective momentum $\tilde{p}_w$ defined as

$$\tilde{p}_w = p_w - \sum_{i=0}^{N'} \frac{\partial d_i}{\partial w} \cdot p_i, \quad (8)$$

where $\tilde{p}_w$ accounts for the simultaneous motion of the surrounding matrix when the variable w moves. The number N' ($= 55$, section 2) of atoms involved in this simultaneous motion can in fact be reduced to 13, including the ammonia c.m. and the 12 nn atoms. The bath hamiltonian is then given by

$$\mathcal{H}_B = \sum_{ij\alpha\beta} K_{ij}^{\alpha\beta}(s, \Omega) p_i^\alpha p_j^\beta / 2 - \sum_i L_i^\alpha(s, \Omega, p_s, p_\Omega) p_i^\alpha + \sum_{ij} v_{ij}(d(s, \Omega); u) + \sum_i \hat{V}_{0i}(s, \Omega, d; u), \quad (9)$$

where p is the momentum conjugated to the dynamical translation variable u ($u \equiv \{u_i\}$; $i = 0, \dots, N$). $K_{ij}(s, \Omega)$ labels the effective inverse matrix of masses defined as

$$K_{ij}^{\alpha\beta}(w) = \frac{1}{m_i} \left(\delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} + \frac{m_i}{I_w} \frac{\partial d_i^\alpha}{\partial w} \frac{\partial d_j^\beta}{\partial w} \right); \quad I_w = \mu, B, C \quad \text{or} \quad B \sin^2\theta. \quad (10)$$

Note that this matrix is not diagonal and has different components along x , y and z , even for a given atom i . This means that an atom behaves differently from a kinetical point of view according to its motion

being along x or y or z since it experiences a different mass. This feature obviously characterizes the strain between the optical and translational variables and would disappear if $\mathbf{d}$ does not depend on w .

Eq. (9) contains another kinetical term which accounts for the simultaneous evolution of the matrix translation when ammonia moves. Indeed $L_i(s, \Omega, p_s, p_\Omega)$ appears as a damping term defined as

$$L_i^\alpha(w, p_w) = \frac{1}{I_w} \left[\frac{\partial d_i^\alpha}{\partial w} p_w + \frac{p_w}{2} \left(\frac{\partial d_i^\alpha}{\partial w} \right) \right]. \quad (11)$$

The modification of the position of the matrix surrounding when inversion and rotation of ammonia proceed is also contained in the potential terms, in an indirect way (through $\mathbf{d}$) for the matrix potential v_{ij} and in both ways (indirect and direct) for the ammonia-matrix potential $\hat{V}_{0i}$.

The remaining contribution to $\mathcal{H}$ (eq. (7)) characterizes the bath independent terms given by

$$\mathcal{H}_S = \frac{p_s^2}{2\mu} + v(s) + \frac{p_\theta^2}{2B} + \frac{p_\chi^2}{2C} + \frac{(p_\phi - \cos\theta p_\chi)^2}{2B \sin^2\theta} + \sum_{ij} v_{ij}(\mathbf{d}; 0) + \sum_i \hat{V}_{0i}(s, \Omega, \mathbf{d}; 0). \quad (12)$$

One can then solve the bath eigenequation connected to $\mathcal{H}_B$ in the adiabatic approximation; let $\mathcal{E}_B(s, \Omega, p_s, p_\Omega)$ and $\psi_B(s, \Omega)$ be the eigensolutions of $\mathcal{H}_B$, then $\mathcal{E}_B$ will be added in eq. (12) and it will appear as an effective potential for $\mathcal{H}_S$.

3.2. The bath hamiltonian

An accurate determination of the eigenelements of the hamiltonian $\mathcal{H}_B$ would require the diagonalization of $\mathcal{H}_B$ at the harmonic expansion order and the inclusion of the potential anharmonicity through a perturbative treatment. In fact neither the harmonic potential hamiltonian nor the kinetic terms are diagonal in a strict sense, even when we use the description of the normal modes connected to a matrix containing an isotropic defect [3,10]. So, in practice, we will consider an intermediate scheme where the hamiltonian $\mathcal{H}_B^0$, defined as

$$\mathcal{H}_B^0 = \frac{1}{2} \sum_{ij\alpha\beta} K_{ij}^{\alpha\beta}(s, \Omega) p_i^\alpha p_j^\beta + \frac{1}{2} \sum_{ij\alpha\beta} \phi_{ij}^{\alpha\beta}(s, \Omega) u_i^\alpha u_j^\beta, \quad (13)$$

is the standard (zero-order) hamiltonian and $\Delta\mathcal{H} = \mathcal{H}_B - \mathcal{H}_B^0$ characterizes the perturbation. The force constant $\phi_{ij}^{\alpha\beta}$,

$$\phi_{ij}^{\alpha\beta} = \nabla_\alpha \nabla_\beta [v_{ij}(\mathbf{d}(s, \Omega)) + V_{0i}(s, \Omega, \mathbf{d})], \quad (14)$$

and the inverse mass matrix $K_{ij}^{\alpha\beta}$ depend on the optical variable. When the non-diagonality and the time dependence of the K matrix are neglected, the harmonic hamiltonian $\mathcal{H}_B$ is diagonalized by the normal coordinate transformation [11]

$$u_i^\alpha = (\frac{1}{2}\hbar)^{1/2} \sum_{f=1}^{nN} \left(\frac{K_{ii}^{\alpha\alpha}}{\omega_f} \right)^{1/2} B_{\alpha i}(f) (b_f + b_f^\dagger), \quad n = 3(\text{RG}) \quad \text{or} \quad 5(N_2). \quad (15)$$

$B_{\alpha i}(f)$ are the orthonormalized eigenvectors of the dynamical matrix of the defect crystal and b_f ($b_f^\dagger$) are the phonon annihilation (creation) operators for the mode f with frequency ω_f .

The ground state of the perturbed crystal is then calculated as ^{*}

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_B(s, \Omega, p_s, p_\Omega) = & \frac{1}{2} \hbar \sum_f \omega_f + \sum_f \left(3J_{ffff} - 11 \frac{|J_{fff}|^2}{\hbar \omega_f} \right) \\ & + 3 \sum_{f, f' \neq f} \left[J_{fff'f'} - \frac{|J_{fff'}|^2}{\hbar} \left(\frac{1}{2\omega_f + \omega_{f'}} + \frac{1}{\omega_f + 2\omega_{f'}} + \frac{1}{\omega_{f'}} \right) \right] \\ & - \sum_{f, f', f''} \frac{|J_{ff'f''}|^2}{\hbar(\omega_f + \omega_{f'} + \omega_{f''})} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha i} \left[(K_{ii}^{\alpha\alpha})^{-1/2} L_i^\alpha \right]^2 \\ \equiv & \mathcal{V}(s, \Omega) - \frac{1}{2} \sum_{\alpha i} \left[(K_{ii}^{\alpha\alpha})^{-1/2} L_i^\alpha \right]^2. \end{aligned} \quad (16)$$

The terms $J_{ff'f''f'''}(s, \Omega)$ and $J_{ff'f''}(s, \Omega)$ are respectively defined as

$$\begin{aligned} J_{ff'f''f'''} = & \frac{1}{24} \left(\frac{1}{2} \hbar^2 \right)^2 \sum_{i\alpha\beta\gamma\delta} \nabla_\alpha \nabla_\beta \nabla_\gamma \nabla_\delta \hat{V}_{0i}(s, \Omega) \left(\frac{K_{ii}^{\alpha\alpha} K_{ii}^{\beta\beta} K_{ii}^{\gamma\gamma} K_{ii}^{\delta\delta}}{\omega_f \omega_{f'} \omega_{f''} \omega_{f'''}} \right)^{1/2} \\ & \times [B_{\alpha i}(f) - B_{\alpha 0}(f)] [B_{\beta i}(f') - B_{\beta 0}(f')] [B_{\gamma i}(f'') - B_{\gamma 0}(f'')] [B_{\delta i}(f''') - B_{\delta 0}(f''')] \end{aligned} \quad (17)$$

and

$$\begin{aligned} J_{ff'f''} = & \frac{1}{6} \left(\frac{1}{2} \hbar^2 \right)^{3/2} \sum_{i\alpha\beta\gamma} \nabla_\alpha \nabla_\beta \nabla_\gamma \hat{V}_{0i}(s, \Omega) \left(\frac{K_{ii}^{\alpha\alpha} K_{ii}^{\beta\beta} K_{ii}^{\gamma\gamma}}{\omega_f \omega_{f'} \omega_{f''}} \right)^{1/2} \\ & \times [B_{\alpha i}(f) - B_{\alpha 0}(f)] [B_{\beta i}(f') - B_{\beta 0}(f')] [B_{\gamma i}(f'') - B_{\gamma 0}(f'')]. \end{aligned} \quad (18)$$

They appear as correcting terms of the harmonic energy calculated at the first-order expansion for the quartic contribution and at the second-order expansion for the cubic one. The latter term in eq. (16) is the second-order correction to the damping contribution; indeed the first-order correction vanishes since the viscous term requires the virtual absorption (emission) of phonons. Note that the calculation of J requires the knowledge of the normal modes of the perturbed crystal. To evaluate the J , we will assume the decoupling Einstein scheme in the following.

3.3. The effective hamiltonian for the molecule

The effective hamiltonian connected to the inversion and orientation motions of the trapped molecule is obtained, after adding the expression (eq. (16)) of $\mathcal{E}_B$ to eq. (7), as

$$\mathcal{H}_S^e = \sum_w \frac{p_w^2}{2I_w^e(s, \Omega)} + i\hbar \sum_w \eta_w(s, \Omega) p_w + v(s) + \sum_{ij} v_{ij}(d) + \sum_i \hat{V}_{0i}(s, \Omega) + \mathcal{V}^e(s, \Omega). \quad (19)$$

The sum runs over the variables w ($= s, \theta, \phi$ and χ). The effective mass (or moment of inertia) I_w is defined as

$$I_w^e \approx I_w \left\{ 1 + \sum_{\alpha i} \left\{ \frac{m_i}{I_w} \left(\frac{\partial d_i^\alpha}{\partial w} \right)^2 \left[1 + \frac{m_i}{I_w} \left(\frac{\partial d_i^\alpha}{\partial w} \right)^2 \right]^{-1} \right\} \right\}. \quad (20)$$

^{*} A similar calculation is performed to determine the free energy of a perfect crystal in ref. [12].

This feature shows that the effective mass (moment of inertia) of the trapped molecule is enhanced with respect to that of the isolated molecule. The enhancement factor is proportional to the square of the first derivatives of the displacement vectors of the 12 nn atoms and of the center of mass of the molecule. The damping of the optical motions by the matrix surrounding is characterized by

$$\eta_w = \frac{1}{I_w} \sum_{\alpha i} \left\{ \frac{m_i}{I_w} \frac{\partial d_i^\alpha}{\partial w} \frac{\partial^2 d_i^\alpha}{\partial w^2} \left[1 + \frac{m_i}{I_w} \left(\frac{\partial d_i^\alpha}{\partial w} \right)^2 \right]^{-1} \right\}. \quad (21)$$

Note that the calculation of η_w requires the knowledge of the first and second derivatives of the displacement vectors d_i . Lastly, the potential term $\mathcal{V}^e(s, \Omega)$ is defined as

$$\mathcal{V}^e(s, \Omega) = \mathcal{V}(s, \Omega) + \sum_w \frac{\hbar^2}{8I_w} \sum_{\alpha i} \left\{ \frac{m_i}{I_w} \left(\frac{\partial^2 d_i^\alpha}{\partial w^2} \right)^2 \left[1 + \frac{m_i}{I_w} \left(\frac{\partial d_i^\alpha}{\partial w} \right)^2 \right]^{-1} \right\}, \quad (22)$$

where $\mathcal{V}(s, \Omega)$ appears in eq. (16).

To summarize, the MC model leads to an effective hamiltonian for the trapped molecule which appears to be very different from the hamiltonian used in previous studies [3]. It first introduces an effective static potential which, implicitly (through d) and explicitly depends on the variables s and Ω whereas the RC model introduces only the explicit dependence. Second, it accounts for the anharmonic motions of the molecule c.m. and moreover for the s and Ω dependence of the anharmonic frequencies. Third, it introduces effective reduced mass and moment of inertia for the molecule. Fourth, it exhibits a damping term of the optical motions by the matrix. The s and Ω dependence of d may be determined from eq. (3) (see also eq. (A.1)).

3.4. The optical eigenstates

The eigenequation connected to the effective hamiltonian $\mathcal{H}_S^e$ (eq. (19)) must be numerically solved without separating the s and Ω variables. However, in practice, an iterative scheme can be performed by using as zero-order step, on the one hand, the free rotational states $|JMK\rangle$ of ammonia trapped in rare gas matrices [3] and the harmonic librational states $|jmk\rangle$ in nitrogen matrix [4], and on the other hand, the free molecule for the inversion states [3]. The various additional kinetic and potential terms are taken into account through intense perturbation treatments already used [3,4]. Note that the inclusion of the damping term requires some changes in the calculation [13] of the eigenelements, in contrast with potential (eq. (22)) and mass (moment of inertia) (eq. (20)) corrections which do not provide any formal modification of the hamiltonian expression. The numerical solutions of the inversion eigenequation are obtained by using a Runge–Kutta interpolation method [13]. We then proceed as follows: (i) determine the inversion states for the zero-step orientational basis, (ii) calculate the new orientational states for the em configuration, (iii) determine the inversion states for these perturbed orientation states.

4. Results and discussion

The s and Ω dependence of the various contributions to the effective hamiltonian of ammonia (effective static and dynamic potentials including the lattice anharmonicities, effective mass and damping term) can be determined from the preliminary calculation of the variation with s and Ω of the displacement vectors of the molecule and of the nn atoms.

4.1. The s dependence of the distortion vectors

The s dependence of the displacement vectors of the center of mass of the molecule and of some characteristic first-shell atoms is drawn in fig. 4 for the argon and xenon matrices and for three different orientations of the molecular axis.

In argon matrix, the displacements d_i along the C_2 and C_3 crystal axes are similar but those along the C_4 axis have a singular behavior with much more intense variations. The displacement d_0 of the center of mass of the molecule is an odd or even function of s according to the molecular axis being directed along the C_2 or C_4 axis. Along C_3 , this displacement has not such a symmetric (antisymmetric) behavior. The slope modulus of the function $d_0(s)$ varies between 0.37 Å (for the C_2 axis) and 0 (for the C_4 axis). In contrast, the displacements d_i connected to the atoms of the first matrix shell do not exhibit any symmetry, therefore the point $s = 0$ is neither a maximum ($\partial d_i / \partial s \neq 0$) nor an inflexion point ($\partial^2 d_i / \partial s^2 \neq 0$). The modulus of the slope of the function $d_i(s)$ varies between 0 and 0.15 Å (C_2) or 0.23 Å (C_3), or 0.25 Å (C_4). Note that all the atoms do not contribute in a similar way.

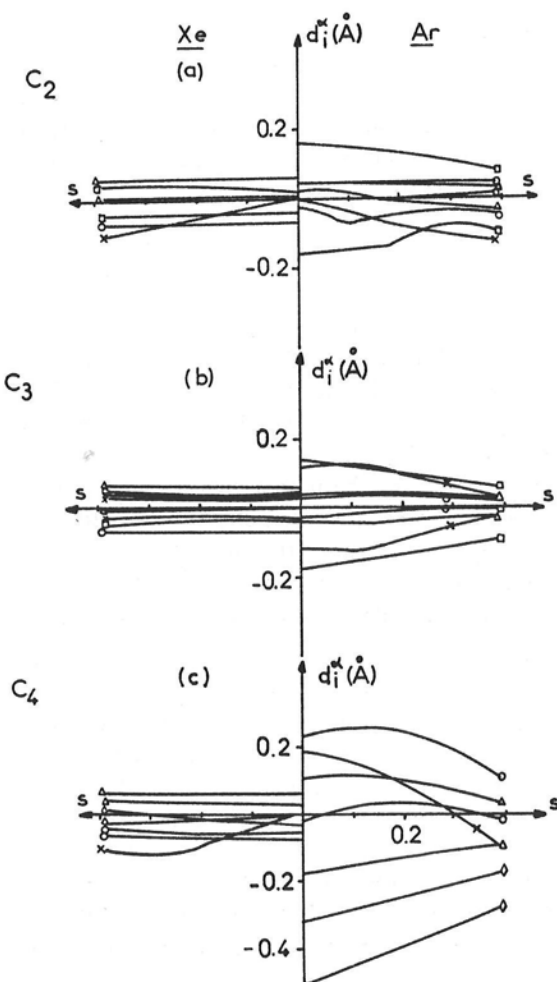


Fig. 4. Behavior of the components of the displacement vector d_i with the inversion coordinate s for three orientations of the ammonia axis: along C_2 (a), C_3 (b) and C_4 (c), and for the argon (right-hand side) and xenon (left-hand side) matrices. The drawn curves correspond to the displacement of the ammonia c.m. and to characteristic atoms: (x) d_0 , (Δ) d_1 , (◇) d_4 , (□) d_5 , (○) d_{12} .

In xenon matrix, the displacements d_i ($i \neq 0$) do not significantly depend on s (cf. section 2.3.2); thus the first and second derivatives of d_i with respect to s vanish. The molecular c.m. displacement is an odd function of s when the molecular axis is along C_2 and C_4 axes with a great slope ($|\partial d_0/\partial s| \approx 0.26 \text{ \AA}$) and is asymmetric with a small slope along C_3 .

If the molecule rotation was considered as a high-frequency mode with respect to the inversion frequencies (as expected in the vibrational ground state), the average over the free rotation of the molecule would lead to a vanishing value for d_0 and to equal radial displacements d_i for the twelve nn atoms. d_i would vary with s from 0.044 to 0.050 $\text{\AA}$ according to the molecule being at its equilibrium configuration or planar.

In nitrogen matrix, the displacement d_0 is an asymmetric function of s when the molecular axis is along the equilibrium C_3 crystal axis (cf. fig. 3). The slope of $d_0(s)$ becomes very large in this case since $|\partial d_0/\partial s| \approx 0.92 \text{ \AA}$. The slopes connected to the displacements of the surrounding atoms vary between 0 and 0.22 $\text{\AA}$ for the three more perturbed N_2 molecules or 0.11 $\text{\AA}$ for the six less perturbed molecules pertaining to the hexagonal plane.

4.2. The Ω dependence of the distortion vectors

Fig. 4 also exhibits the Ω dependence of the displacement vector d_i for the three orientations. In argon the variations of d_i ($i = 0, \dots, 12$) with Ω do not exceed 0.05 $\text{\AA}$ for the C_2 and C_3 orientations, but they can become larger ($\approx 0.2 \text{ \AA}$) when the molecule is directed along the C_4 axis. In xenon, the calculations lead to similar results for d_0 whatever the orientation of the molecular axis, and the matrix distortion ($d_i(\Omega)$, $i = 1, 12$) is nearly insensitive to the molecule rotation. In nitrogen, the librational modes of ammonia are high-frequency modes and the MC model becomes inefficient in this case.

4.3. Effective contributions

The static part of the potential energy described by the term $\sum_i \hat{V}_{0i}(s, \Omega) + \sum_{ij} v_{ij}(d(s, \Omega))$ is less intense in xenon than in argon as a consequence of the pseudomotions of the matrix. This effective contribution leads therefore to more free inversion and rotation motions of the molecule than those obtained in the rigid crystal model. Moreover, since this contribution is smaller in xenon, it would result in more free motions in xenon than in argon, in disagreement with experimental findings.

The dynamical part of the potential is predominantly responsible for the increase of the inversion and rotation hindering of ammonia in a xenon matrix. Indeed, while the main contribution to the lattice and molecule c.m. dynamics is mainly harmonic for ammonia trapped in argon, the quartic anharmonicity strongly increases in xenon due to large amplitude vibrations of ammonia in its cell. Fig. 5a shows the behavior of the dynamical contribution in terms of a renormalized frequency $\omega^e(s, \Omega)$ such that (eq. (22))

$$\mathcal{V}^e(s, \Omega) \approx \frac{1}{2} \hbar \omega^e(s, \Omega). \quad (23)$$

A striking different behavior can be observed between argon and xenon. In nitrogen, both cubic and quartic anharmonicities provide corrections to $\omega^e(s, \Omega)$, but they are less drastic than in xenon.

The modification of the reduced mass of ammonia when inversion proceeds is given in fig. 5b for three different conditions on the orientation motion. When rotation is free in argon and xenon matrices, the effective mass μ^e is respectively equal to 1.05μ and to 1.0μ . In a locked configuration, when the ammonia orientation is fixed along the C_3 crystal axis, the effective mass increases to 1.35μ in the two matrices. An accurate calculation using the effective orientational potential yields values of μ^e equal to 1.03μ (Ar) and 1.06μ (Xe). The striking feature is the drastic increase of the reduced mass of ammonia in nitrogen ($\mu^e \approx 1.82\mu$) connected to the necessary translation of the ammonia c.m. when inversion proceeds.

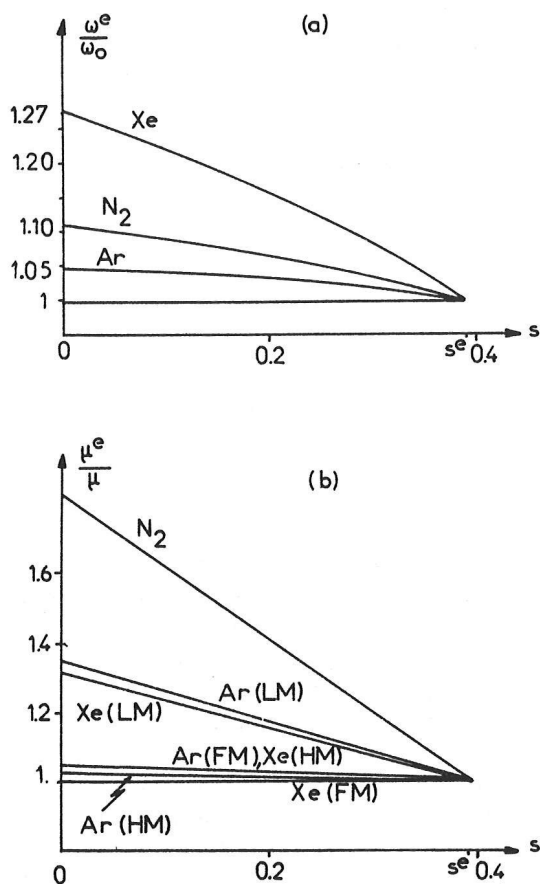


Fig. 5. Behavior with the inversion coordinate of the effective dynamical frequency (a) and of the effective mass (b) for the three matrices Ar, Xe and N₂. These effective quantities are reduced by their values obtained in the em configuration. (b) is drawn for three rotational conditions: free rotation (FM) of ammonia, locked molecule (LM) and hindered rotation (HM) for argon and xenon matrices.

Table 2
Comparison between the results of the RC and MC models and experimental data

		h^e (cm ⁻¹) ^{a)}	μ^e (g mol ⁻¹) ^{b)}	$I_s^e \eta_s$ ^{c)}	$\Delta \nu$ (cm ⁻¹) ^{d)}	$I_{\text{D}}^e / I_{\text{D}}^{\text{g}}$ ^{e)}	$\delta \nu$ (cm ⁻¹) ^{f)}
Ar	RC	2249	2.487	0	26	1	19.8
	MC	2278	2.561	0	24	1.13	
				0.5	23		17.6
	exp.	-	-	-	24	-	18 ± 0.25
Xe	RC	2204	2.487	0	29	1	19.8
	MC	2293	2.611	0	21		
				0.5	20.5	1.03	18.5
	exp.	-	-	-	22	-	17.8
N ₂	RC	2234	2.487	0	26		
	MC	2234	4.576	0	1.3		
				1	1.25		
	exp.	-	-	-	1.65		

^{a)} Calculated value of the inversion barrier; the gas value is 2074 cm⁻¹.

^{b)} Effective mass of ammonia; the gas value is 2.487 g mol⁻¹.

^{c)} Two values 0 and 0.5 (or 1) of the reduced damping parameter are considered. Remind that $0 \leq I_s^e \eta_s \leq 1$ for the three matrices.

^{d)} The inversion doublet splitting for ammonia is obtained as the sum of the splittings of the vibrational levels $\nu = 0$ and $\nu = 1$.

^{e)} Reduced values of the moment of inertia for ammonia.

^{f)} Level spacing between the $J = 0$ and $J = 1$ rotational states. Experimental data from ref. [1].

The corresponding modification of the moments of inertia I_w^e of ammonia due to the matrix pseudorotation and to the molecule c.m. translation appears to be more significant in argon than in xenon. The calculated values of the ratio I_w^e/I_w are respectively equal to 1.13 (Ar) and 1.03 (Xe). No tentative to discriminate the various moments of inertia ($w = \theta, \phi$ and χ) has been done and these results must be considered as average values for the three orientational variables.

The evaluation of the damping term η is more difficult to get. From results of section 4.1, we can nevertheless give a range of values for the product $\eta_s I_s^e$ between 0 and 0.5 for Ar and Xe and 0 and 1.0 for N_2 . The orientational damping η_Ω has been neglected.

4.4. Comparison with experimental data

The calculated values of the inversion doublet splitting $\Delta\nu$ connected to the fundamental ν_2 vibration of ammonia and of the rotational spacing $\delta\nu$ (equal to $\hbar^2/B$ for the isolated molecule) are compared in table 2 with experimental data [1]. For comparison, the results obtained in the RC model and in the present MC model are given with some characteristics, such as the effective barrier height and the effective mass for the inversion motion ^{*}.

The calculated values of the inversion doublet $\Delta\nu$ are close to the experimental values in the two models for ammonia trapped in argon. The MC model gives however the better result due to the effective mass correction. In a xenon matrix, the translational dynamics of the molecule is clearly required to permit a close comparison with experiments and the RC model appears to be inadequate. In a nitrogen matrix, the crucial effect is due to the effective mass correction which cannot be taken into account in the RC model. Note that the damping term provides a small correction to the doublet splitting (table 2).

In a similar way, we give in table 2 the rotational spacing of the pure rotation spectra of ammonia in argon and xenon matrices. The calculated spacings in argon matrix within the framework of the two models agree with the experimental value. This shows here again that the RC and MC models are both adequate for ammonia trapped in argon. In contrast, the RC model is irrelevant in a xenon matrix because it underestimates the orientational barrier. Indeed, an examination of the anharmonic contributions to the orientational potential energy shows that they reduce the site symmetry experienced by ammonia in xenon. The perfect O_h crystal site symmetry is changed into a D_2 site symmetry which consequently enhances the rotational hindering. Two additional effects (the increase of the moment of inertia and of the rotation hindering) thus act to give the rotational spacing calculated in table 2 for the xenon matrix.

5. Conclusion

The pseudomotional crystal model developed here appears as an intermediate method for treating, in a quantitative way, the coupling between the motions of a host matrix and a guest molecule. Indeed, this model provides an accurate determination of the stationary states of the optical system. These can be directly tested on the so-called bar spectrum which is the preliminary step toward the calculation of the band profile. In this sense, and within its range of applicability, this MC model appears much more pertinent than the cruder rigid crystal model as shown in section 4.4. Its applicability rests on the criterion for the separation of low- and high-frequency motions. It would therefore be still more convenient for the deuterated ammonia for which the rotation and inversion motions are lower-frequency modes than for the protonated species. Beyond its range of applicability, a numerical treatment of the dynamical equations for the whole "molecule + matrix" system requires over simplifications (reduction of the number of coupled

^{*} Note however that these data are not sufficient to obtain the accurate results since the doublet splitting depends also on the shape of the barrier.

equations, linear coupling approximation between the motions) which spoil the accuracy of the calculations.

Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge fruitful discussions with Professor D. Robert.

Appendix A. The (s, Ω) dependence of the matrix distortion

The displacements of the matrix atoms are calculated in eq. (3) in a numerical way. We give here an analytical version that allows the (s, Ω) dependence of $\mathbf{d}$ to be determined.

The analytical expression for the displacement along the component α of the i th atom (including $i = 0$ for the molecule) is obtained, at the quadratic order, as

$$d_i^\alpha = - \sum_{\gamma k j} \left[g_{ik}^{\alpha\gamma} - \sum_{\substack{\beta l \\ \epsilon m}} g_{il}^{\alpha\beta} \nabla_{\beta 0j} \nabla_{\epsilon 0j} \hat{V}_{0j} (\delta_{lj} - \delta_{l0}) (\delta_{mj} - \delta_{m0}) g_{mk}^{\epsilon\gamma} \right] \nabla_{\gamma 0j} \hat{V}_{0j} (\delta_{kj} - \delta_{k0}), \quad (\text{A.1})$$

where $\mathbf{g}$ is the static Green function of the perfect crystal, and $(-\nabla \hat{V}_{0j})$ and $(\nabla \nabla \hat{V}_{0j})$ are the force and force constant connected to the binary potential between the molecule and the j th atom. These two latter quantities depend on the inversion and orientation variables (s, Ω) .

A.1. Rare gas matrices

To get an analytical expression of d_i^α , one can disregard the influence of non-nearest neighbors both in expressions of $\mathbf{g}$ and V , neglect the anisotropy of $\mathbf{g}$ and assume that

$$\begin{aligned} \nabla_{\alpha 0j} \hat{V}_{0j} &\approx (\alpha_{0j}/r_{0j}) \hat{V}'_{0j}(r_{0j}), \\ \nabla_{\alpha 0j} \nabla_{\beta 0j} \hat{V}_{0j} &\approx (\alpha_{0j} \beta_{0j}/(r_{0j})^2) \hat{V}''_{0j}(r_{0j}). \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

This leads to the displacement of atom 1 along x as

$$d_1^x = -2^{-1/2} g^{xx}(1) (1 - 2g^{xx}(1) \hat{V}'_{01}) \hat{V}'_{01} + 2^{1/2} g^{xx}(0) g^{xx}(1) (V''_{05} - V'_{05} + V''_{08} - V'_{08}), \quad (\text{A.3})$$

with

$$g^{xx}(1) = g^{xx}(000) - g^{xx}(110), \quad g^{xx}(0) = g^{xx}(000). \quad (\text{A.4})$$

The various values of $\mathbf{g}$ can be found in ref. [9] since the nomenclature used here for the definition of the $\mathbf{g}$ tensor is the same. The location of the atoms is given for instance in fig. 1a. The displacement of any other atom ($j = 1, \dots, 12$) along any other direction (y or z) can be obtained in a straightforward way as for eq. (A.3).

A.2. Nitrogen matrix

The relations (A.2) and (A.3) hold for a fcc Bravais crystal. An extension of these results to the N_2 crystal with Pa3 structure and four molecules per unit cell [15] is not straightforward. An analytical

expression of the matrix distortion can nevertheless be calculated when the static Green function between the i th N atom of molecule i and the i' th N atom of molecule j (i and i' are equal to 1 or 2) is given by

$$g_{i,j,i'}^{\alpha\beta} = \tilde{g}_{N_2}(r_{i,j,i'}) \alpha_{i,j,i'} \beta_{i,j,i'} / r_{i,j,i'}^2, \quad (\text{A.5})$$

where $\tilde{g}_{N_2}$ is a function that characterizes the pure crystal and

$$r_{i,j,i'} = r_{ij} + \frac{1}{2}(r_i - r_{j,i'}), \quad (\text{A.6})$$

where r_{ij} is the distance between the c.m. of the i th and j th molecules and r_i characterizes the position of the i th atom of molecule i with respect to its center of mass.

The displacement of atom 1 of N_2 molecule 1 along x is then approximately given at the first order expansion by

$$d_{1,1}^x = \sum_{\gamma=x,y,z} \left(g_{1,1,0}^{x\gamma} - \sum_{j_i=2,4,5,8} g_{1,1,j_i}^{x\gamma} \right) \nabla_{\gamma 0,1} \hat{V}_{0,j_i}, \quad (\text{A.7})$$

where the Green functions $\mathbf{g}$ can be easily evaluated from eq. (A.5) and the knowledge of the force constants for the perfect nitrogen crystal and the crystal symmetry [3,14].

Appendix B. Lagrangian expression

The kinetic part of the lagrangian of the total system considered as a classical system is

$$\mathcal{L}_K = \frac{1}{2} \mu \dot{s}^2 + \frac{1}{2} B (\dot{\theta}^2 + \dot{\chi}^2 \sin^2 \theta) + \frac{1}{2} C (\dot{\chi} \cos \theta + \dot{\phi})^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^N m_i \xi_i^2, \quad (\text{B.1})$$

where $\xi_i = \mathbf{d}_i + \mathbf{u}_i$. In the RC model $\mathbf{d}_i$ is independent of the optical variables s and Ω , whereas $\mathbf{d}_i$ is a function of s and Ω in the MC model. In a general way, one can write

$$\dot{\xi}_i = \left(\frac{\partial \mathbf{d}_i}{\partial s} \dot{s} + \frac{\partial \mathbf{d}_i}{\partial \Omega} \dot{\Omega} \right) + \dot{\mathbf{u}}_i, \quad (\text{B.2})$$

where Ω stands for the Euler angles θ , ϕ and χ . Eq. (B.2) is then substituted into eq. (B.1); this yields a new expression of $\mathcal{L}_K$ in terms of effective masses and moments of inertia for the molecule as

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_K = & \frac{1}{2} \mu^{\text{eff}} \dot{s}^2 + \frac{1}{2} B^{\text{eff}} \dot{\theta}^2 + \frac{1}{2} (B + C)^{\text{eff}} \dot{\chi}^2 + \frac{1}{2} C^{\text{eff}} \dot{\phi}^2 \\ & + \sum_i m_i \left[\frac{\partial \mathbf{d}_i}{\partial \theta} \frac{\partial \mathbf{d}_i}{\partial \phi} \dot{\theta} \dot{\phi} + \frac{\partial \mathbf{d}_i}{\partial \theta} \frac{\partial \mathbf{d}_i}{\partial \chi} \dot{\theta} \dot{\chi} + \left(\frac{\partial \mathbf{d}_i}{\partial \phi} \frac{\partial \mathbf{d}_i}{\partial \chi} + \frac{C \cos \theta}{m_i} \right) \dot{\phi} \dot{\chi} \right] \\ & + \sum_i \frac{1}{2} m_i \dot{\mathbf{u}}_i^2 + \sum_i m_i \left(\frac{\partial \mathbf{d}_i}{\partial s} \dot{s} + \frac{\partial \mathbf{d}_i}{\partial \theta} \dot{\theta} + \frac{\partial \mathbf{d}_i}{\partial \phi} \dot{\phi} + \frac{\partial \mathbf{d}_i}{\partial \chi} \dot{\chi} \right) \cdot \dot{\mathbf{u}}_i. \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

The corresponding generalized momenta are given by

$$p_s = \mu^{\text{eff}} \dot{s} + \sum_i m_i \frac{\partial \mathbf{d}_i}{\partial s} \cdot \dot{\mathbf{u}}_i,$$

C. Girardet, A. Lakhlifi / Orientation-inversion of ammonia in matrices

$$\begin{aligned}
 p_\theta &= B^{\text{eff}} \dot{\theta} + \sum_i m_i \frac{\partial d_i}{\partial \theta} \left(\frac{\partial d_i}{\partial \phi} \dot{\phi} + \frac{\partial d_i}{\partial \chi} \dot{\chi} \right) + \sum_i m_i \frac{\partial d_i}{\partial \theta} \cdot \dot{u}_i, \\
 p_\phi &= C^{\text{eff}} \dot{\phi} + \left[C \cos \theta \dot{\chi} + \sum_i m_i \frac{\partial d_i}{\partial \phi} \left(\frac{\partial d_i}{\partial \chi} \dot{\chi} + \frac{\partial d_i}{\partial \theta} \dot{\theta} \right) \right] + \sum_i m_i \frac{\partial d_i}{\partial \phi} \cdot \dot{u}_i, \\
 p_\chi &= (B + C)^{\text{eff}} \dot{\chi} + \left[C \cos \theta \dot{\phi} + \sum_i m_i \frac{\partial d_i}{\partial \chi} \left(\frac{\partial d_i}{\partial \phi} \dot{\phi} + \frac{\partial d_i}{\partial \theta} \dot{\theta} \right) \right] + \sum_i m_i \frac{\partial d_i}{\partial \chi} \cdot \dot{u}_i, \\
 p_i &= m_i \left(\dot{u}_i + \frac{\partial d_i}{\partial s} \dot{s} + \frac{\partial d_i}{\partial \Omega} \dot{\Omega} \right),
 \end{aligned} \tag{B.4}$$

where

$$\mu^{\text{eff}} = \mu \left[1 + \sum_i \frac{m_i}{\mu} \left(\frac{\partial d_i}{\partial s} \right)^2 \right], \quad I^{\text{eff}} = I \left[1 + \sum_i \frac{m_i}{I} \left(\frac{\partial d_i}{\partial \Omega} \right)^2 \right]; \quad I = B, C \text{ or } B + C. \tag{B.5}$$

The potential part of the lagrangian $\mathcal{L}_p$ is written as

$$\begin{aligned}
 \mathcal{L}_p &= -\frac{1}{2} \sum_{ij} \nabla \nabla v_{ij}(\mathbf{d}) \mathbf{u}_i \mathbf{u}_j - \sum_i V_{0i}(s, \Omega, \mathbf{d}) - \frac{1}{2} \sum_i \nabla \nabla V_{0i}(s, \Omega, \mathbf{d}) \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_0 \\
 &\quad - \sum_{n=3} \frac{1}{n!} \sum_i \nabla^n V_{0i}(s, \Omega, \mathbf{d}) \cdot (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_0)^n,
 \end{aligned} \tag{B.6}$$

where the harmonic approximation for the matrix motions is assumed to be valid but not sufficient for the motion of the center of mass of the molecule, as calculated in section 2.3 for xenon. Note that the atom-atom potential v_{ij} depends on s and Ω through the displacement $\mathbf{d}$ only, whereas V_{0i} is a direct and indirect (through $\mathbf{d}$) function of s and Ω .

References

- [1] L. Abouaf-Marguin, M.E. Jacox and D.E. Milligan, J. Mol. Spectry. 67 (1977) 34;
B. Gauthier-Roy, P. Boissel, L. Abouaf-Marguin, J. Pourcin and P. Verlaque, J. Mol. Spectry. 115 (1986) 147;
P. Boissel, B. Gauthier-Roy and L. Abouaf-Marguin, J. Chem. Phys. 82 (1985) 1056;
J.A. Cugley and A.D.E. Pullin, Chem. Phys. Letters 17 (1972) 406.
- [2] L. Fredin and B. Nelander, Chem. Phys. 60 (1981) 181;
B. Nelander, Chem. Phys. 87 (1984) 283.
- [3] C. Girardet and A. Lakhlifi, J. Chem. Phys. 83 (1985) 5506;
A. Lakhlifi and C. Girardet, J. Mol. Spectry. 116 (1986) 33.
- [4] C. Girardet, L. Abouaf-Marguin, B. Gauthier-Roy and D. Maillard, Chem. Phys. 89 (1984) 431; 89 (1984) 444.
- [5] A. Lakhlifi and C. Girardet, J. Mol. Struct. 110 (1984) 73.
- [6] P.E. Harris and R. Silbey, J. Chem. Phys. 83 (1985) 5619, and references therein.
- [7] J. Manz, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 1801.
- [8] J.D. Swalen and J.A. Ibers, J. Chem. Phys. 36 (1962) 1914.
- [9] P.A. Flinn and A.A. Maradudin, Ann. Phys. 18 (1962) 81.
- [10] H. Kono and S.H. Lin, J. Chem. Phys. 78 (1983) 2607.
- [11] A.A. Maradudin, Rept. Progr. Phys. 28 (1965) 331.
- [12] W. Ludwig, in: Phonons and phonon interaction, ed. T.A. Bak (Benjamin, New York, 1964).
- [13] A. Lakhlifi, Thèse de Doctorat Besançon, France (1987).
- [14] O. Schnepf and A. Ron, Discussions Faraday Soc. 48 (1969) 26.

HUITIEME CHAPITRE

*"Relaxation d'énergie vibrationnelle de la molécule
d'ammoniac piégée en matrice de gaz rare".*

1. Position du problème

Dans ce chapitre nous nous proposons d'étudier les différents mécanismes de relaxation vibrationnelle de la molécule d'ammoniac piégée en matrice de gaz rares, afin d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus par la technique de double résonance infrarouge-infrarouge. En effet, pour de très faibles concentrations $\lesssim 1/10000$ et pour une température voisine de 8K, les temps de relaxation du premier niveau excité du mode ν_2 de la molécule d'ammoniac piégée dans les matrices d'argon, de krypton et de xénon sont respectivement égaux à 90, 580 et 2600 ns (BOI. 1985) avec une erreur estimée à 25% de la valeur.

Ces temps de relaxation décroissent d'un facteur 2 dans le krypton lorsque la température augmente à $T = 30K$ et d'un facteur 3.5 dans le xénon pour une température $T = 40K$.

2. Méthode d'approche

Dans l'équation (55) du chapitre 3, nous avons donné l'expression de l'Hamiltonien total du système molécule-matrice de gaz rare. Nous avons vu que cet Hamiltonien se séparait en une partie adiabatique (dans une approximation équivalente à l'approximation de Born-Oppenheimer) utilisée pour l'interprétation du profil infrarouge et en un terme appelé $\Delta H(\vec{r}_0, \vec{\Omega}, \vec{u})$ qui caractérisait l'écart à l'approximation de Born-Oppenheimer et qui est responsable de la relaxation de l'énergie vibrationnelle de la molécule. Ce terme sera en fait redéfini comme $h_{BO}^{n'\alpha'n\alpha}(\vec{R}, \vec{\Omega})$ qui va nous permettre d'étudier les canaux possibles de relaxation. Au chapitre 3, la constante de relaxation totale peut être séparée en trois parties (cf. éq. (79) du chapitre 3) qui caractérisent respectivement

- la relaxation par l'intermédiaire des (hautes) niveaux d'orientation de la molécule d'ammoniac et noté W_R ,

- la relaxation multiphononique W_T dont nous ne considérerons que deux processus asymptotiques, sachant que tous les processus intermédiaires peuvent exister :

i) Une relaxation multimode pour laquelle le développement de h'_{B0} en série de Taylor par rapport aux modes normaux de vibration du cristal est arrêté à l'ordre quadratique mais qui fait intervenir les différents modes possibles,

ii) Une relaxation monomode dans laquelle l'ordre du développement de Taylor est élevé mais qui fait intervenir un seul mode,

- enfin, la relaxation mixte W_{RT} qui fait intervenir simultanément les états d'orientation et de phonons assez élevés du système de façon à permettre la relaxation de l'énergie de vibration.

Cette séparation en trois parties de la constante de relaxation et les expressions mêmes de ces trois parties appellent plusieurs commentaires.

Tout d'abord, nous ne considérons ici que le terme direct (premier ordre de perturbation dépendante du temps) de relaxation. Ensuite, la séparation n'est possible qu'au prix d'hypothèses simplificatrices, à savoir, on admet que les états d'orientation de la molécule sont découplés des états de translation du solide, après renormalisation.

En ce qui concerne la relaxation orientationnelle W_R , alors que les niveaux initiaux d'orientation sont perturbés par la matrice, les niveaux finaux d'orientation accessibles pour l'énergie vibrationnelle sont pratiquement des niveaux de rotation libre de la molécule corrigés par l'effet de distorsion centrifuge.

En ce qui concerne la relaxation multiphononique W_T , les niveaux initiaux de vibration de réseau, qu'ils soient relatifs aux modes du cristal ou aux modes de translation du centre de masse de la molécule, peuvent être approchés

de façon convenable par une base d'oscillateurs harmoniques. En revanche, les états finals, en particulier pour la relaxation monomode, requièrent des bases relativement anharmoniques. De plus, comme nous l'avons déjà signalé, tous les processus intermédiaires des deux processus asymptotiques sont possibles avec n_h phonons de fréquence ω_h (mode Γ_h), n'_h phonons de fréquence ω_h , ... à condition toutefois de satisfaire à la conservation de l'énergie totale. Mais les tests effectués et le fait que les mouvements de vibration interne de la molécule soient plus couplés à la vibration de son centre de masse qu'à tout autre atome de la matrice, nous ont montré que le mécanisme relaxationnel monomode multiphononique le plus efficace était connecté au mode local caractéristique à près de 90% de la présence de la molécule en tant que défauts dans la matrice. C'est la raison qui nous a conduit à ne considérer que le processus connecté à ce mode local pour la relaxation monomode.

En ce qui concerne enfin la relaxation mixte impliquant à la fois les états d'orientation et les états de vibration du cristal, il est évident que sa prise en compte multiplie le nombre de canaux possibles et donne la complexité des situations physiques. Un calcul complet de ce terme nous a semblé pas trop compliqué et assez inutile dans la mesure où il ne s'avèrera pas comme le processus dominant de relaxation. Nous n'avons donc extrait de ce calcul que certains cas concrets par comparaison directe avec la relaxation multiphononique W_T .

3. Schéma général

Les différentes contributions à la constante de relaxation totale dépendent en fait de deux quantités fondamentales :

- les éléments de matrice du couplage de Born-Oppenheimer qui apparaissent au carré :

$$| \langle j'm'k'\lambda' | h_{BO}^{n'\alpha'n\alpha} | jmk\lambda \rangle |^2$$

- l'intégrale de défaut d'énergie entre les niveaux initial et final en question définie par :

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-\Gamma(t)} \cos [\Delta\omega_{j'm'k'\lambda', jmk\lambda}^{n'\alpha'n\alpha} t - \Delta(t)]$$

Dans ces quantités, $|jmk\lambda\rangle_{n\alpha}$ représentent les états propres de l'Hamiltonien d'orientation-translation dans l'état de vibration-inversion $|\tilde{n\alpha}\rangle$; $\Delta\omega$ définit l'écart à la résonance entre le niveau initial du système et le niveau final ; $\Delta(t)$ et $\Gamma(t)$ représentent le déplacement total et la largeur totale des niveaux intervenant dans la relaxation.

La première quantité dépend de façon non monotone, comme on peut le voir dans l'article qui suit, des états impliqués dans la relaxation et rien, sinon un calcul rigoureux, ne permet de prévoir son amplitude et sa variation avec les niveaux considérés. Il faut cependant remarquer que ce couplage dépend des coefficients du développement du potentiel dans la base des fonctions de rotation D^4 , D^6 , D^8 ... de la molécule d'ammoniac dans sa matrice.

La seconde quantité a un comportement plus monotone avec le défaut d'énergie puisqu'on peut même prévoir une forme asymptotique simple lorsque $\Delta\omega$ devient supérieur à 400 cm^{-1} . Mais un calcul de la valeur de I demande une étude préalable de $\Delta(t)$ et surtout de $\Gamma(t)$.

Une troisième quantité moins fondamentale apparaît également dans l'expression des constantes de relaxation. Il s'agit de la fonction $\Xi(t)$ qui décrit la non-orthogonalité des états de basse fréquence (orientation et translation) dans deux états vibrationnels différents. Elle a été prise en compte, contribue pour environ 10% à la valeur calculée de W , mais elle ne sera pas discutée ici.

4. Résultats obtenus

Connaissant le niveau de vibration-inversion-orientation initial $|n' = 1, \alpha' = +, j' = 1, m', k' = 0\rangle$ qui correspond à l'état excité expérimental, nous avons calculé les différentes constantes de relaxation et les temps correspondants pour les systèmes NH_3/Ar et NH_3/Xe :

a) Les temps de relaxation purement orientationnels $\tau_R = W_R^{-1}$, à un niveau $|0, \alpha, j, m, k\rangle$ sont donnés dans la table IV de ce chapitre. A titre d'exemple les temps de relaxation pour le niveau $|n = 0, \alpha = +, j = 9, m, k = 0\rangle$ sont 44 ns ($T = 10^\circ\text{K}$), 41 ns ($T = 30\text{K}$) dans la matrice d'argon et 3925 ns ($T = 10^\circ\text{K}$), 2014 ns ($T = 40\text{K}$) dans la matrice de xénon, soit un facteur 100 fois plus grand dans la matrice la plus lourde.

b) Dans la relaxation multiphononique nous avons calculé les temps de relaxation τ_T multimode et monomode local, les valeurs obtenues sont portées dans la table V. Ces temps sont, au moins, trois ordres de grandeur fois plus longs que les précédents mais montrent une dépendance en température plus importante que τ_R . Il faut noter que la relaxation multimode est incontestablement plus efficace que la relaxation monomode.

c) Enfin nous avons évalué les temps de relaxation mixtes τ_{RT} , nous constatons qu'ils sont voisins des temps de relaxation τ_T et donc encore bien supérieurs aux temps de relaxation orientationnelle τ_R .

De ces résultats nous pouvons conclure que la relaxation de la molécule d'ammoniac piégée en matrice de gaz rare est dominée par le mécanisme orientationnel aussi bien dans l'argon que dans le xénon. Il est assez remarquable de constater que nous avons exactement l'ordre de grandeur expérimental du temps de relaxation, par nos calculs. De plus, la dépendance de ce temps avec la température semble être tout à fait en accord avec le comportement observé dans les ex-

périences de double résonance. En effet, si nous admettons que les données expérimentales correspondent à des moyennes sur différents canaux dans un mécanisme possible et sur tous les mécanismes possibles, nous obtiendrions par nos calculs des temps de relaxation augmentés d'un facteur 1.6 lorsque T passe de 10 à 30K pour l'argon et d'un facteur 3.5 lorsque T passe de 10 à 40K pour le xénon !.

VIBRATIONAL RELAXATION OF AMMONIA TRAPPED IN RARE GAS MATRICES

A. LAKHLIFI and C. GIRARDET

Laboratoire de Physique Moléculaire -
U.A. CNRS 772 - Université de Besançon
25030 BESANCON Cedex - France.

ABSTRACT

A theory of the vibrational energy relaxation of a symmetric top molecule trapped in a rare gas matrix is presented. The direct relaxation mechanisms of the energy on the molecular orientation and on the lattice vibrations (including the local modes) are described within the framework of the non-adiabatic coupling between the internal vibrational mode of the molecule and the low frequency external modes. The three types of relaxation constants are analyzed. The transfer to the orientational modes of the molecule is shown to be the more efficient since the corresponding relaxation time ranges between 1 μ sec and 50 nsec, according to the nature of the rare gas matrix and to the temperature. The multiphonon relaxation constant is calculated for two specific de-excitation channels. The phonon multimode process provides relaxation times which range between 1 msec and 10 μ sec. Such a process is a characteristic of the non-adiabatic treatment of the total Hamiltonian. In contrast, the multiphonon monomode process, where the vibrational energy is transferred to the vibration of the center of mass of the molecule, gives larger relaxation times around 1 msec. This process is connected to the high orders in the interaction potential anharmonicity. The third species of relaxation constant which mixes the orientational and translational processes is also analyzed for various typical relaxation channels. The corresponding relaxation times are one order of magnitude longer than those obtained

from the multiphonon mechanisms. The calculated relaxation times are close to the experimental measurements and exhibit the same trends with rare gas changes and temperature rises.

I - INTRODUCTION

In a previous paper ¹, hereafter referred to as I, the medium and high resolution infrared profiles of ammonia trapped in a argon matrix have been calculated within the adiabatic approximation. This approximation which rests on the separation of the vibrational (high frequency) modes and of the orientational and translational (low frequency) modes of the molecule-matrix system, provides a consistent interpretation of the experimental profiles in terms of the vibrational phase relaxation only. The coupling between the molecule orientation and the lattice vibrations has been shown to be responsible for the observed lineshifts and widths. This model conveniently reproduces the line profile of the spectra and its behavior with temperature. The time domain thus explored in this paper I was around 10 to 100 picoseconds.

We consider here the second facet of the relaxation problem, connected to the vibrational energy relaxation of symmetric tops in rare gas crystals. In our model, partly developed by KONO and LIN ² in their study of the relaxation mechanisms of a diatomic molecule (HCl) trapped in a matrix, the energy relaxation can occur when the strain on the adiabatic separation is released. In other terms, the adiabaticity defect between the high and low frequency modes of the total system leads to the appearance of a coupling between the vibration-inversion states of the symmetric top molecule and the orientation or/and the lattice vibrations. Such a coupling is responsible for the energy relaxation. The analytical expression of this coupling can be written as a sum of three contributions depending on the ammonia orientation, on the lattice vibration and on both the orientation-vibration variables. These contributions are responsible for the relaxation channels assisted by the orientation, the phonons and the coupled motions, respectively.

These three types of relaxation channels are then studied in a separate way and the Fermi Golden rule allows the relaxation rates to be determined in terms of the matrix elements of the coupling. These matrix elements are calculated within the framework of the cumulant expansion formalism.

Sec. II is devoted to the discussion of the experimental double resonance infrared-infrared data recorded on the vibrational relaxation rate for the ν_2 mode of ammonia trapped in the rare gas matrices. The theoretical approach for the determination of the relaxation rate is developed in sec. III, and the comparison of the calculated and experimental values for the relaxation times is presented in Sec. IV.

Before the discussion of the relaxation mechanisms for the symmetric top molecules, let us recall that a lot of papers have been devoted to the vibrational relaxation of diatomic molecules trapped in rare gas matrices³. The experimental features concerning either protonated diatomic species⁴⁻⁷ (HCl, NH, OH) and their deuterated forms or molecules with greater moment of inertia⁸⁻⁹ (CO, N₂, Cl₂) have shown that no general rules can be a priori stated regarding the involved relaxation channels ; indeed the energy decay is radiative for CO trapped in argon, phonon-assisted with times about the second for N₂, and probably rotation-assisted with times about the microsecond for OH and NH and about the millisecond for HCl trapped in rare gas matrices. The interpretation of these results in terms of vibrational (V-V) transfers or in terms of energy transfers on localized (V-L) or collective (V-P) acceptor modes has been extensively considered^{2,10-16}. A predominant mechanism has been chosen for each specific system and isolated from the other relaxation channels in order to state on behaviors of the relaxation rate with temperature, concentration of guest (relaxing) molecules ... Several successful interpretations have been proposed based on collisional

methods using either a binary collision ^{17,4} model or a collective collision (multiphonon) model ¹¹⁻¹⁶, less or more assisted by localized (translational or rotational) acceptor modes. In most cases, a quantitative comparison with the experimental data is nevertheless subject to the knowledge of the parameters describing the coupling magnitude connected to the molecule-matrix potential. Moreover, the basis chosen to describe the relaxing system "molecule-matrix" is usually approximated by free rotor and harmonic oscillator bases. The goal of this paper, beside the consideration of symmetric top instead of diatomic, is then to elaborate complete calculations leading to stationary bases much closer to the physical reality. The adiabatic method ² allows us to determine such convenient bases.

II - EXPERIMENTAL FEATURES

Two symmetric top molecules, methyl fluoride and ammonia have been considered in relaxation experiments. The vibrational relaxation of the methyl fluoride CH_3F trapped in rare gas matrices has been studied by various groups ¹⁸⁻²¹ using either high resolution infrared spectroscopy or double resonance infrared-infrared probes. The relaxation of the ν_3 mode has been shown to follow the behavior of the hydrogenated diatomic molecules, i.e. that the protonated species relax energy more efficiently than the deuterated one. In contrast, the behavior of the relaxation time with the matrix species seems to be reversed with respect to the diatomic molecules since this time increases according to the series Ar, Kr, Xe for CH_3F . Further studies ¹⁸ on the methyl fluoride have nevertheless concluded that the deuterated species could relax through an intramolecular transfer process ²². Such a process has not been considered in our theory and we therefore cannot test our approach for this molecule.

The vibrational relaxation of ammonia trapped in rare gas matrices has been investigated by L. Abouaf and coll.²³. The first measurements were in fact limited by the response time of the experimental system. Nevertheless, an upper limit of the lifetime of the first excited vibrational level connected to the umbrella ν_2 mode had been proposed, around the microsecond. Recent double resonance experiments²³, using detectors in the nanosecond domain, show that the characteristic relaxation time of ammonia, excited through the $R(0_0)$ transition, ranges between 10^{-7} s in the lighter matrix (Ne) and 10^{-6} s in the heavier one (Xe), when the temperature does not exceed 15K (Table I). The double resonance signals are single exponentials. The relatively strong dependence of the relaxation rate with temperature up to 40K in the krypton and xenon matrices seems a characteristic of a high order multiphonon process but no definitive conclusions can be stated regarding the relaxation mechanism. Moreover, the relaxation time seems to decrease to 10^{-4} s in a nitrogen matrix, in contrast with the observed increase for diatomic molecules. This is the goal of the present paper, that theoretical calculations on the various relaxation mechanisms can provide some insights on such specific behavior of ammonia trapped in a matrix.

III - THEORY

A. The secular equation

1. The Hamiltonian

The system formed by a symmetric top molecule (NH_3) trapped in a rare gas matrix is described by the Hamiltonian :

$$H = H(S) + H(\vec{R}, \vec{\Omega}) + h_S(S, \vec{R}, \vec{\Omega}) \quad (1)$$

$H(S)$ characterizes the vibration-inversion of ammonia since S is the normal 1D internal mode tied to the ν_2 vibration (umbrella mode). This Hamiltonian

accounts for the matrix influence through the matrix-molecule potential terms which do not depend on the orientation and on the translation of the molecule ¹. $H(S)$ is thus obtained after averaging over the free rotation of the molecule and by fixing the ammonia center of mass (c.m.) at its equilibrium configuration. The second Hamiltonian in eq. (1) describes the external motions of the molecule and the lattice vibrations :

$$H(\vec{R}, \vec{\Omega}) = T_R + T_T + H_L + V^E(\vec{R}, \vec{\Omega}) \quad (2)$$

where T_R and T_T are the kinetic operators for the orientation and the translation of ammonia ; H_L is connected to the lattice vibrations and $V^E(\vec{R}, \vec{\Omega})$ characterizes the external potential which depends on the ammonia orientation $\vec{\Omega}$ and on the instantaneous distance $\vec{R}$ between the ammonia c.m. and any matrix atom. The remaining operator h_S in eq. (1) defines the coupling between the external $(\vec{R}, \vec{\Omega})$ and internal (S) variables. It is expressed as a Taylor series expansion, in terms of the internal variable S, quenched at the quadratic order as :

$$h_S(S, \vec{R}, \vec{\Omega}) \cong \sum_{i=1}^2 \frac{1}{i!} \Delta V_i(\vec{R}, \vec{\Omega}) \cdot S^i \quad (3)$$

The coefficients ΔV_i already defined in paper I (eq. (6)) are responsible for the non-adiabaticity effects between the internal and external degrees of freedom. These coefficients are expressed as the successive derivatives of the molecule-matrix potential with respect to the variable S, as :

$$\Delta V_i(\vec{R}, \vec{\Omega}) = \sum_{\ell pq} \frac{\partial^i A_{pq}^{\ell}}{\partial S^i}(\vec{R}) D_{pq}^{\ell}(\vec{\Omega}) \quad (4)$$

$D(\vec{\Omega})$ and $A(\vec{R})$ are the usual rotation matrices ²⁴ for the molecule and the radial

potential functions ¹ which depend on the instantaneous distances $\vec{R}$. The coefficients $\Delta V_i(\vec{R}, \vec{\Omega})$ are then separated into three contributions (cf. App. A), as :

$$\Delta V_i(\vec{R}, \vec{\Omega}) = \Delta V_i(\vec{R}) + \Delta V_i(\vec{\Omega}) + \Delta' V_i(\vec{R}, \vec{\Omega}) \quad (5)$$

which characterize the purely translational part of the potential, the orientational part and the mixed part, respectively.

2. The non-adiabatic treatments

The usual method for solving the eigenequation connected to H would be to consider h_S as a small perturbative term with respect to the Hamiltonian $H(S) + H(\vec{R}, \vec{\Omega})$ and to determine the matrix elements of h_S in the kets $|\tilde{n}\alpha\rangle \otimes |jmk\lambda\rangle$ defined as the tensorial product of the kets of $H(S)$ and $H(\vec{R}, \vec{\Omega})$. n and α label the vibration ($n = 0, 1$) and inversion ($\alpha = \pm$) quantum numbers, and j, m, k, λ are connected to the molecule orientation and to the lattice vibrations. The tilde symbol means that such a basis is adiabatic. The calculation of the matrix elements $\langle \tilde{n}\alpha | \otimes \langle jmk\lambda | h_S(S, \vec{R}, \vec{\Omega}) | \tilde{n}'\alpha' \rangle \otimes |j'm'k'\lambda' \rangle$ would then lead to the determination of the relaxation constants.

In fact, another approach is used, which seems to be more accurate¹, by solving the eigenequation tied to $H(S) + h_S(S, \vec{R}, \vec{\Omega})$ up to the second order of the quasidegenerate perturbation theory. The corresponding eigenkets then define a non-adiabatic basis for H as a combination of the adiabatic kets :

$$|v\rangle \equiv |\alpha jmk\lambda\rangle = \sum_{\tilde{n}'''\alpha'''} a_{\tilde{n}'''\alpha'''}^{n\alpha}(\vec{R}, \vec{\Omega}) |\tilde{n}'''\alpha'''\rangle \otimes |jmk\lambda\rangle_{n\alpha} \quad (6)$$

The coefficients $a_{\tilde{n}'''\alpha'''}^{n\alpha}(\vec{R}, \vec{\Omega})$ are themselves expressed in terms of the potential coefficients $\mathcal{V}_i$ (cf. App. A) and the index $n\alpha$ means that the

orientation-lattice vibration kets are calculated in the $|\tilde{n\alpha}\rangle$ state. Note, moreover, that the lattice vibrations contain the motion of the molecule c.m..

Straightforward calculations lead to the expression of the energy for the v^{th} level of the total system, as :

$$E_v = \tilde{E}_v + \sum_{v' \neq v} \langle v' | H'_{BO} | v \rangle \quad (7)$$

The energy $\tilde{E}_v$ is defined as :

$$\tilde{E}_v = \tilde{E}_{n\alpha} + E_{jmk\lambda}^{n\alpha} \quad (8)$$

where the energy $E_{jmk\lambda}^{n\alpha}$ connected to the orientation-translation modes is a solution of the adiabatic Hamiltonian :

$$H_{n\alpha}^{\sim} = H(\vec{R}, \vec{\Omega}) + h_S^{n\alpha}(\vec{R}, \vec{\Omega}) \quad (9)$$

$H_{n\alpha}^{\sim}$ has been already discussed in paper I and separated into orientational, translational and mixed terms, as :

$$H_{n\alpha}^{\sim} = H_R^{n\alpha}(\vec{\Omega}) + H_T^{n\alpha}(\vec{R}) + H_{RT}^{n\alpha}(\vec{R}, \vec{\Omega}) \quad (10)$$

The eigensolutions of $H_{n\alpha}^{\sim}$ have been computed in paper I.

The non-diagonal matrix elements in eq. (7) are characterized by the Hamiltonian H'_{BO} which describes the Born-Oppenheimer-like coupling between the high frequency vibrational mode of the molecule and all the low frequency external modes. These matrix elements are written in terms of three kinetic operators T_R , T_T and T_L defined in eq. (2), as :

$$\begin{aligned} \langle v' | H'_{BO} | v \rangle = & \sum_{n''\alpha''} \{ \gamma_{\alpha'} \langle j'm'k'\lambda' | a_{n''\alpha''}^{n'\alpha'}(\vec{R}, \vec{\Omega}) (T_R + T_T + T_L) a_{n''\alpha''}^{n\alpha}(\vec{R}, \vec{\Omega}) | jmk\lambda \rangle_{n\alpha} \\ & - \gamma_{\alpha'} \langle j'm'k'\lambda' | a_{n''\alpha''}^{n'\alpha'}(\vec{R}, \vec{\Omega}) a_{n''\alpha''}^{n\alpha}(\vec{R}, \vec{\Omega}) (T_R + T_T + T_L) | jmk\lambda \rangle_{n\alpha} \} \quad (11) \end{aligned}$$

The second term in the r.h.s. of eq. (11) accounts for the kinetic part of the adiabatic Hamiltonian which has already been included in $\tilde{E}_v$. In the first term, the differential operators T_R , T_T and T_L act on $a_{n''\alpha''}^{n\alpha}(\vec{R}, \vec{\Omega})$ and on the ket $|jmk\lambda\rangle$.

The separation of the coefficient $a(\vec{R}, \vec{\Omega})$ into three terms (App. A), in analogy with the separation for ΔV_i (eq. (5)) :

$$a(\vec{R}, \vec{\Omega}) = a(\vec{R}) + a(\vec{\Omega}) + \Delta a(\vec{R}, \vec{\Omega}) \quad (12)$$

and of the corresponding eigenstates $|jmk\lambda\rangle_{n\alpha}$ into :

$$|jmk\lambda\rangle_{n\alpha} \cong |jmk\rangle_{n\alpha} \otimes |\lambda\rangle_{n\alpha} \quad (13)$$

leads to three matrix elements for the expression of H'_{BO} written as :

$$\begin{aligned} \langle v' | H'_{BO} | v \rangle = & \gamma_{\alpha'} \langle j'm'k' | h_{BO}^{n'\alpha'n\alpha}(\vec{\Omega}) | jmk \rangle_{n\alpha} \gamma_{\alpha'} \langle \lambda' | \lambda \rangle_{n\alpha} + \\ & + \gamma_{\alpha'} \langle \lambda' | h_{BO}^{n'\alpha'n\alpha}(\vec{R}) | \lambda \rangle_{n\alpha} \gamma_{\alpha'} \langle j'm'k' | jmk \rangle_{n\alpha} + \\ & + \gamma_{\alpha'} \langle j'm'k' | \gamma_{\alpha'} \langle \lambda' | h_{BO}^{n'\alpha'n\alpha}(\vec{R}, \vec{\Omega}) | \lambda \rangle_{n\alpha} | jmk \rangle_{n\alpha} \quad (14) \end{aligned}$$

The first matrix element describes the occurrence of orientational transitions induced by the Born-Oppenheimer coupling ; the bath states are renormalized by the vibrational transition of the molecule from $n'\alpha'$ to $n\alpha$. The second matrix element is connected to the change of the matrix states by phonon absorption or emission, with a concomitant renormalization of the orientational states of the molecule. The third matrix element contains the crossed terms which account for the simultaneous transitions between the molecular orientation levels and between the bath levels. The expressions of $h_{BO}'(\vec{\Omega})$, $h_{BO}'(\vec{R})$ and $h_{BO}'(\vec{R}, \vec{\Omega})$ are given in Table II. Note that such a separation of H_{BO}' is possible after the application of the decoupling approximation between the molecular orientational motion and the lattice vibrations. This orientation-lattice vibration coupling has been accounted for in the expression of $\tilde{E}_V$ since it is responsible for the phase relaxation (cf. paper I), and it is therefore included to determine the level scheme of the total system, but not in the kets. In other terms, the influence of $H_{RT}^{n\alpha}(\vec{R}, \vec{\Omega})$ (eq. (10)) has been taken into account to calculate the renormalized eigenvalues of $H_R^{n\alpha}(\vec{\Omega})$ and $H_T^{n\alpha}(\vec{R})$ due to the initial statistical coupling and to the coupled time evolution of H_R and H_T (cf. App. B) .

B. The relaxation rate

1. General expression

The direct process for the vibrational relaxation from an excited vibrational state $|n'\alpha'\rangle$ of the symmetric top molecule to the ground vibrational state $|n\alpha\rangle$ is given by the Fermi Golden rule :

$$W_{n'\alpha' \rightarrow n\alpha} = 2 \pi \hbar^{-1} \sum_{\substack{j'm'k'\lambda' \\ jmk\lambda}} \rho_{j'm'k'\lambda'}^{n'\alpha'} |\langle n'\alpha' j'm'k'\lambda' | H'_{BO} | n\alpha jmk\lambda \rangle|^2 \times \\ \delta(E_{n\alpha jmk\lambda} - E_{n'\alpha' j'm'k'\lambda'}) \quad (15)$$

ρ is the canonical density matrix for the initial state of the system, for instance, the first excited vibration-orientation level of the molecule and the corresponding bath level ; the matrix elements of H'_{BO} are defined in eq. (14) and in Table II. The Dirac function stands for the conservation of the total energy of the system and it may be written in terms of an integral to give ²:

$$W_{n'\alpha' \rightarrow n\alpha} = \frac{\hbar^{-2}}{Z} \sum_{\substack{j'm'k'\lambda' \\ jmk\lambda}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle n'\alpha' j'm'k'\lambda' | H'_{BO} e^{-i\hbar^{-1}Ht} | n\alpha jmk\lambda \rangle \\ \langle n\alpha jmk\lambda | H'_{BO} e^{(i\hbar^{-1}t - \beta)H} | n'\alpha' j'm'k'\lambda' \rangle \quad (16)$$

where the eigenvalue equation $H|n\alpha jmk\lambda\rangle \equiv E_{n\alpha jmk\lambda}|n\alpha jmk\lambda\rangle$ has been explicitly introduced in eq. (15) ; H is the total Hamiltonian (eq. (1)). The use of the eigenkets given by eq. (6) with the decoupling approximation (eq. (13)) and of the matrix elements of H'_{BO} (eq. (14)), leads to the expression of the relaxation rate (cf. App. B) :

$$\begin{aligned}
 W_{n'\alpha' \rightarrow n\alpha} &= \frac{\hbar^{-2}}{Z} \sum_{\substack{j'm'k'\lambda' \\ jmk\lambda}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-\beta \tilde{E}_{n'\alpha'}} + i\tilde{\omega}_{n'\alpha', n\alpha} t \times \\
 &\{ \langle j'm'k' | h_{BO}^{n'\alpha' n\alpha}(\Omega) e^{-i\hbar^{-1} \tilde{H}_R^{n\alpha}(t)} | jmk \rangle \langle \lambda' | e^{-i\hbar^{-1} \tilde{H}_T^{n\alpha} t} | \lambda \rangle \\
 &+ \langle \lambda' | h_{BO}^{n'\alpha' n\alpha}(R) e^{-i\hbar^{-1} \tilde{H}_T^{n\alpha} t} | \lambda \rangle \langle jmk' | e^{-i\hbar^{-1} \tilde{H}_R^{n\alpha}(t)} | jmk \rangle \\
 &+ \langle \lambda' | \langle j'm'k' | h_{BO}^{n'\alpha' n\alpha}(R, \Omega) e^{-i\hbar^{-1} \tilde{H}_R^{n\alpha}(t)} | jmk \rangle e^{-i\hbar^{-1} \tilde{H}_T^{n\alpha} t} | \lambda \rangle \} \times \\
 &\{ \langle jmk | h_{BO}^{n\alpha n'\alpha'}(\Omega) e^{i\hbar^{-1} \tilde{H}_R^{n\gamma\alpha'}(z)} | j'm'k' \rangle \langle \lambda | e^{(i\hbar^{-1} t - \beta) \tilde{H}_T^{n\gamma\alpha'}} | \lambda' \rangle \\
 &+ \langle \lambda | h_{BO}^{n\alpha n'\alpha'}(R) e^{(i\hbar^{-1} t - \beta) \tilde{H}_T^{n\gamma\alpha'}} | \lambda' \rangle \langle jmk | e^{i\hbar^{-1} \tilde{H}_R^{n\gamma\alpha'}(z)} | j'm'k' \rangle \\
 &+ \langle \lambda | \langle jmk | h_{BO}^{n\alpha n'\alpha'}(R, \Omega) e^{i\hbar^{-1} \tilde{H}_R^{n\gamma\alpha'}(z)} | j'm'k' \rangle e^{(i\hbar^{-1} t - \beta) \tilde{H}_T^{n\gamma\alpha'}} | \lambda' \rangle \} \quad (17)
 \end{aligned}$$

In eq. (17), $z = t + i\hbar^{-1} \beta$; $\tilde{\omega}_{n'\alpha', n\alpha}$ is the transition frequency between the vibrational levels $\tilde{E}_{n'\alpha'}$ and $\tilde{E}_{n\alpha}$ connected to $H(S)$ and Z is the total partition function including the vibration-orientation-lattice vibration states. According to the discussion in App. B, the operators $H_R(t)$ and $H_R(z)$ can be

viewed as effective operators which take into account of the shift δ_p and width γ_p of the optical state connected to the phase relaxation :

$$\tilde{H}_R^{n\alpha}(t) = \tilde{H}_R^{n\alpha} t + \hbar \delta_P^{n\alpha}(t) - i\hbar \gamma_P^{n\alpha}(t) \quad (17')$$

$$\tilde{H}_R^{n'\alpha'}(z) = \tilde{H}_R^{n'\alpha'} z + \hbar \delta_P^{n'\alpha'}(z) + i\hbar \gamma_P^{n'\alpha'}(z)$$

Moreover it must be checked that all the kets appearing in eq. (17) are adiabatic kets and they are therefore indexed by $(\tilde{n}, \alpha)$ or $(\tilde{n}', \alpha')$. So, in order to compute the various matrix elements, we have to express the correspondence between kets pertaining to two different vibrational states. This can be done by rewriting the renormalized orientational and translational Hamiltonians H_R and H_T as :

$$\begin{aligned} H_R^{n\alpha} &= H_R^{n'\alpha'} + \Delta\varepsilon'(\vec{\Omega}) \\ H_T^{n\alpha} &= H_T^{n'\alpha'} + \Delta\varepsilon'(\vec{R}) \end{aligned} \quad (18)$$

$\Delta\varepsilon'(\vec{\Omega})$ and $\Delta\varepsilon'(\vec{R})$ describe the differential effect induced by a vibrational transition on the molecular orientational states and on the lattice vibrational states. In other words, the orientation-lattice vibration states are different according to the molecule is in the vibrational levels $n\alpha$ or $n'\alpha'$. $\Delta\varepsilon' = \varepsilon'_{n\alpha} - \varepsilon'_{n'\alpha'}$ appears in fact as an intricate function of $\Delta V_i(\vec{R}, \vec{\Omega})$ given by eq. (4) which has been linearized to yield approximately :

$$\Delta\varepsilon'(\vec{R}, \vec{\Omega}) = \sum_{i=1}^2 \Delta\varepsilon'_i(n\alpha, n'\alpha') \Delta V_i(\vec{R}, \vec{\Omega}) \quad (19)$$

where $\Delta\epsilon_i'$ are numerical coefficients depending on the matrix and on the impurity species, and on the considered $n\alpha$ and $n'\alpha'$ levels. Since the potential $\Delta V_i(\vec{R}, \vec{\Omega})$ (eq. (4) and App. A), is separated into purely translational and purely orientational contributions (App. A), this leads approximately to :

$$\Delta\epsilon'(\vec{R}, \vec{\Omega}) \approx \Delta\epsilon'(\vec{R}) + \Delta\epsilon'(\vec{\Omega}) \quad (20)$$

The mixed term, depending in a simultaneous way on $\vec{R}$ and $\vec{\Omega}$, is neglected in eq. (20).

The relaxation rate (eq. (17)) then appears as a sum of three contributions :

$$W_{n'\alpha' \rightarrow n\alpha} = W_R + W_T + W_{RT} \quad (21)$$

connected to the relaxation channels monitored by the orientation of the molecule (W_R), by the bath modes (multiphonon mechanism) (W_T) and by the mixed processes (orientation + phonons) (W_{RT}). These three contributions are then studied in a separate way.

2. The relaxation rate W_R

The orientation-assisted relaxation from a given vibration-orientation level ($n'\alpha'j'm'k'$) to the level ($n\alpha jmk$) is written as :

$$W_{R \ n'\alpha'j'm'k' \rightarrow n\alpha jmk} = \hbar^{-2} Z_V^{-1} Z_R^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \ e^{-\beta E_{n'\alpha'}} + i\tilde{\omega}_{n'\alpha'n\alpha} t \times$$

$$\langle j'm'k' | h_{BO}^{n'\alpha'n\alpha}(\vec{\Omega}) e^{-i\hbar^{-1} H_R^{n'\alpha'}}(t) e^{-i\hbar^{-1} \int_0^t d\tau \ \hat{\Delta}\epsilon'(\vec{\Omega}, \tau)} | jmk \rangle \times$$

$$\langle jmk | h_{BO}^{n\alpha n'\alpha'}(\vec{\Omega}) e^{i\hbar^{-1}H_R^n \gamma_{\alpha'}}(z) | j'm'k' \rangle$$

$$\langle e^{-i\hbar^{-1} \int_0^t d\tau \hat{\Delta\epsilon}'(\vec{R}, \tau)} \rangle \quad (22)$$

where Z_V and Z_R are the vibrational and orientational partition functions.

$\hat{\Delta\epsilon}'$ is defined, in the interaction representation, by :

$$\hat{\Delta\epsilon}'(\tau) = e^{i\hbar^{-1}H\tau} \Delta\epsilon' e^{-i\hbar^{-1}H\tau} \quad (23)$$

with $H \equiv H_R$ or H_T according to we consider $\Delta\epsilon'(\vec{\Omega})$ or $\Delta\epsilon'(\vec{R})$. The average

$\langle \dots \rangle$ is over the bath states. W_R can then be expressed as :

$$W_{R n'\alpha' j'm'k' \rightarrow n\alpha jmk} = \hbar^{-2} Z_V^{-1} Z_R^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-\beta(\tilde{E}_{n'\alpha'} + E_{j'm'k'}^{n\gamma_{\alpha'}})} e^{i\tilde{\omega}_{n'\alpha'n\alpha}t}$$

$$\langle e^{-i\hbar^{-1} \int_0^t d\tau \hat{\Delta\epsilon}'(\vec{R}, \tau)} \rangle = \langle jmk | e^{-i\hbar^{-1} \int_0^t d\tau \hat{\Delta\epsilon}'(\vec{\Omega}, \tau)} | jmk \rangle$$

$$\sum_{j''m''k''} e^{-i\omega_{j''m''k''j'm'k'}^{n\gamma_{\alpha'}}t} e^{-i\delta_P j''m''k''j'm'k'}(t) - \gamma_P j''m''k''j'm'k'}(t)$$

$$\langle j'm'k' | h_{BO}^{n'\alpha'n\alpha}(\vec{\Omega}) | j''m''k'' \rangle \langle jmk | h_{BO}^{n\alpha n'\alpha'}(\vec{\Omega}) | j'm'k' \rangle$$

$$\langle j''m''k'' | e^{-i\hbar^{-1} \int_0^t d\tau \hat{\Delta\epsilon}'(\vec{\Omega}, \tau)} | jmk \rangle_L \quad (24)$$

In this equation, the linked cluster theorem has been used to calculate the non-diagonal orientational matrix elements connected to $\Delta\epsilon'(\vec{\Omega})$ in terms of the diagonal element, at the first order expansion :

$$\begin{aligned} \Xi_{j''m''k''jmk}(t) &= \langle j''m''k'' | e^{-i\hbar^{-1} \int_0^t d\tau \hat{\Delta}\epsilon'(\vec{\Omega}, \tau)} | jmk \rangle_L \\ &\sim \delta_{j''m''k'', jmk} + \frac{\langle j''m''k'' | \Delta\epsilon'(\vec{\Omega}) | jmk \rangle}{\hbar \omega_{jmkj''m''k''}^{n'\alpha'}} (e^{-i\omega_{jmkj''m''k''}^{n'\alpha'} t} - 1) + \dots \quad (25) \end{aligned}$$

The diagonal term connected to $\Delta\epsilon'(\vec{\Omega})$ and the average $\langle \dots \rangle$ are both developed at the second order cumulant expansion, to yield finally :

$$\begin{aligned} W_{R \ n'\alpha' j'm'k' \rightarrow n\alpha jmk} &\sim \hbar^{-2} Z_V^{-1} Z_R^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-\beta(\tilde{E}_{n'\alpha'} + E_{j'm'k'})} \\ &\sum_{j''m''k''} e^{i(\tilde{\omega}_{n'\alpha' n\alpha}^{n'\alpha'} + \omega_{j'm'k'j''m''k''}^{n'\alpha'}) t - i\delta_{jmk}^{n'\alpha'}(t) - \gamma_{jmk}^{n'\alpha'}(t)} \times \\ &\langle j'm'k' | h_{BO}^{n'\alpha' n\alpha}(\vec{\Omega}) | j''m''k'' \rangle \langle jmk | h_{BO}^{n\alpha n'\alpha'}(\vec{\Omega}) | j'm'k' \rangle \Xi_{j''m''k'', jmk}(t) \quad (26) \end{aligned}$$

The relative shift $\delta(t)$ of the vibro-rotational levels $(n'\alpha' j'm'k')$ and $(n\alpha jmk)$ includes $\delta_P(t)$ and the remaining term is separated into contributions characterizing the influence of the vibrational transition $n'\alpha' \rightarrow n\alpha$ on the lattice dynamics (δ_T) and on the molecular orientation (δ_R). They are defined as :

$$\delta_T = \hbar^{-1} \langle \Delta \epsilon'(\vec{R}) \rangle t + \hbar^{-2} \text{Im} \int_0^t d\tau (t - \tau) (\langle \hat{\Delta} \epsilon'(\vec{R}, \tau) \hat{\Delta} \epsilon'(\vec{R}, 0) \rangle - \langle \hat{\Delta} \epsilon'(\vec{R}) \rangle^2) + \dots$$

(27)

and as :

$$\begin{aligned} \delta_R(jmk) = & \hbar^{-1} (\langle jmk | \Delta \epsilon'(\vec{\Omega}) | jmk \rangle - \sum_{\substack{j''', m''', k''' \\ \neq jmk}} \frac{|\langle jmk | \Delta \epsilon'(\vec{\Omega}) | j''', m''', k''' \rangle|^2}{\hbar \omega_{j''', m''', k''' jmk}^{n' \alpha'}}) t \\ & + \sum_{\substack{j''', m''', k''' \\ \neq jmk}} \frac{|\langle jmk | \Delta \epsilon'(\vec{\Omega}) | j''', m''', k''' \rangle|^2}{\hbar^2 \omega_{j''', m''', k''' jmk}^{n' \alpha'}^2} \sin \omega_{j''', m''', k''' jmk}^{n' \alpha'} t + \dots \end{aligned} \quad (28)$$

The broadening $\gamma(t)$ of the levels $(n' \alpha' j' m' k')$ and $(n \alpha jmk)$ includes $\gamma_p(t)$ and the remaining term is again separated into the contributions γ_T and γ_R to yield :

$$\gamma_T = \hbar^{-2} \text{Re} \int_0^t d\tau (t - \tau) (\langle \hat{\Delta} \epsilon'(\vec{R}, \tau) \hat{\Delta} \epsilon'(\vec{R}, 0) \rangle - \langle \hat{\Delta} \epsilon'(\vec{R}) \rangle^2) \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \gamma_R(jmk) = & - \sum_{\substack{j''', m''', k''' \\ \neq jmk}} \frac{|\langle jmk | \Delta \epsilon'(\vec{\Omega}) | j''', m''', k''' \rangle|^2}{\hbar^2 \omega_{j''', m''', k''' jmk}^{n' \alpha'}^2} \times \\ & \times (\cos \omega_{j''', m''', k''' jmk}^{n' \alpha'} t - 1) \end{aligned} \quad (30)$$

The terms δ_T and γ_T on the one hand and δ_R and γ_R on the other hand can be calculated independently since they depend on the phonon dynamics through the correlation function $\langle \hat{\Delta} \epsilon'(\vec{R}, \tau) \hat{\Delta} \epsilon'(\vec{R}, 0) \rangle$ and on the molecular rotation through the diagonal rotational matrix elements of $\Delta \epsilon'(\vec{\Omega})$, respec-

tively. The exponential term in eq. (26) characterizes the overlap of the initial ($n'\alpha'j'm'k'$) and final ($n\alpha jmk$) levels associated to the relaxation mechanism, while the matrix elements of $h'_{BO}(\vec{\Omega})$ define the magnitude of the coupling between these two levels. The remaining terms in eq. (26) account for the non-orthogonality of the orientational states $|j'm'k'\rangle_{n'\alpha'}$ and $|jmk\rangle_{n\alpha}$ when the relaxational transition occurs. The identification of these latter terms to $\delta_{j'm'k'',jmk}$ would then lead to neglect this non-orthogonality.

3. The relaxation rate W_T

The lattice vibration-assisted relaxation from the vibration-orientation level $n'\alpha'j'm'k'$ to the level $n\alpha j'm'k'$ is written, after straightforward calculations, as :

$$W_T n'\alpha'j'm'k' \rightarrow n\alpha j'm'k' = \hbar^{-2} Z_V^{-1} Z_R^{-1} Z_T^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-\beta E_{n'\alpha'}} + i\omega_{n'\alpha',n\alpha} t e^{-\beta E_{j'm'k'}} e^{-i\delta_P j'm'k'(t) - \gamma_P j'm'k'(t)} < e^{-i\hbar^{-1} \int_0^t d\tau \hat{\Delta}\epsilon'(\vec{\Omega}, \tau)} >_{j'm'k'}$$

$$e^{-i\delta_P j'm'k'(t) - \gamma_P j'm'k'(t)} < e^{-i\hbar^{-1} \int_0^t d\tau \hat{\Delta}\epsilon'(\vec{\Omega}, \tau)} >_{j'm'k'}$$

$$\sum_{\lambda\lambda'} \langle \lambda' | h'_{BO}{}^{n'\alpha'n\alpha}(\vec{R}) e^{-i\hbar^{-1} H_T^{n'\alpha'} t} e^{-i\hbar^{-1} \int_0^t d\tau \hat{\Delta}\epsilon'(\vec{R}, \tau)} | \lambda \rangle$$

$$\langle \lambda | h'_{BO}{}^{n\alpha n'\alpha'}(\vec{R}) e^{(i\hbar^{-1} t - \beta) H_T^{n'\alpha'}} | \lambda' \rangle \quad (31)$$

This equation has the same formal expression as W_R (eq. (22)). Note, however, that the average over the orientational states is made for the $(j'm'k')$ levels only since we have assumed that the initial (relaxing) level is known. The lack of information on the initial level would imply to thermally average over all the orientational levels. Moreover, the terms $h_{BO}^{\alpha'}(\vec{R})$ and $h_{BO}^{\alpha'}(\vec{Q})$, and $\Delta\epsilon'(\vec{R})$ and $\Delta\epsilon'(\vec{Q})$ play a symmetric role in eqs. (22) and (31). Then, the use of the cumulant expansion and of the linked cluster theorem leads to the formula :

$$W_{T \ n'\alpha' j'm'k' \rightarrow n\alpha j'm'k'} \sim \hbar^{-2} Z_V^{-1} Z_R^{-1} Z_T^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-\beta(\tilde{E}_{n'\alpha'} + E_{j'm'k'}^{\alpha'})}$$

$$\sum_{\lambda\lambda''\lambda'''} e^{-\beta E_{\lambda'}^{\alpha'}} e^{i(\tilde{\omega}_{n'\alpha'n\alpha} + \omega_{\lambda'\lambda''}^{\alpha'}) t - i\Delta_{j'm'k',\lambda}^{\alpha'}(t) - \Gamma_{j'm'k',\lambda}^{\alpha'}(t)}$$

$$\langle \lambda' | h_{BO}^{n'\alpha'n\alpha}(\vec{R}) | \lambda'' \rangle \langle \lambda'' | h_{BO}^{nan'\alpha'}(\vec{R}) | \lambda' \rangle \Xi_{\lambda''\lambda}(t) \quad (32)$$

with ,as for eq.(25),one has :

$$\Xi_{\lambda''\lambda}(t) = \delta_{\lambda''\lambda} + \frac{\langle \lambda'' | \Delta\epsilon'(\vec{R}) | \lambda \rangle}{\hbar\omega_{\lambda\lambda''}^{\alpha'}} (e^{-i\omega_{\lambda\lambda''}^{\alpha'} t} - 1) + \dots \quad (33)$$

The sum in eq. (32) is over the initial $|\lambda'\rangle$, the final $|\lambda\rangle$ and intermediate $|\lambda''\rangle$ bath states, all expressed for the molecule in its $|n'\alpha'\rangle$ vibrational state, i.e. renormalized by the molecule relaxation from $(n'\alpha')$ to $(n\alpha)$. The relative shift $\Delta(t)$ of the level $(n'\alpha' j'm'k')$ due to the vibrational

transition $n'\alpha' \rightarrow n\alpha$ is again separated into a rotational contribution $\delta_R(j'm'k')$ already defined in eq. (28) and a lattice vibration contribution $\delta_T^*(\lambda)$ given, by :

$$\begin{aligned} \delta_T^*(\lambda) = & \hbar^{-1} \left(\langle \lambda | \Delta \epsilon'(\vec{R}) | \lambda \rangle - \sum_{\substack{\lambda''' \\ \neq \lambda}} \frac{|\langle \lambda | \Delta \epsilon'(\vec{R}) | \lambda''' \rangle|^2}{\hbar \omega_{\lambda'''\lambda}^{n'\alpha'}} \right) t \\ & + \sum_{\substack{\lambda''' \\ \neq \lambda}} \frac{|\langle \lambda | \Delta \epsilon'(\vec{R}) | \lambda''' \rangle|^2}{\hbar^2 \omega_{\lambda'''\lambda}^{n'\alpha'}^2} \sin \omega_{\lambda'''\lambda}^{n'\alpha'} t \end{aligned} \quad (34)$$

The difference between eqs. (27) and (34) is due to the fact that, in the first case, the matrix does not act as a direct energy acceptor but only as an ultimate acceptor, after the relaxation on the orientational levels has proceeded. The influence of the matrix hence appears through a thermal average over the phonon modes only. Conversely, in the second case, the orientational levels play only a passive role and the matrix appears as the direct acceptor of the vibrational energy leading to phonon modifications. The broadening $\Gamma(t)$ of the level $(n'\alpha'j'm'k')$ is still separated into the contributions $\gamma_R(j'm'k')$ given in eq. (30) and $\gamma_T^*(\lambda)$ defined as :

$$\gamma_T^*(\lambda) = - \sum_{\lambda''' \neq \lambda} \frac{|\langle \lambda | \Delta \epsilon'(\vec{R}) | \lambda''' \rangle|^2}{\hbar^2 \omega_{\lambda'''\lambda}^{n'\alpha'}^2} (\cos \omega_{\lambda'''\lambda}^{n'\alpha'} t - 1) \quad (35)$$

Eq. (32) thus shows that the relaxation rate W_T is proportional to the matrix elements of the translational part of the Born-Oppenheimer coupling. From the expression $h_{BO}^i(\vec{R})$ given in Table II, we see that the relaxation mechanism can

proceed according to several channels. These channels depend on the terms which we consider in the expansion of h'_{BO} . When we assume that the Born-Oppenheimer coupling is efficient for the molecule c.m. only or for one atom, this requires to retain high orders in the expansion of the vibrational displacements of the molecule or of the atom. This means that we must calculate the successive derivatives of ΔV_i with respect to the lattice vibrations. In the reverse case, when the Born-Oppenheimer coupling has rather a collective dependence, or in other words, when the relaxed vibrational energy is distributed over many crystal modes, first and second order expansions of the lattice vibrations need only to be done.

The leading terms in eq. (32) account for the gap energy law through the exponential terms, after renormalization of the molecule and crystal levels due to the vibrational relaxation and introduction of the broadening and of the shift of the levels.

4. The relaxation rate W_{R-T}

From eq. (17), it can be shown that the mixed orientation-lattice vibration-assisted relaxation is formed by two species of terms. The first species characterize a relaxation channel where the Born-Oppenheimer couplings $h'_{BO}(\vec{R})$ and $h'_{BO}(\vec{\Omega})$ act successively to produce the energy relaxation ; indeed, these coupling terms appear in eq. (17) as a simple product. The relaxation rate connected to this mechanism is written, after straightforward algebraic manipulations, as :

$$W_{RT}^1_{n'\alpha'j'm'k' \rightarrow n\alpha} = \hbar^{-2} Z_V^{-1} Z_R^{-1} Z_T^{-1} \sum_{jmk\lambda\lambda'} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-\beta(\tilde{E}_{n'\alpha'} + E_{j'm'k'}^{n'\gamma\alpha'} + E_{\lambda'}^{n'\gamma\alpha'})}$$

$$e^{i\omega_{n'\alpha'n\alpha}t} \{ e^{i\omega_{j'm'k'jmk}t} - i\Delta_{jmk\lambda'}^{n'\alpha'}(t) - \Gamma_{jmk\lambda'}^{n'\alpha'}(t) \} \langle \lambda | h_{BO}^{n\alpha n'\alpha'}(\vec{R}) | \lambda' \rangle$$

$$\langle j'm'k' | h_{BO}^{n'\alpha'n\alpha}(\vec{\Omega}) | jmk \rangle \Xi_{jmkj'm'k'}(t) \Xi_{\lambda'\lambda}(t) +$$

$$+ e^{-i\omega_{\lambda'\lambda}^{n'\alpha'}t} - i\Delta_{j'm'k'\lambda}^{n'\alpha'}(t) - \Gamma_{j'm'k'\lambda}^{n'\alpha'}(t) \langle \lambda' | h_{BO}^{n'\alpha'n\alpha}(\vec{R}) | \lambda \rangle$$

$$\langle jmk | h_{BO}^{n\alpha n'\alpha'}(\vec{\Omega}) | j'm'k' \rangle \Xi_{j'm'k'jmk}(t) \Xi_{\lambda\lambda'}(t) \} \quad (36)$$

In eq. (36) one of the terms is modulated by the orientational transition $(j'm'k') \rightarrow (jmk)$ whereas the other term is modulated by the bath transition $(\lambda') \rightarrow (\lambda)$. The level shifts Δ and broadenings Γ connected to $(j'm'k'\lambda)$ and $(jmk\lambda')$ are easily obtained from eqs. (28), (34) and (30), (35). The non-diagonal matrix elements of $\Delta\epsilon'(\vec{\Omega})$ and $\Delta\epsilon'(\vec{R})$, as calculated from the linked cluster theorem, are contained in the functions $\Xi(t)$. (cf. eqs. (25) and (33)). Note that, when $\Xi(t)$ reduces to a Dirac function, the Born-Oppenheimer matrix elements nearly vanish, yielding a small value for the rate W_{RT}^1 . The second species of terms in W_{RT} are connected to a relaxation process involving the Born-Oppenheimer coupling $h_{BO}'(\vec{R}, \vec{\Omega})$. In such a process, the orientation and lattice vibrations happen simultaneously to produce the energy relaxation. The corresponding relaxation rate is obtained as :

$$W_{RT}^2_{n'\alpha'j'm'k' \rightarrow n\alpha} = \hbar^{-2} Z_V^{-1} Z_R^{-1} Z_T^{-1} \sum_{\substack{\lambda\lambda'\lambda'' \\ jmk \\ j''m''k''}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-\beta(E_{n'\alpha'} + E_{j'm'k'} + E_{\lambda'\alpha'})}$$

$$e^{i\omega_{n'\alpha'n\alpha}t - i\Delta_{j''m''k''\lambda''}^{\gamma_{\alpha'}}(t) - \Gamma_{j''m''k''\lambda''}^{\gamma_{\alpha'}}(t)} \Xi_{j''m''k''jmk}(t) \Xi_{\lambda''\lambda}(t) \times$$

$$\{ \langle jmk\lambda | h_{BO}^{n\alpha n'\alpha'}(R, \Omega) | j'm'k'\lambda' \rangle (e^{i\omega_{j'm'k'j''m''k''}^{\gamma_{\alpha'}}} \delta_{\lambda', \lambda''} \times$$

$$\langle j'm'k' | h_{BO}^{n'\alpha'n\alpha}(\Omega) | j''m''k'' \rangle + e^{i\omega_{\lambda'\lambda''}^{\gamma_{\alpha'}}} \langle \lambda' | h_{BO}^{n'\alpha'n\alpha}(R) | \lambda'' \rangle \times$$

$$\delta_{j'm'k', j''m''k''}) + e^{i(\omega_{j'm'k'j''m''k''}^{\gamma_{\alpha'}} + \omega_{\lambda'\lambda''}^{\gamma_{\alpha'}}) t} \langle j'm'k'\lambda' | h_{BO}^{n'\alpha'n\alpha}(R, \Omega)$$

$$| j''m''k''\lambda'' \rangle (\langle jmk | h_{BO}^{n\alpha n'\alpha'}(\Omega) | j'm'k' \rangle \delta_{\lambda, \lambda'} + \langle \lambda | h_{BO}^{n\alpha n'\alpha'}(R) | \lambda' \rangle \times$$

$$\delta_{jmk, j'm'k'} + \langle jmk\lambda | h_{BO}^{n\alpha n'\alpha'}(R, \Omega) | j'm'k'\lambda' \rangle) \} \quad (37)$$

In contrast with W_{RT}^1 , the substitution of a Dirac function to the function $\Xi(t)$ does not lead to the vanishing of the mixed Born-Oppenheimer elements and we therefore expect that $W_{RT}^2 \gg W_{RT}^1$.

At this stage, the determination of the various relaxation rates (eqs. (26), (32), (36) and (37)) can be made from the calculation of the shifts $\delta(t)$ and $\Delta(t)$, of the broadenings $\gamma(t)$ and $\Gamma(t)$, of the various Born-Oppenheimer matrix elements and of the $\Xi(t)$ functions.

C. Expression of the various matrix elements

1. The Born-Oppenheimer matrix elements

Tedious algebra calculations must be performed to determine the matrix elements of $h_{BO}^i(\vec{\Omega})$, $h_{BO}^i(\vec{R})$ and $h_{BO}^i(\vec{R}, \vec{\Omega})$.

The rotational matrix elements are evaluated in the perturbed basis $|jmk\rangle$ defined in paper I, and they are written as :

$${}_n\gamma_{\alpha'} \langle j'm'k' | h_{BO}^i(\vec{\Omega}) | jmk \rangle {}_n\gamma_{\alpha'} = \sum_{\substack{JMK \\ J'M'K'}} \Lambda_{J'M'K'}^{*j'm'k' n'\alpha'} \Lambda_{JMK}^{jmk n'\alpha'} \langle J'M'K' | h_{BO}^i(\vec{\Omega}) | JMK \rangle \quad (38)$$

where $|JMK\rangle$ is the free rotor basis for the molecule and Λ are the coefficients of the expansion of $|jmk\rangle$ in terms of $|JMK\rangle$. From Table II, one sees that the operator $h_{BO}^i(\vec{\Omega})$ is given in terms of $a(\vec{\Omega})$ which are themselves functions of $\Delta V_i(\vec{\Omega})$ (eq. (A.3) of App. A). Since $|JMK\rangle$ and $\Delta V_i(\vec{\Omega})$ are expressed as a combination of the rotational matrices D , the matrix elements in eq. (38) can then be calculated by using the usual algebra formalism of the coupled angular momentum operators²⁴. The results are given elsewhere²⁵. Note that these matrix elements are calculated for a given state $|n\gamma_{\alpha'}\rangle$, in the adiabatic basis.

The translational matrix elements of $h_{BO}^i(\vec{R})$ are calculated by expressing $h_{BO}^i(\vec{R})$ in terms of $\Delta V_i(\vec{R})$ (eq. (A.3) of App. A) expanded as a Taylor series of the dynamical lattice vibration coordinates (eq. (A.4) App. A). The

normal modes Γ_h of the crystal are then used within the framework of the second quantized formalism to yield ²⁵ :

$$\begin{aligned}
 {}_n\gamma_{\alpha'} \langle \lambda' | h_{BO}^{\vec{R}} | \lambda \rangle {}_n\gamma_{\alpha'} = \sum_v \sum_{\substack{h_1, \dots, h_v \\ k, k'}}^{3(N+1)} \Lambda_{h_1, \dots, h_v}^{k, k', v} \left\{ - \sqrt{\frac{M_{k'} \omega_{k'}}{M_{h_{v-1}} \omega_{h_{v-1}}}} \delta_{h_v, k} \right. \\
 \langle \lambda_{\Gamma_1}^{\dagger} \dots \lambda_{\Gamma_{3(N+1)}}^{\dagger} | (b_{h_1}^{\dagger} + b_{h_1}) \dots (b_{h_{v-1}}^{\dagger} + b_{h_{v-1}}) (b_{k'}^{\dagger} - b_{k'}) | \lambda_{\Gamma_1} \dots \lambda_{\Gamma_{3(N+1)}} \rangle \\
 \left. + \langle \lambda_{\Gamma_1}^{\dagger} \dots \lambda_{\Gamma_{3(N+1)}}^{\dagger} | (b_{h_1}^{\dagger} + b_{h_1}) \dots (b_{h_{v-2}}^{\dagger} + b_{h_{v-2}}) | \lambda_{\Gamma_1} \dots \lambda_{\Gamma_{3(N+1)}} \rangle \right\} \\
 \delta_{h_{v-1}, k} \delta_{h_v, k'} \} \quad (39)
 \end{aligned}$$

The Λ coefficients in eq. (39) are tedious functions of the potential derivatives and their expressions may be found in Ref. 25. $b_{h_v}^{\dagger}$ and b_{h_v} are the creation and annihilation operators for the phonons with frequency ω_{h_v} ($h_v = 1, \dots, 3(N+1)$ for the N crystal atoms and the molecule c.m.) and $|\lambda_{\Gamma_v}\rangle$ labels the corresponding phonon state. Note that the two terms appearing in eq. (39) correspond to the two parts of $h_{BO}^{\vec{R}}$ given in Table II. Several remarks must be done on the expression (39). First, the sum over h is limited to the 39 normal modes, connected to the molecule c.m. and to its 12 nearest neighbors ; second, the sum over v depends on the studied relaxation mechanism. Indeed, if we assume that the vibrational energy is partitioned over the 39 modes, the Taylor series expansion of ΔV_i can be quenched to the quadratic term ($v = 2$)

and the Born-Oppenheimer coupling gives rise to two-phonon mechanisms for each mode. In contrast, if the relaxation is localized on a given mode, the local translational mode of the molecule c.m. for instance, the Taylor expansion of ΔV_i must be extended to high values of v . Note, however, in this latter case, that the harmonic description of the lattice vibrations becomes questionable and therefore an anharmonic treatment of the localized mode is more convenient. These two ways of determining the translational mechanism for the vibrational energy relaxation will be successively considered in sec. IV.

The matrix elements of the mixed Born-Oppenheimer coupling $h'_{BO}(\vec{R}, \vec{\Omega})$ can be easily deduced from the previous elements of the orientational and translational operators $h'_{BO}(\vec{\Omega})$ and $h'_{BO}(\vec{R})$. Indeed $h'_{BO}(\vec{R}, \vec{\Omega})$ can be written, through the ΔV_i coefficients, as a product of a radial contribution which obeys the same algebra than the translational operator $h'_{BO}(\vec{R})$ and of an angle dependent contribution which can be treated as the operator $h'_{BO}(\vec{\Omega})$ in eq. (38).

2. The shift and broadening contributions

Two species of terms occur in eqs. (27)-(30), (34) and (35). The orientational matrix elements of $\Delta\epsilon'(\vec{\Omega})$ and the translational elements of $\Delta\epsilon'(\vec{R})$ obey the same algebra properties as the Born-Oppenheimer operators $h'_{BO}(\vec{\Omega})$ and $h'_{BO}(\vec{R})$. Indeed, $\Delta\epsilon'(\vec{\Omega})$ and $\Delta\epsilon'(\vec{R})$ are given in terms of ΔV_i (eq.(19)), like the Born-Oppenheimer operators, and eqs. (38) and (39) can be used after replacing the convenient expressions of $\Delta\epsilon'$.

The second species of terms in eqs. (27) and (29) are cumulant averages of the same operator $\Delta\epsilon'(\vec{R})$ over the lattice modes. The average terms and the correlation functions for the normal modes of the crystal including the molecule c.m. have been calculated for one and two phonon processes in

Ref. 1 for some of the modes. The calculations are extended here to the 39 modes connected to the molecule translation and to the vibrations of the 12 nearest neighbor matrix atoms. In fact, 12 modes among the 39 available modes do not contribute in the two phonon process ²⁵.

IV - APPLICATIONS

The previous results are applied to the interpretation of the energy relaxation of ammonia trapped in argon and in xenon matrices, at various temperatures ranging between 10 and 40K. Experiments have been performed with a pump laser frequency tuned on the $R(O_0^-)$ transition. For a direct comparison with the experimental data, we will therefore take, as the excited level of the optical system, the level ($n' = 1$, $\alpha' = +$, $j' = 1$, $m', k' = 0$) connected to the umbrella mode of the symmetric top molecule.

Recall that the following general assumptions are done for the applications and the comparison with experiments.

- a) The ammonia molecule is assumed to be strictly isolated from other impurities in the matrix (infinite dilution limit).
- b) Except for the vibration-inversion motions connected to the ν_2 mode, no additional internal distortions connected to the interaction of the molecule with the matrix are considered and the molecule thus keeps its original (gas phase) symmetry, in agreement with experimental spectroscopic observations.
- c) The harmonic approximation for the lattice dynamics is convenient except for the monomode multiphonon relaxation where anharmonic treatments need to be used.

A. NH_3 trapped in a argon matrix

1. Orientational relaxation mechanism

Fig. 1 exhibits the scheme of the vibration-orientation levels for ammonia trapped in an argon crystal. The initial level $(1,+,1,m',0)$ and the final levels $(n\alpha jmk)$ are adiabatic levels including the influence of the centrifugal distortion which provides a non-negligible contribution for high j values²⁶, but disregarding the splitting connected to the magnetic quantum numbers m' (or m). Since the molecule is assumed to keep its C_{3v} symmetry (item (b)), the relaxation channels which connect levels with $k = k' - 0 \neq 0, 3, 6$ are not possible. Moreover, the dependence of our potential expansion¹ on the proper rotation of the molecule rules out transitions for which $\Delta k > 6$. This latter condition is due to the quenching of the expansion of the interaction potential on the basis of the D rotational matrices.

Typical resonance mismatches between the initial and final vibration-orientation levels are collected in Table III. The smaller mismatch is obtained with the $j = 10, k = 6$ level, but five levels lie in the neighbourhood of the excited vibrational level and can be directly connected to it by one or two phonon processes (item (c)).

Two quantities are clearly connected to the energy transfer efficiency : the Born-Oppenheimer coupling and the energy mismatch. A third quantity, labelled $E(t)$ which characterizes the non-orthogonality of the orientational adiabatic states pertaining to different vibrational levels (eq.(25)), provides corrections to these first two quantities through the magnitude of the matrix elements of $\Delta\epsilon'(\vec{\Omega})$ and through the time dependence of $\Delta\epsilon'(\vec{\Omega})$. We give, in Table III, the intensities of the Born-Oppenheimer elements in

the asymptotic limit of the orthogonality condition ($\Xi_{j''m''k''jmk}(t) \equiv \delta_{j''m''k'',jmk}$). These intensities range between $4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-2}$ and 10^{-4} cm^{-2} and no general rules can be stated regarding their behavior with the final level (n, α, j, m, k) . The introduction of the general form of $\Xi(t)$ brings additional complexity to the calculations by including the contamination of the (j, m, k) level by the (j'', m'', k'') levels but does not modify the overall analysis of the energy transfer mechanism. The modification provided to the magnitude of W_R by the inclusion of the accurate form of $\Xi(t)$ is calculated to be about 10%.

The second quantity responsible for the energy transfer efficiency depends on the shifts and widths of the various vibration-orientation levels. The total shift $\Delta(t)$ of the levels with respect to the adiabatic scheme is the sum of the shifts $\delta_P(t)$, $\delta_R(t)$ and $\delta_T(t)$ already discussed in Sec.III.2. δ_R remains weak, about 3% of the energy mismatch whereas δ_T can vary from 0.5% to 50% of this mismatch. The total width $\Gamma(t)$ of a level is also the sum of three terms, $\gamma_P(t)$, $\gamma_R(t)$ and $\gamma_T(t)$ respectively. Recall that the shift δ_P and width γ_P characterize the phase relaxation process, connected to the coupling $H_{RT}^{n\alpha}(\vec{R}, \vec{\Omega})$ while δ_R , γ_R , δ_T and γ_T depend on the couplings $\Delta\epsilon'(\vec{\Omega})$ and $\Delta\epsilon'(\vec{R})$ and describe the energy relaxation of the vibrational levels.

Fig. 2 shows the behavior of the damping term $e^{-\Gamma(t)}$ and of the time-dependent function $e^{-\Gamma(t)} \cos(\Delta\omega t - \Delta(t))$ for the three smaller energy mismatches $\Delta\omega$. Moreover, we give in Table III the calculated values of the integral : ²⁷

$$I_{n'\alpha'j'm'k' n\alpha jmk} = \frac{2}{\hbar^2} \int_0^\infty dt e^{-\Gamma(t)} \cos[(\omega_{n'\alpha'n\alpha} + \omega_{j'm'k'jmk}^{n'\alpha'})t - \Delta(t)] \quad (40)$$

as a function of the relaxation channels and for two typical temperatures $T = 10\text{K}$ and $T = 30\text{K}$. The magnitude of I monotonously decreases with the increase of the energy mismatch. As temperature rises ($T = 30\text{K}$), I increases by

about 10% with respect to the value at $T = 10\text{K}$ for the negative energy mismatches. Positive energy mismatches have also been considered and, in this case, a temperature rises from 10K to 30K yields an increase of I by a factor equal to 30, in agreement with the fact that phonon energy must be gained by the optical system before the relaxation proceeds.

The consideration of the data of Table III allows us to calculate the relaxation probability from $(n'\alpha'j'm'k')$ to $(n\alpha jmk)$ and thus the relaxation time connected to a given orientational relaxation process, as :

$$\tau_R^{n'\alpha'j'm'k' \rightarrow n\alpha jmk}(T) = \left[W_R^{n'\alpha'j'm'k' \rightarrow n\alpha jmk}(T) \right]^{-1} \quad (41)$$

The times τ_R connected to some typical efficient orientational relaxation channels are given in Table IV and compared to the experimental measurements. At low temperature, one sees that the relaxation towards orientational levels with negative energy mismatches around -85 and -117 cm^{-1} is the more efficient. When the energy mismatch increases, τ_R increases by one or two orders of magnitude. As T rises, the relaxation towards positive energy mismatches can become very efficient. These results are in good agreement with the experimental data for $T = 7.5\text{K}$ but no data are available at higher temperature for argon. However, a comparison with the experimental data reported for krypton shows that τ_R decreases by a factor 2 when T increases from 10K to 30K . If we assume a similar behavior in an argon matrix, this temperature dependence of τ_R interpreted as the result of a balance between channels with negative and positive energy mismatch, the first channel being preponderant at low T and the second channel becoming the more efficient when T rises.

2. Translational relaxation mechanisms

Two relaxational mechanisms have been considered according to the vibrational energy (956.7 cm^{-1}) is transferred to the various acceptor translational modes of the lattice (including the motion of the molecular center of mass) or to a single mode, presumably the localized mode connected to the molecule motion. In the first case the energy is equally shared out among the various modes and this involves one or two phonon processes for each mode. In the second case, the energy is transferred as a whole to the localized mode, giving rise to a phonon energy sticking. The energy sharing may be interpreted as a multimode phonon relaxation while the energy sticking will be referred to as the monomode multiphonon relaxation.

a) Multimode relaxation

The relaxation rate $W_{T \text{ } n'\alpha'j'm'k' \rightarrow n\alpha j'm'k'}$ (eq. (32)) is obtained after a sum over the initial and final bath states.

The multimode relaxation rate can then be separated into a sum of one and two phonon processes over the 27 acceptor modes, already discussed. In fact, these 27 modes give rise to three main contributions in the relaxation constant : the first is connected to the local mode, the second to the bulk modes and the third to a mixing of the local and bulk modes (for the two phonon processes). Hence three species of matrix elements of the Born-Oppenheimer coupling are obtained.

i) Those connected to the local mode ($\omega_L = 68.2 \text{ cm}^{-1}$) have the greater intensity ; around $113 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-2}$

ii) Those connected to the bulk modes ($0 \leq \omega \leq 68 \text{ cm}^{-1}$) provide the smaller contribution (around $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-2}$). Their intensity can be approxi-

mately evaluated by substituting to the integral over the phonon band an average frequency $\bar{\omega} \sim 45 \text{ cm}^{-1}$.

iii) The elements connected to the mixed "local-bulk" modes have intermediate intensity (around $55 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-2}$).

The intensities of the matrix elements of $h'_{BO}(\vec{R})$ and $h'_{BO}(\vec{\Omega})$ are similar, the main difference is tied to the temperature dependence of the first elements. Indeed, whereas the matrix elements of $h'_{BO}(\vec{\Omega})$ are constant, the elements of $h'_{BO}(\vec{R})$ increase, when T rises from 10 to 30K, by about 8%, 27% and 16% according to we consider the local, the bulk and the mixed terms.

The energy mismatch for each mode remains large in the multimode mechanism ; the level shifts and widths modify slightly the mismatch. The corresponding integral $I'_{n'\alpha'j'm'k' \rightarrow n\alpha j'm'k'}$ is much smaller (by three orders of magnitude), than for the orientational relaxation mechanism. As temperature rises, from 10K to 30K, the value of I' increases by a factor equal to 1.5 instead of 1.1 for I (eq. (40)).

From these results, we expect a relaxation rate about three order of magnitude smaller for the multimode translational mechanism than for the orientational mechanism. The results of calculations are given in Table V where the relaxation times connected to the local, bulk and mixed contributions have been evaluated in a separate way. The total time is given as :

$$\tau_{T n'\alpha'j'm'k' \rightarrow n\alpha j'm'k'}^{-1} = W_{T n'\alpha'j'm'k' \rightarrow n\alpha j'm'k'} = \tau_T^{-1}(\text{local}) + \tau_T^{-1}(\text{bulk}) + \tau_T^{-1}(\text{mixed}) \quad (42)$$

We see that the multimode mechanism is much less efficient than the orientational mechanism since the time lies around 100 μs at 10K and decreases down to 60 μs at 30K. Among the three contributions, the local one contributes by about 77% to the multimode relaxation time.

b) Monomode relaxation

The strongest coupling between the internal vibrational mode and the external lattice vibrations is obtained with the localized mode labelled $\alpha_{T_{lu}}$ (paper I) which mainly characterizes the motion of the molecular center of mass. We therefore consider here that the preferential monomode relaxation proceeds through this localized mode. We have nevertheless to overcome two difficulties for the calculation of the relaxation rate connected to this monomode mechanism. First, the calculation of the successive derivatives of the interaction potential with respect to the localized mode is not straightforward. Second, the harmonic treatment of the localized mode, which can accept 956.7 cm^{-1} , is highly suspicious, although this approximation is usually done in the literature. In order to test the adequacy of these estimates, we will consider two opposite asymptotic cases.

In the first scheme, a harmonic treatment of the lattice dynamics as developed in Sec. III.C.1 is performed and the interaction potential ΔV_i is expanded up to the 14th order. This number (14) corresponds to the number of quanta with energy 68.2 cm^{-1} which are required to minimize the energy mismatch. The resonance is nearly perfect since mismatch is equal to $(14 \times 68.2 - 956.7) \approx -2 \text{ cm}^{-1}$. The evaluation of the intensity of the Born-Oppenheimer matrix element defined in eq. (39) requires the calculation of the 14th derivative of the binary interaction potential. The estimated value, equal to $-1.6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-1}/\text{\AA}^{14}$ leads to a Born-Oppenheimer element intensity close to 10^{-11} cm^{-2} . This value is nine orders of magnitude smaller than for the multimode mechanism and, although the integral $I'_{n'\alpha'j'm'k'} \propto \alpha_{j'm'k'}$ is three orders of magnitude larger, this finally leads to a monomode relaxation time around 10^2 s! .

In the second scheme, a cage model is used to describe the anharmonic motion of the molecular center of mass in a rigid matrix site. The potential wells experienced by the center of mass of NH_3 have been drawn on fig. 3. When the molecule is assumed to be a free rotor (fig. 3) the 3D oscillator representing the c.m. motions is a spherical anharmonic oscillator²⁸. Indeed the numerical calculation of the energy levels obtained by integrating²⁵ the eigenvalue equation clearly shows that the level splitting increases with the quantum number. The additional splitting of the levels is a characteristic of the 3D spherical oscillator. Note that the first excited level lies 90 cm^{-1} above the ground state, whereas the localized mode is found to be 68.2 cm^{-1} . Such a difference is due to the cage model approximation. Within this framework, we have estimated the intensity of the Born-Oppenheimer coupling equal to $0.52 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-2}$. This leads, after calculation of I' , to a relaxation time for the monomode anharmonic mechanism equal to 0.02s far again from the multimode relaxation time (Table V) at $T = 10\text{K}$.

Fig. 3b exhibits the potential well experienced by the NH_3 c.m. in the opposite case, where the molecular axis is totally locked along a C_3 crystal axis²⁹. This case is probably more adequate for ammonia trapped in xenon than in argon. The 3D oscillations can no longer be represented by a 3D spherical oscillator, but, more conveniently by a 2D circular oscillator inside the plane perpendicular to the C_3 crystal axis coupled to a 1D oscillator along this C_3 axis²⁵. The well connected to the 1D oscillator is very anharmonic with a fundamental frequency close to 56 cm^{-1} . The estimate of the Born-Oppenheimer matrix element and of the integral leads, in this case, to a relaxation time similar to that obtained in the spherical oscillator model.

For the calculation of the relaxation time connected to the monomode mechanism, a general remark can be asserted. The relaxation time depends fundamentally on the intensity of the Born-Oppenheimer coupling, which is itself a function of the successive derivatives of the potential, and, in a lesser

extent, on the energy mismatch integral I' . The calculations show that the intensity of the Born-Oppenheimer elements decreases by two orders of magnitude when the order of the potential derivative increases by two. Indeed, the harmonic model requires about 14 phonons for the quasi-resonance whereas the anharmonic model needs of the 10^{th} potential derivative, only. This difference explains the 10^4 factor obtained when comparing the harmonic and anharmonic results.

To conclude, the translational relaxation mechanisms lead to much longer relaxation times than the orientational mechanisms, by three orders of magnitude. Among the various translational mechanisms, the multimode local relaxation process is calculated to be the more efficient.

3. The mixed orientation-translation relaxation mechanisms

The calculation of the mixed relaxation rates W_{RT}^1 and W_{RT}^2 is an huge problem, and we will give here only an estimate of the main contribution to these rates.

First, the expression of W_{RT}^1 given by eq. (36) can be simplified by assuming that the E functions are Dirac functions, i.e. by neglecting the non-orthogonality of the orientational and translational states in two different vibrational states. In this case, $\omega_{j'm'k'}^{\alpha'} = \omega_{\lambda'\lambda}^{\alpha'} = 0$, so that the remaining terms in the exponential functions are the shift and width terms. The Born-Oppenheimer elements then become diagonal and the calculations show that they nearly vanish leading to the vanishing of W_{RT}^1 .

Within the same assumption, the contributions to the relaxation rate W_{RT}^2 behave in a similar way, since the diagonal elements of $h_{\text{BO}}^i(\vec{R}, \vec{\Omega})$ are nearly zero. Thus, all the terms in eq. (37) which contain a kronecker

symbol, are expected to be weak. The only contribution which is not constrained by this diagonality condition, is the latter term proportional to the square of the matrix element of the coupling operator $h_{BO}^i(\vec{R}, \vec{\Omega})$. This contribution describes the energy relaxation simultaneously on the orientational and translational levels. It is expected to be the more efficient mixed channel for relaxation. An estimate of this relaxation rate can be performed by a direct comparison with W_T . Indeed the ratio W_{RT}^2/W_T for a given orientational transition $|1+1m'0\rangle \rightarrow |0\alpha jmk\rangle$ is proportional to the ratio of the mismatch energy integrals, and to the ratio of the square of the Born-Oppenheimer elements connected to $h_{BO}^i(\vec{R}, \vec{\Omega})$ and $h_{BO}^i(\vec{R})$. The ratio of the integral increases when the orientational energy mismatch decreases. In contrast the ratio of the Born-Oppenheimer elements decreases with the mismatch, since high orders of the expansion of $h_{BO}^i(\vec{R}, \vec{\Omega})$ in terms of the D matrices must be considered. As a consequence, the value of W_{RT}^2/W_T ranges between 0.2 and 0.01 according to the orientational energy mismatch, with no sensitive temperature dependence.

B. NH_3 trapped in a xenon matrix

The formal results obtained for an argon matrix can be directly applied to the xenon crystal. We thus give here only the differences in the behavior of the two matrices regarding the relaxation mechanisms.

1. Orientational relaxation mechanism

First, the orientational energy levels of ammonia trapped in a xenon crystal are slightly more perturbed than in argon and the translation-orientation coupling is greater for the heavier rare gas

matrix. As a consequence, lower order coefficients of the D rotational matrices in the interaction potential expansion occur (D^2 for instance) at the expense of the higher orders (D^4 , D^6 ...) which are smaller. These latter coefficients give a smaller Born-Oppenheimer coupling between orientational levels with large energy mismatches. The calculations show that this coupling is 6 times weaker than in an argon matrix.

Secondly, the phonon band for the xenon crystal is narrower than for argon since the cut-off frequencies are respectively 45 cm^{-1} and 68 cm^{-1} . The localized mode connected to the molecule inclusion follows the same behavior. Therefore, one and two phonon processes are expected to be less efficient in filling in the energy mismatch and three phonon processes are necessary. As a consequence, the integral I in eq. (40) is generally one order of magnitude smaller for xenon.

From these two general remarks, we expect a smaller orientational relaxation rate for ammonia trapped in xenon than in argon, and thus a relaxation time τ_R greater in the heavier matrix. The calculations corroborate this fact since τ_R is 50 times greater in xenon than in argon at $T = 10\text{K}$, in agreement with experiments. The decrease of τ_R as temperature rises to 40K still agrees with the reported experimental value (Table IV). The calculated decrease has the same origin as for argon, with an enhanced temperature behavior.

2. Translational relaxation mechanisms

The multimode relaxation constant for ammonia trapped in xenon can also be separated into three contributions as in the lighter

rare gas. The local mode, with frequency $\omega_L = 46 \text{ cm}^{-1}$ is located at the top of the phonon band with cut-off frequency $\omega_C = 45 \text{ cm}^{-1}$. The relaxation rate connected to the one and two local phonon modes appears, here again, to give the larger contribution to the translational relaxation. Nevertheless, the intensities of the Born-Oppenheimer matrix elements and of the integral I' connected to the energy mismatch are respectively 24 times and 2 times weaker for xenon than for argon. This yields a relaxation time for NH_3 trapped in xenon about 48 times longer (cf. Table V).

The monomode relaxation constant has been shown to be much smaller than the multimode constant. So, we have not performed accurate calculations of this constant for the xenon matrix. It is nevertheless possible to estimate crudely the corresponding monomode relaxation time on the basis of the results obtained for the argon matrix. For a given derivative order, the Born-Oppenheimer matrix elements are 200 times more intense in xenon than in argon ; but, due to the weaker frequencies ω_L (46 cm^{-1} for NH_3/xenon instead of 68.2 cm^{-1} for NH_3/argon), the quasi-resonance condition is obtained for higher derivatives of the interaction potential. This yields a final monomode relaxation time about 5000 times longer for ammonia trapped in the heavier matrix.

CONCLUSION

To summarize, we have tried to discuss, in a quantitative way, the various channels responsible for the energy relaxation of a symmetric top molecule trapped in a rare gas matrix. No adjustable parameters have been introduced : the relaxation times are directly expressed in terms of the interaction potential parameters which are got from the data of the literature. Moreover, the analytical calculations are performed up to the tractable limit and thus lead to very tedious developments. But we think that it was

necessary to proceed in this way in order to show that no a priori rules can be stated regarding the relative efficiency of the relaxation channels. The intensity of the Born-Oppenheimer coupling elements does not follow simple rules and the magnitude of the energy mismatch integrals depends fundamentally on the accuracy of the level scheme.

The efficient relaxation channel for ammonia trapped in the rare gas matrices is clearly interpreted to be the orientational channel. The calculated relaxation times are in close agreement with the measured times for the two matrices. Moreover the decrease of these times as temperature rises, follows the experimental trends. Indeed, when T rises from 10K to 30K in argon and 10K to 40K in xenon, the calculated relaxation times decrease by factors 1.6 and 3.4 and the experimental times by factors 1.4 and 3.5, respectively.

The relaxation mechanisms connected to the lattice relaxation and to the mixed relaxation are unefficient because the calculated relaxation times are 10^3 longer.

A further test of our method would be to consider the deuterated (ND_3) species trapped in rare gas matrices and the nitrogen matrix. This work is let for a forthcoming paper because significant modifications of the calculations presented here are necessary.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge fruitful discussions with Prof. L. ABOUAF-MARGUIN and Drs. B. GAUTHIER-ROY and P. BOISSEL. They also thank Dr. L. BONAMY for helpful suggestions on the numerical part of the paper.

APPENDIX A

Expression of the coefficients $a_{n''',\alpha'''}^{n\alpha}$ (eq. (6)).

The coefficients $a_{n''',\alpha'''}^{n\alpha}$ characterize the non-adiabaticity of the vibration-orientation-translation basis and they are determined, in the framework of a first order quasi-degenerate perturbation theory, with respect to h_S , by solving the secular equation :

$$\sum_{n''',\alpha'''} (\langle n\alpha | h_S | n''',\alpha''' \rangle + (\Delta_{O+}^{n''',\alpha'''} - \epsilon_{n\alpha}) \delta_{n\alpha,n''',\alpha'''}) a_{n''',\alpha'''}^{n\alpha} = 0 \quad (A.1)$$

where $\Delta_{O+}^{n''',\alpha'''}$ defines the energy difference between the adiabatic level (n''',α''') and the lowest level $(0,+)$, and $\epsilon_{n\alpha}$ labels the non-adiabatic correction to the adiabatic level (n,α) . Analytical solutions of this equation in terms of the variables $\vec{R}$ and $\vec{\Omega}$ are required to go further. We can therefore partition the matrix of the secular equation into second rank block matrices, each being connected to a value $n \equiv n'''$, which are solved using a quasi-degenerate method. The coupling between the blocks corresponds to the non-diagonal elements of h_S , with $n \neq n'''$, which remain smaller than the previous elements ($n \equiv n'''$). The influence of these non-diagonal terms is accurately accounted for through a non-degenerate perturbation theory. Two species of terms therefore occur in the evaluation of $a_{n''',\alpha'''}^{n\alpha}$, as shown in Ref. 25. The coefficients $\bar{a}_{n''',\alpha'''}^{n\alpha}$ are approximately constant while the coefficients $\tilde{a}_{n''',\alpha'''}^{n\alpha}$ ($n''' \neq n$) depend linearly on the potentials $\Delta V_i(\vec{R}, \vec{\Omega})$ appearing in eq. (3), at the first order perturbation expansion. We thus write in a general way :

$$a_{n''',\alpha'''}^{n\alpha} \equiv \bar{a}_{n''',\alpha'''}^{n\alpha} + \sum_i \tilde{a}_{n''',\alpha'''}^{n\alpha} (i) \Delta V_i \quad (A.2)$$

where the coefficients $\bar{a}$ (for $n = n'''$) and $\tilde{a}$ (for $n \neq n'''$) are given in

Table A.I. for $i = 1$. Note that $\tilde{a}(i=2)/\tilde{a}(i=1) \sim 10\%$ and $\tilde{a}(i=2)$ will be therefore neglected. Such an approximation will then limit the relaxation process from the first excited vibrational level to the ground state since the Hamiltonian $h_S(\vec{S}, \vec{R}, \vec{\Omega})$ only contains terms linear in S .

The expression of $\Delta V_i(\vec{R}, \vec{\Omega})$ is separated as (cf. eq. (5)) :

$$\begin{aligned} \Delta V_i(\vec{R}, \vec{\Omega}) = & \frac{\partial^i}{\partial S^i} \sum_j (A_{oo}^o(\vec{R}_j) - A_{oo}^o(\vec{R}_{ej})) + \sum_{\ell pq}^* \frac{\partial^i}{\partial S^i} \sum_j A_{pq}^\ell(\vec{R}_{ej}) D_{pq}^\ell(\vec{\Omega}) \\ & + \sum_{\ell pq}^* \frac{\partial^i}{\partial S^i} \sum_j (A_{pq}^\ell(\vec{R}_j) - A_{pq}^\ell(\vec{R}_{ej})) D_{pq}^\ell(\vec{\Omega}) \end{aligned} \quad (A.3)$$

The first contribution characterizes the purely translational part of the interaction and it can be expanded as a Taylor series, as :

$$\frac{\partial^i}{\partial S^i} \sum_j A_{oo}^o(\vec{R}_j) = \sum_{r \neq 0} \frac{1}{r!} \left[\vec{v}^r \frac{\partial^i}{\partial S^i} A_{oo}^o \right]_{\vec{R}_j = \vec{R}_{ej}} \cdot \vec{u}^r \quad (A.4)$$

The second contribution in eq. (A.3) describes the purely orientational part of the interaction, when the centers of mass of all the atoms and of the molecule are fixed at their distorted equilibrium configuration. The coupling between the translational and orientational variables occurs in the remaining contribution of eq. (A.3), the translational part of which is still expanded as a Taylor series, like eq. (A.3). This part is obviously smaller than the two previous terms. If we return now to the coefficients a , they can be finally written as a sum of three contributions from eqs. (A.2) and (A.3) :

$$a_{n''', \alpha'''}^{n\alpha}(\vec{R}, \vec{\Omega}) = a_{n''', \alpha'''}^{n\alpha}(\vec{R}) + a_{n''', \alpha'''}^{n\alpha}(\vec{\Omega}) + \Delta a_{n''', \alpha'''}^{n\alpha}(\vec{R}, \vec{\Omega}) \quad (\text{A.5})$$

where the $(\vec{R}, \vec{\Omega})$ dependence occurs or does not occur in the various contributions in eq. (A.5) according to the values of n and n''' .

TABLE A.I

Coefficients $a_{n'''\alpha'''}^{n\alpha}$ (eq. (A.2.))

$n,\alpha \backslash n''',\alpha'''$	0,+	0,-	1,+	1,-
0,+	- 0.702	- 0.707	0.593E-04	0.566E-04
0,-	- 0.712	0.707	-0.593E-04	0.574E-04
1,+	- 0.415E-04	- 0.719E-04	- 0.857	- 0.515
1,-	0.691E-04	- 0.432E-04	- 0.515	0.857

APPENDIX B

Approximate expression for $W_{n'\alpha'} \rightarrow n\alpha$ (eq. 17)

We start from eq. (16) and replace H by its improved expression (eqs. (1) and (10)) :

$$\begin{aligned}
 W_{n'\alpha'} \rightarrow n\alpha &= \frac{\hbar^{-2}}{Z} \sum_{\substack{j\lambda j'\lambda' \\ j''\lambda'' j'''\lambda''' \\ j''''\lambda''''}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-\beta E_{n'\alpha'} + i\omega_{n'\alpha'n\alpha}t} \\
 &(\langle j'\lambda' | H_{BO}^{n'\alpha'n\alpha}(\vec{R}, \vec{\Omega}) e^{-i\hbar^{-1}(H_R^{n'\alpha'} + H_T^{n'\alpha'})t} | j''''\lambda'''' \rangle \langle j'''\lambda''' | \\
 &e^{-i\hbar^{-1} \int_0^t dt' (\hat{\Delta}\epsilon'(\vec{R}, t') + \hat{\Delta}\epsilon(\vec{\Omega}, t'))} | j''\lambda'' \rangle \langle j'''\lambda''' | e^{-i\hbar^{-1} \int_0^t dt' \hat{H}_{RT}^{n\alpha}(\vec{R}, \vec{\Omega}, t')} | j\lambda \rangle) \\
 &(\langle j\lambda | H_{BO}^{n\alpha n'\alpha'}(\vec{R}, \vec{\Omega}) e^{(i\hbar^{-1}t - \beta)(H_R^{n'\alpha'} + H_T^{n'\alpha'})} | j'''\lambda''' \rangle \langle j'''\lambda''' | \\
 &e^{i\hbar^{-1} \int_0^z dz' \hat{H}_{RT}^{n'\alpha'}(\vec{R}, \vec{\Omega}, z')} | j'\lambda' \rangle) \quad (B.1)
 \end{aligned}$$

where the sum is over all states of the total system and $z = t + i\hbar\beta$. The super-operators $\hat{\Delta}\epsilon'$ and $\hat{H}_{RT}'$ are defined in eq. (18) and in paper I, respectively, and they are considered as perturbative terms with respect to $\hat{H}_R + \hat{H}_T$. Note that an abbreviated notation $|j'\rangle$ has been used for $|j'm'k'\rangle$ and all the kets are calculated for the state $|n'\alpha'\rangle$.

The application of the linked cluster theorem¹ to the time-ordered integrals yields :

$$\begin{aligned}
 W_{n'\alpha' \rightarrow n\alpha} &= \frac{\hbar^{-2}}{Z} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-\beta \tilde{E}_{n'\alpha'} + i \tilde{\omega}_{n'\alpha' n\alpha} t} \langle j', \lambda' | H_{BO}^{n'\alpha' n\alpha}(\vec{R}, \vec{\Omega}) \\
 &e^{-i\hbar^{-1}(H_R^{n'\alpha'} + H_T^{n'\alpha'})t} | j''', \lambda''' \rangle \langle j\lambda | H_{BO}^{n\alpha n'\alpha'}(\vec{R}, \vec{\Omega}) e^{(i\hbar^{-1}t - \beta)(H_R^{n'\alpha'} + H_T^{n'\alpha'})} | j''', \lambda''' \rangle \\
 &\langle j'' \lambda'' | e^{-i\hbar^{-1} \int_0^t dt' (\hat{\Delta}\epsilon'(\vec{R}, t') + \hat{\Delta}\epsilon'(\vec{\Omega}, t'))} | j'' \lambda'' \rangle \langle j\lambda | e^{-i\hbar^{-1} \int_0^t dt' \hat{H}_{RT}^{n\alpha}(\vec{R}, \vec{\Omega}, t')} | j\lambda \rangle \\
 &\langle j', \lambda' | e^{i\hbar^{-1} \int_0^z dz' \hat{H}_{RT}^{n'\alpha'}(\vec{R}, \vec{\Omega}, z')} | j', \lambda' \rangle \times
 \end{aligned}$$

$$\Xi_{j'''' \lambda'''' j'' \lambda''}(t) \Xi_{j'' \lambda'' j\lambda}(t) \Xi_{j''', \lambda''' j', \lambda'}(t, \beta) \quad (B.2)$$

In eq. (B.2), the diagonal matrix elements of H_{RT}^i and $\Delta\epsilon'$ describing the coupled time-evolution of the molecule and of the bath are assumed to provide the main contribution to the process and the non-diagonal elements, characterized by the functions Ξ , are considered as small corrective terms. The diagonal matrix element of H_{RT}^i responsible for the shift and the width of each optical level $|n\alpha jmk\rangle$ due to the coupling with a given bath state $|\lambda\rangle$ can be approximated from the results of paper I, by assuming that all the bath states $|\lambda\rangle$ act equally to broaden and shift the optical level. One can therefore substitute the diagonal matrix element of H_{RT}^i by an average element as determined in paper I and neglect the non-diagonal elements appearing in the two latter $\Xi(t)$ functions in eq. (B.2).

This is equivalent to renormalize the time evolution of the optical system by including a broadening $\gamma_p(t)$ and a shift $\delta_p(t)$ of each level. Eq. (17) is then recovered when we disregard the variations of H'_{RT} with the state $|\alpha\rangle$.

REFERENCES

- 1 C. GIRARDET and A. LAKHLIFI, J. Chem. Phys. 83, 5506 (1985).
- 2 H. KONO and S.H. LIN, J. Chem. Phys. 78, 2607 (1983) ; ib. 79, 2748 (1984) ;
S.H. LIN, J. Chem. Phys. 65, 1053 (1976).
- 3 F. LEGAY, "Chemical and Biochemical Applications of Lasers" II, chap. 2,
Academic, New York (1977).
- 4 J.M. WIESENFELD, Ph.D. , Thesis, Berkeley (1977) ; J.M. WIESENFELD and
C.B. MOORE, J. Chem. Phys. 70, 930 (1979).
- 5 L. YOUNG, Ph.D., Thesis, Berkeley (1981).
- 6 V.E. BONDIBEY and L.E. BRUS, J. Chem. Phys. 63, 786 (1975) ; ib. 63, 794 (1975);
V.E. BONDIBEY, J. Chem. Phys. 65, 5138 (1976).
- 7 A. RAMSTHALER-SOMMER, K.E. EBERHARDT and U. SCHURATH, J. Chem. Phys.
85, 3760 (1986).
- 8 H. DUBOST and L. ABOUAF-MARGUIN, Chem. Phys. Lett. 17, 269 (1972) ;
Phys. Rev. Lett. 29, 145 (1972) ; H. DUBOST, Thesis, Paris (1975) ;
H. DUBOST and R. CHARNEAU, Chem. Phys. 12, 407 (1976).
- 9 D.S. TINTI and G.W. ROBINSON, J. Chem. Phys. 49, 3229 (1968).
- 10 G. ZUMOFEN, J. Chem. Phys. 69, 4264 (1978) ; Chem. Phys. Lett. 72, 63 (1980) ;
A. BLUMEN, S.H. LIN and J. MANZ, J. Chem. Phys. 69, 881 (1978).
- 11 A. NITZAN and J. JORTNER, Mol. Phys. 25, 713 (1973) ; A. NITZAN, S. MUKAMEL
and J. JORTNER, J. Chem. Phys. 60, 3929 (1974) ; ib. 63, 200 (1975) ;
J. JORTNER, Mol. Phys. 32, 379 (1976).
- 12 S.H. LIN, J. Chem. Phys. 61, 3810 (1974) ; S.H. LIN, H.P. LIN and D. KNITTEL,
J. Chem. Phys. 64, 441 (1976).
- 13 D.J. DIESTLER, J. Chem. Phys. 60, 2692 (1974) ; Mol. Phys. 32, 1091 (1976) ;
Chem. Phys. Lett. 39, 39 (1976) ; D.J. DIESTLER, E.W. KNAPP and H.D. LADOUCEUR,
J. Chem. Phys. 68, 4056 (1978).
- 14 K.F. FREED and H. METIU, Chem. Phys. Lett. 48, 262 (1977) ; K.F. FREED,
D.L. YEAGER and H. METIU, Chem. Phys. Lett. 49, 19 (1977).

- 15 D.J. DIESTLER and H.D. LADOUCEUR, Chem. Phys. Lett. 70, 287 (1980).
- 16 R.B. GERBER and M. BERKOWITZ, Phys. Rev. Lett. 39, 1000 (1977) ;
M. BERKOWITZ and R.B. GERBER, Chem. Phys. Lett. 49, 260 (1977) ;
R.B. GERBER, M. BERKOWITZ and B. YAKHOT, Mol. Phys. 36, 355 (1978).
- 17 H.Y. SUN and S.A. RICE, J. Chem. Phys. 42, 3826 (1968).
- 18 B. GAUTHIER-ROY, Thesis, Orsay, Paris (1980) ; B. GAUTHIER-ROY,
C. ALAMICHEL, A. LECUYER and L. ABOUAF-MARGUIN, J. Mol. Spectry. 88, 72 (1981) ;
L. ABOUAF-MARGUIN, B. GAUTHIER-ROY and F. LEGAY, Chem. Phys. 23, 443 (1977) ;
L. ABOUAF-MARGUIN and B. GAUTHIER-ROY, Chem. Phys. 51, 213 (1980).
- 19 L. YOUNG and C.B. MOORE, J. Chem. Phys. 76, 5869 (1982).
- 20 V.A. APKARIAN and E. WEITZ, Chem. Phys. Lett. 76, 69 (1980) ; V.A. APKARIAN
and E. WEITZ, J. Chem. Phys. 76, 5796 (1982).
- 21 L.H. JONES and B.I. SWANSON, J. Chem. Phys. 76, 1634 (1982) ; ib. 77, 6338 (1982).
- 22 R.M. SHELBY, C.B. HARRIS and P.A. CORNELIUS, J. Chem. Phys. 70, 34 (1979).
- 23 L. ABOUAF-MARGUIN, Thesis, Orsay, Paris (1973) ; P. BOISSEL, B. GAUTHIER-ROY
and L. ABOUAF-MARGUIN, J. Chem. Phys. 82, 1056 (1985) ; P. BOISSEL, Thesis,
Orsay, Paris (1985) ; B. GAUTHIER-ROY, P. BOISSEL, L. ABOUAF-MARGUIN,
J. POURCIN and P. VERLAQUE, J. Mol. Spectry. 115, 147 (1986).
- 24 M.E. ROSE, "Elementary Theory of Angular Momentum" (Wiley, New York, 1967).
- 25 A. LAKHLIFI, Thesis, Besançon (1987).
- 26 C.H. TOWNES and A.L. SCHAWLOW, "Microwave Spectroscopy", Mc Graw-Hill
Publishing Company LTD, London (1955).
- 27 For large values of the energy mismatch, an approximate evaluation I^A of
the integral I can be obtained as :

$$I^A \sim \frac{2}{\hbar^2} \frac{\Gamma(t)}{(\tilde{\omega}_{n'\alpha'n\alpha} - \tilde{\omega}_{j'm'k'jmk}^{\alpha'})^2 + (\Gamma(t))^2}$$

- 28 F.T.HIOE and E.W. MONTROLL, J. Math. Phys. 16, 1945 (1975) ; F.T. HIOE,
J. Chem. Phys. 69, 204 (1978).
- 29 C. GIRARDET and A. LAKHLIFI, Chem. Phys. 110, 447 (1986).

TABLE I

Experimental relaxation times for the ν_2
mode of ammonia at 7.5 K (a)

Matrix	Ne	Ar	Kr	Xe	N ₂
$\tau(\text{ns})$	~ 1	90	580	2600	50 000

(a) Ref. 23.

TABLE II

Born-Oppenheimer coupling (a)

$h_{BO}^{n'\alpha'n\alpha}(\vec{\Omega}) = - 2B \sum_{n''\alpha''} a_{n''\alpha''}^{n'\alpha'}(\vec{\Omega}) \{ d_{\theta}(a_{n''\alpha''}^{n\alpha}(\vec{\Omega})) d_{\theta} + \sin^{-2}\theta d_{\phi}(a_{n''\alpha''}^{n\alpha}(\vec{\Omega})) d_{\phi} \\ + (\cotg^2\theta + \frac{A}{B}) d_{\chi}(a_{n''\alpha''}^{n\alpha}(\vec{\Omega})) d_{\chi} - \cotg\theta \sin^{-1}\theta (d_{\phi}(a_{n''\alpha''}^{n\alpha}(\vec{\Omega})) d_{\chi} \\ + d_{\chi}(a_{n''\alpha''}^{n\alpha}(\vec{\Omega})) d_{\phi}) \} + \sum_{n''\alpha''} a_{n''\alpha''}^{n'\alpha'}(\vec{\Omega}) T_R(a_{n''\alpha''}^{n\alpha}(\vec{\Omega}))$
$h_{BO}^{n'\alpha'n\alpha}(\vec{R}) = - \hbar^2 \sum_{j=0}^N \sum_{xyz} \sum_{n''\alpha''} \frac{1}{M_j} a_{n''\alpha''}^{n'\alpha'}(\vec{R}) d_{u_{jx}}(a_{n''\alpha''}^{n\alpha}(\vec{R})) d_{u_{jx}} + \\ + \sum_{n''\alpha''} a_{n''\alpha''}^{n'\alpha'}(\vec{R}) (T_T + T_L)(a_{n''\alpha''}^{n\alpha}(\vec{R}))$
$h_{BO}^{n'\alpha'n\alpha}(\vec{R}, \vec{\Omega}) = - 2B \sum_{n''\alpha''} \{ [a_{n''\alpha''}^{n'\alpha'}(\vec{\Omega}) d_{\theta}(\Delta a_{n''\alpha''}^{n\alpha}(\vec{R}, \vec{\Omega})) + \\ (a_{n''\alpha''}^{n'\alpha'}(\vec{R}) + \Delta a_{n''\alpha''}^{n'\alpha'}(\vec{R}, \vec{\Omega})) d_{\theta}(a_{n''\alpha''}^{n\alpha}(\vec{\Omega}) + \Delta a_{n''\alpha''}^{n\alpha}(\vec{R}, \vec{\Omega}))] \\ d_{\theta} + \sin^{-2}\theta [a_{n''\alpha''}^{n'\alpha'}(\vec{\Omega}) d_{\phi}(\Delta a_{n''\alpha''}^{n\alpha}(\vec{R}, \vec{\Omega})) + (a_{n''\alpha''}^{n'\alpha'}(\vec{R}) \\ + \Delta a_{n''\alpha''}^{n'\alpha'}(\vec{R}, \vec{\Omega})) d_{\phi}(a_{n''\alpha''}^{n\alpha}(\vec{\Omega}) + \Delta a_{n''\alpha''}^{n\alpha}(\vec{R}, \vec{\Omega}))] d_{\phi} \\ + (\cotg^2\theta + \frac{A}{B}) [a_{n''\alpha''}^{n'\alpha'}(\vec{\Omega}) d_{\chi}(\Delta a_{n''\alpha''}^{n\alpha}(\vec{R}, \vec{\Omega})) + \\ (a_{n''\alpha''}^{n'\alpha'}(\vec{R}) + \Delta a_{n''\alpha''}^{n'\alpha'}(\vec{R}, \vec{\Omega})) d_{\chi}(a_{n''\alpha''}^{n\alpha}(\vec{\Omega}) + \Delta a_{n''\alpha''}^{n\alpha}(\vec{R}, \vec{\Omega}))] \\ d_{\chi} - \cotg\theta \sin^{-1}\theta [a_{n''\alpha''}^{n'\alpha'}(\vec{\Omega}) d_{\chi}(\Delta a_{n''\alpha''}^{n\alpha}(\vec{R}, \vec{\Omega})) + \\ (a_{n''\alpha''}^{n'\alpha'}(\vec{R}) + \Delta a_{n''\alpha''}^{n'\alpha'}(\vec{R}, \vec{\Omega})) d_{\chi}(a_{n''\alpha''}^{n\alpha}(\vec{\Omega}) + \Delta a_{n''\alpha''}^{n\alpha}(\vec{R}, \vec{\Omega}))] d_{\phi} \}$

$$\begin{aligned}
 & - \cotg \theta \sin^{-1} \theta \left[a_{n''\alpha''}^{n'\alpha'}(\vec{\Omega}) d_{\phi} (\Delta a_{n''\alpha''}^{n\alpha}(\vec{R}, \vec{\Omega})) + (a_{n''\alpha''}^{n'\alpha'}(\vec{R}) \right. \\
 & + \Delta a_{n''\alpha''}^{n'\alpha'}(\vec{R}, \vec{\Omega})) d_{\phi} (a_{n''\alpha''}^{n\alpha}(\vec{\Omega}) + \Delta a_{n''\alpha''}^{n\alpha}(\vec{R}, \vec{\Omega})) \left. \right] d_{\chi} \} \\
 & - \hbar^2 \sum_j \frac{1}{M} \sum_{xyz} \sum_{n''\alpha''} \{ a_{n''\alpha''}^{n'\alpha'}(\vec{R}) d_{u_{jx}} \Delta a_{n''\alpha''}^{n\alpha}(\vec{R}, \vec{\Omega}) \\
 & + (a_{n''\alpha''}^{n'\alpha'}(\vec{\Omega}) + \Delta a_{n''\alpha''}^{n'\alpha'}(\vec{R}, \vec{\Omega})) d_{u_{jx}} (a_{n''\alpha''}^{n\alpha}(\vec{R}) + \Delta a_{n''\alpha''}^{n\alpha}(\vec{R}, \vec{\Omega})) \} d_{u_{jx}} \\
 & + \text{terms proportional to } T_R, T_T \text{ and } T_L.
 \end{aligned}$$

(a) d_w ($w = \theta, \phi, \chi, u_{jx}$) is a first order differential operator defined as :
 $d_w = \frac{\partial}{\partial w}$, where $\vec{\Omega}(\theta, \phi, \chi)$ labels the orientation of the molecule and $\vec{u}_j$
the instantaneous displacement vector of the j^{th} atom (for the molecule
 $j \equiv 0$). T_R , T_T and T_L are defined as :

$$\begin{aligned}
 T_R = & -B \left[d_{\theta}^2 + \sin^{-2} \theta d_{\phi}^2 + \cotg \theta d_{\theta} + \left(\cotg^2 \theta + \frac{A}{B} \right) d_{\chi}^2 \right. \\
 & \left. - 2 \cotg \theta \sin^{-1} \theta d_{\phi} d_{\chi} \right]; \quad T_T = -\frac{\hbar^2}{2M_0} d_{u_0}^2; \quad T_L = -\sum_j \frac{\hbar^2}{2M} d_{u_j}^2
 \end{aligned}$$

A and B label the rotational constants of the symmetric top along the C_3
axis, or perpendicular to this axis ; M_0 and M are the molecular mass and
the mass of a matrix atom, respectively.

TABLE III

Orientational Born-Oppenheimer matrix elements
and integral I (a)

n	α	j	m	(a) k	(b) $\omega_{n'\alpha'n\alpha} - \omega_{j'm'k'jmk}$	(c) $ \langle j'm'k' h'_{BO}(\vec{\Omega}) jmk \rangle ^2$	(d) $I_{n'\alpha'j'm'k'n\alpha jmk}$	
							T = 10K	T = 30K
0	-	10	m	0	+ 111.3	12 E-04	0.003 E10	0.019 E10
0	-	10	m	3	+ 79.4	396	0.004	0.128
0	-	10	m	6	- 15.6	21	0.519	0.580
	+	9	m	0	- 85.4	126	0.180	0.193
	-	9	m	3	- 117.4	212	0.107	0.123
	-	9	m	6	- 212.0	35	0.034	0.038
	-	8	m	0	- 262.0	36	0.022	0.024
	-	8	m	3	- 294.0	239	0.017	0.019
	-	8	m	6	- 390.6	8	0.010	0.011
	+	7	m	0	- 420.0	379	0.009	0.010
	-	7	m	3	- 452.2	110	0.007	0.008
	-	7	m	6	- 548.9	3	0.005	0.006
	-	6	m	0	- 558.3	16	-	-
	-	6	m	3	- 590.6	111	-	-
	-	6	m	6	- 687.6	14	-	-
	+	5	m	0	- 677.0	173	-	-
	-	5	m	3	- 709.5	267	-	-
	-	4	m	0	- 776.1	1	-	-

- (a) The initial vibration-orientation optical state is defined as :
 $|n' = 1, \alpha' = +, j' = 1, m', k' = 0\rangle$ and the final state is $|n\alpha jmk\rangle$
- (b) Resonance mismatch (cm^{-1}) between the initial and the final states. These values correspond to averages over the Δm transitions.
- (c) Intensity of the Born-Oppenheimer matrix elements (cm^{-2}) after averaging over the Δm transitions.
- (d) cf. éq. (40) ; Values of I ($\text{s}^{-1}/\text{cm}^{-2}$) calculated at T = 10K and 30K for energy mismatches smaller than 550 cm^{-1} .

TABLE IV

Calculated orientational relaxation times τ_R (ns)
for NH_3 trapped in Ar and in Xe matrices

	$n'\alpha'j'm'k'$ $n\alpha jmk$	τ_R $n'\alpha'j'm'k'$ $n\alpha jmk$		τ_R (a)	
		T = 10K	T = 30K	T = 7.5K	
Ar	1,+,1,m',0 0,-,10,m,0	27778	4386	90 ± 20	
	0,-,10,m,3	603	20		
	0,-,10,m,6	92	82		
	0,+, 9,m,0	44	41		
	0,-, 9,m,3	44	38		
		T = 10K	T = 40K	T = 10K	T = 40K
Xe	1,+,1,m',0 0,-,10,m,0	75964	13351	2600±600	650
	0,-,10,m,3	6472	604		
	0,-,10,m,6	1540	990		
	0,+, 9,m,0	3925	2014		
	0,-, 9,m,3	10406	1442		

(a) Experimental data (cf. Table I).

TABLE V
Calculated translational relaxation times for ammonia

	$\tau_{T n' \alpha' j' m' k' \rightarrow n j' m' k'} (\mu s)$				
	Multimode mechanism			Monomode mechanism	
	Local	Bulk	Mixed	Total	Anharmonic model
Ar	T = 10K 136	6177	533	106	21400
	T = 30K 85	3322	236	61	14300
Xe	T = 10K 5838	2857143	30030	4878	$\sim 10^8$ (a)
	T = 40K 1190	375940	4938	957	-

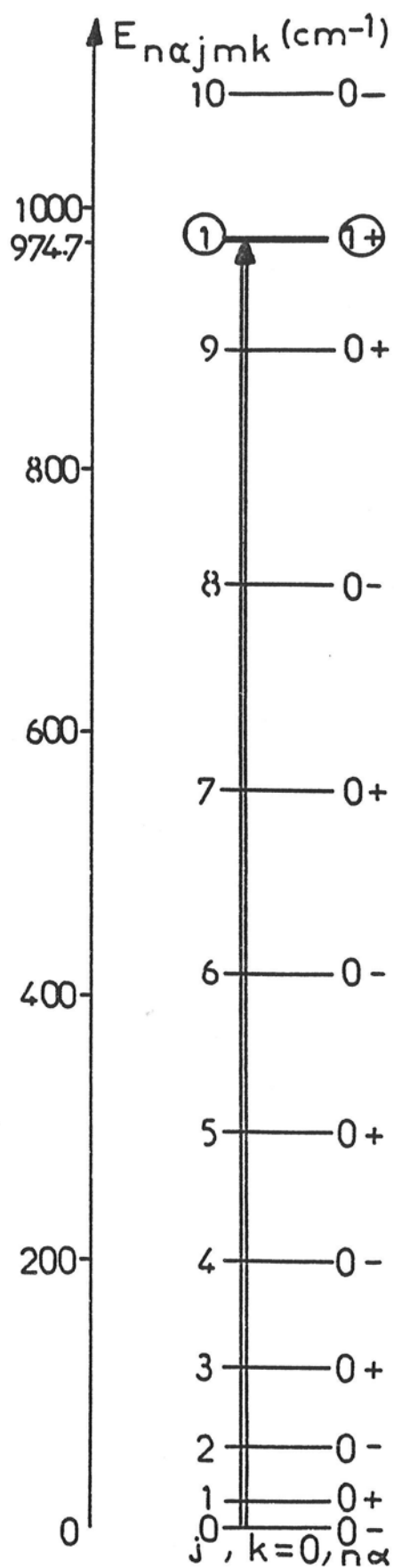
(a) Crude estimate , after extrapolation from argon results

FIGURE CAPTION

Fig. 1 : Vibration-orientation levels ($\alpha_j m_k$) for NH_3 trapped in argon. The arrow represents the laser excitation.

Fig. 2 : Correlation function $e^{-\Gamma(t)}$ versus time for the orientational relaxation and function $\cos(\Delta\omega t - \Delta(t)) \times e^{-\Gamma(t)}$ appearing in the energy mismatch integral I. Upper : for an energy mismatch $\Delta\omega$ equal to -15.6 cm^{-1} ; middle : for $\Delta\omega = -85.4 \text{ cm}^{-1}$; lower : for $\Delta\omega = -117.4 \text{ cm}^{-1}$ (cf. Table III).

Fig. 3 : Potential well and level scheme for the vibration of the c.m. of ammonia trapped in argon, in the cage model. Left : spherical oscillator model ; right : anisotropic oscillator.



- 244 -

10-0 $\pm$

9-0 $\pm$

8-0 $\pm$

7-0 $\pm$

6-0 $\pm$

5-0 $\pm$

4-0 $\pm$

3-0 $\pm$

$j, k=\pm 3, n\alpha$

Figure 1

10-0 $\mp$

9-0 $\mp$

8-0 $\mp$

7-0 $\mp$

6-0 $\mp$

$j, k=\pm 6, n\alpha$

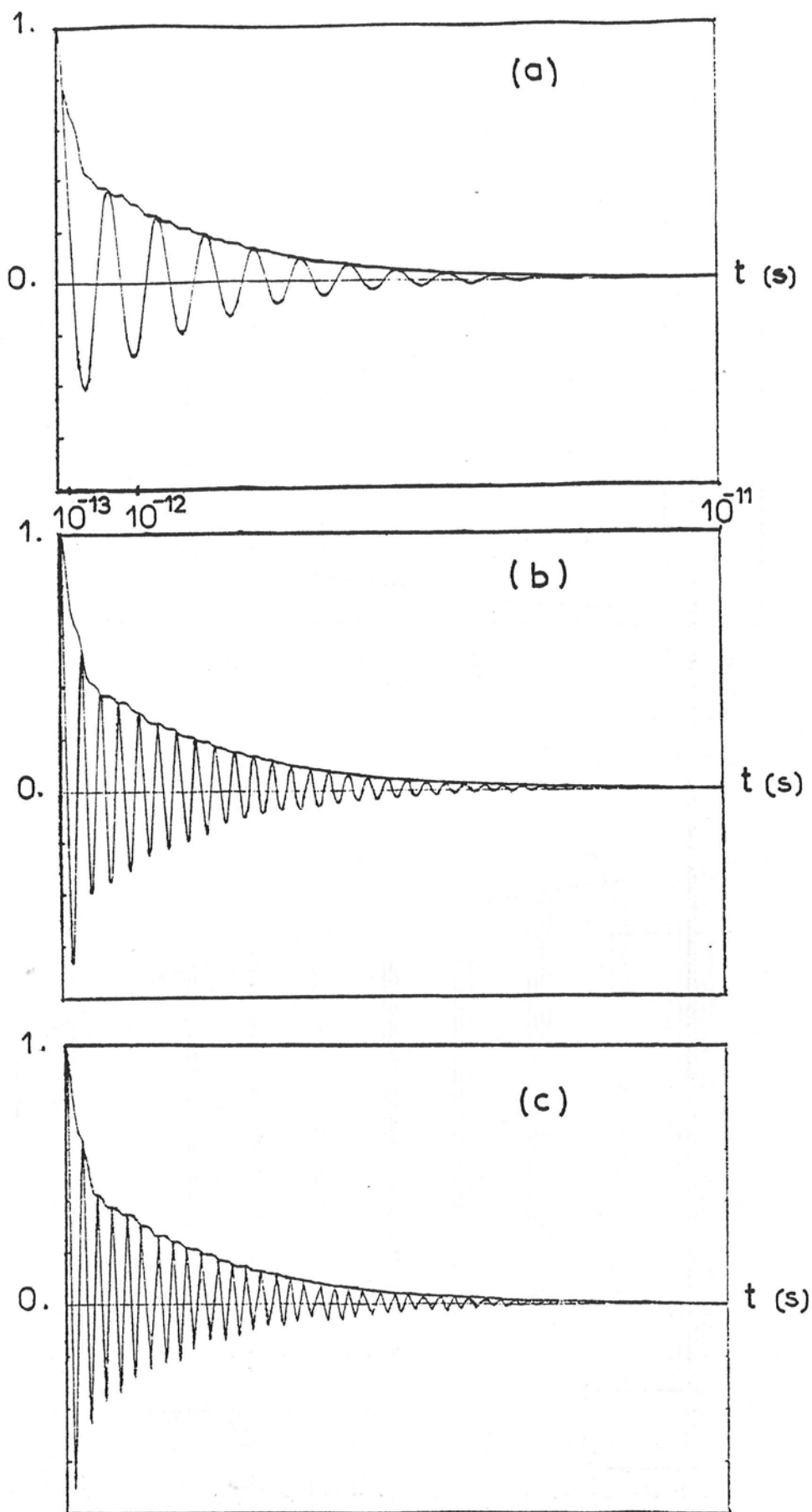


Figure 2

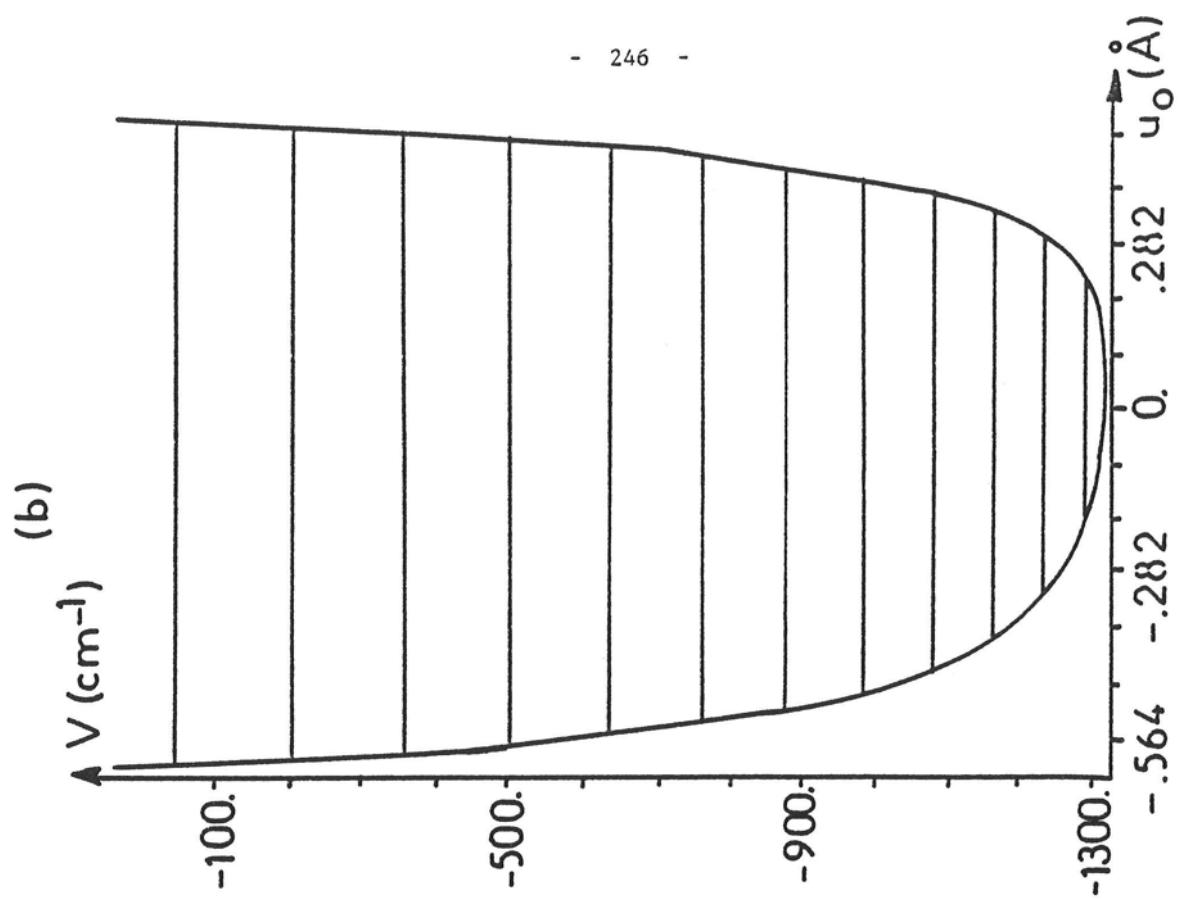
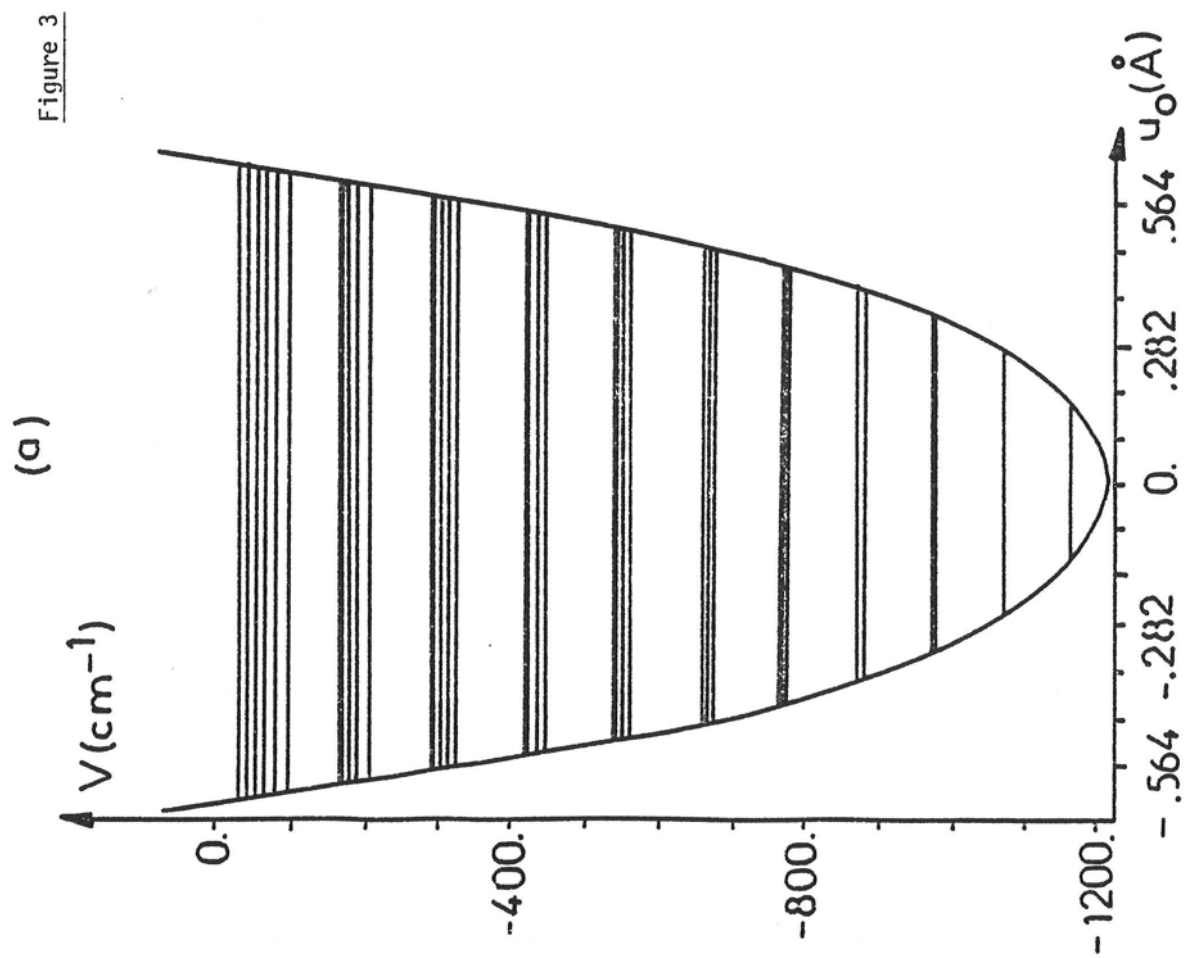


Figure 3

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

1. En ce qui concerne les résultats obtenus :

Dans ce mémoire, nous avons présenté une étude, relativement complète des différents mécanismes responsables de la relaxation de phase et de population d'une molécule toupie symétrique piégée dans une matrice à basse température.

En partant d'une expression semi-empirique de l'énergie potentielle d'interaction entre la molécule et la matrice, nous avons pu remonter d'une part au calcul complet du spectre haute résolution de la molécule d'ammoniac et de sa forme deutérée et d'autre part à la détermination de la constante de relaxation d'énergie. Aucun paramètre ajusté n'a été introduit dans nos calculs. Le profil spectral aussi bien que les temps de relaxation sont exprimés, par l'intermédiaire de fonctions compliquées, au moyen des seules constantes de l'énergie d'interaction entre la molécule piégée et le cristal. Les valeurs de ces constantes sont celles données dans la littérature.

Le fait d'avoir choisi une forme empirique de l'énergie nous a permis de plus de poursuivre le développement analytique des calculs jusqu'à la limite du raisonnable. Un tel développement n'est pas superflu dans la mesure où nous avons pu étudier séparément les différents mécanismes responsables du profil des raies et du transfert de l'énergie et analyser ainsi leur efficacité relative.

Les principaux résultats obtenus permettent une interprétation assez fine des données expérimentales. Ils peuvent se résumer brièvement ainsi:

En matrice d'argon

a) le schéma des niveaux de vibration-orientation de l'ammoniac est assez différent d'un schéma idéal du vibreur-rotateur libre. En effet, la matrice d'argon n'est pas rigide et la molécule, dans ses mouvements d'orientation et d'inversion a tendance à entraîner les atomes du cristal qui lui sont les plus proches. Le mouvement du centre de masse de la molécule d'ammoniac donne naissance à un mode local voisin de la limite de la bande de phonons.

b) les processus les plus efficaces d'élargissement des raies de vibration-orientation de la bande ν_2 du spectre de NH_3 sont les processus à deux phonons impliquant le mode local.

c) la relaxation d'énergie vibrationnelle se fait par l'intermédiaire des états d'orientation fortement excités, voisins de la résonance ; les processus multiphononiques donnent naissance à des temps relaxationnels beaucoup plus longs.

En matrice de xénon

a) le schéma des niveaux est assez semblable à celui obtenu en matrice d'argon avec cependant des différences dans les détails. En effet la matrice de xénon est au contraire très rigide et la molécule d'ammoniac a, dans son site cristallin, une plus grande liberté translationnelle. Les mouvements d'orientation-translation de la molécule sont donc plus couplés entre eux mais plus indépendants des modes du cristal.

b) la relaxation d'énergie vibrationnelle est moins efficace que dans l'argon par suite des différences dans les mouvements d'orientation-translation.

En ce qui concerne la molécule deutérée (ND_3) ou la matrice d'azote, les résultats présents ici ne sont que partiels mais ils nous donnent une tendance générale. L'extrapolation rapide des résultats obtenus pour une espèce donnée, à une autre, doit être faite avec grande prudence, car des situations physiques apparemment voisines se révèlent, après calculs, donner naissance à des mécanismes très différents aussi bien en ce qui concerne les mouvements moléculaires que leur évolution temporelle.

2. Quelles sont les extensions possibles de cette étude ?

Plusieurs exploitations de ces résultats sont possibles à court terme. Nous en avons choisi deux que nous commençons à développer.

Dans ce travail, le cristal d'azote n'a été considéré qu'épisodiquement, à titre de comparaison avec les matrices de gaz rare. Or, nous avons montré l'importance particulière de cette matrice quadripolaire sur le mouvement d'inversion de la molécule d'ammoniac. Une analyse récente du spectre infrarouge de la vibration ν_2 de l'ammoniac en matrice d'azote a été réalisée, mais sans toutefois considérer l'étude des phénomènes relaxationnels. Les expériences spectroscopiques à haute résolution de ce système font apparaître l'existence d'un spectaculaire rétrécissement dynamique de la structure du doublet d'inversion attachée à la vibration ν_2 . De plus, les temps de relaxation de l'énergie vibrationnelle mesurés sont dans l'échelle de la microseconde ($50 \mu s$) c'est-à-dire de 10^2 à 10^4 fois plus longs que dans les matrices de xénon et d'argon, respectivement. Nous nous proposons donc de développer des calculs similaires pour interpréter ces résultats.

Un autre aspect susceptible d'extension concerne la molécule de fluorure de méthyle et son homologue deutéré. La spectroscopie infrarouge ne permet pas actuellement de déterminer de façon certaine les mouvements d'orientation de cette molécule dans les matrices de gaz rare. En revanche, les résultats des expériences de double résonance résolues dans le temps semblent indiquer un comportement différent de CH_3F et de CD_3F connecté, pour cette dernière molécule, à un transfert intramoléculaire de l'énergie vibrationnelle. Il nous faudra donc adapter nos développements pour tenir compte d'une part de ce transfert entre modes vibrationnels et d'autre part de mouvements très différents de ceux de l'ammoniac dans les matrices de gaz rares. C'est ce que semble montrer nos premiers résultats sur l'analyse de l'énergie d'interaction entre la molécule piégée et la matrice.

APPENDICES

A P P E N D I C E A

Méthode numérique pour le calcul de l'éclatement du doublet d'inversion de la molécule d'ammoniac en matrice

AI. - Equation de vibration-inversion

Le schéma des niveaux de vibration du mode ν_2 totalement symétrique présente un dédoublement $\Delta\nu_2(v)$, caractéristique de l'inversion intrinsèque de la molécule, qui dépend du nombre quantique de vibration v . Pour la molécule isolée, le mouvement d'inversion est généralement décrit au moyen d'une coordonnée normale S dans un espace à une dimension. Ainsi, la molécule effectue son mouvement d'inversion dans un potentiel V_I^0 constitué de deux puits symétriques séparés par une barrière.

Une façon raisonnable de décrire la forme de ce double puits est de superposer à un puits de forme harmonique défini par une constante k_0 une exponentielle maximale à $S = 0$ et caractérisée par les constantes A_0 et a_0 , soit :

$$V_I^0 = \frac{k_0}{2} S^2 + A_0 (e^{-a_0 S^2} - 1) \quad (A.1)$$

Ainsi, les fonctions d'onde attachées aux plus bas niveaux d'énergie $v = 0, 1, 2$ sont des combinaisons linéaires symétriques et antisymétriques des fonctions d'onde de vibration dans un des deux puits.

En matrice, on a vu que l'Hamiltonien effectif de vibration-inversion de NH_3 pouvait s'écrire sous la forme :

$$H_S^e = \frac{p_S^2}{2\mu^e} + i\hbar \nabla_n(S) P_S + V_I(S) \quad (A.2)$$

où μ^e est la masse réduite effective de la molécule NH_3 dans son site, P_S son mo-

ment conjugué, $\eta(S)$ est un terme d'amortissement dû au fait que le système molécule-matrice doit se réorganiser lors d'une inversion et $V_I(S)$ est le potentiel effectif de vibration-inversion de la molécule dans son site cristallin. Ce potentiel effectif peut une fois encore être décrit par la forme analytique proposée pour la molécule isolée en redéfinissant de nouveaux paramètres k , A et a à substituer aux précédents. Ainsi, l'équation de Schrödinger attachée au mouvement de vibration-inversion de NH_3 , s'écrit sous forme réduite :

$$\psi''(S) - \alpha(S) \psi'(S) + \frac{2\mu^e}{\hbar^2} (E - V_I(S)) \psi(S) = 0 \quad (\text{A.3})$$

où $\alpha(S) = 2\mu^e \eta(S)$, E et ψ sont les valeurs et fonctions propres correspondantes. Il faut noter que l'éq. (A.3) ne correspond pas à une équation usuelle puisqu'il y figure explicitement un terme proportionnel à la dérivée première de la fonction d'onde.

A.II.- Résolution de l'équation par intégration numérique

Trois étapes successives sont nécessaires pour déterminer les éléments propres de l'éq. (A.3).

1 - Méthode B.K.W. (BAT. 1961, MES. 1965)

Cette méthode tout à fait usuelle permet d'estimer grossièrement la valeur de l'énergie des niveaux de vibration grâce à un développement en série de puissances de $\hbar^2$. On pose comme solution :

$$\psi(S) = \exp \{i\hbar^{-1} W(S)\} \quad (\text{A.4})$$

$$\text{où} \quad W(S) = B(S) - i\hbar \text{Log } C(S) \quad (\text{A.5})$$

avec B et $\text{Log } C$ sont des fonctions paires de $\hbar$.

En remplaçant (A.4), (A.5) dans (A.3), on obtient après séparation des parties réelle et imaginaire les équations couplées suivantes :

$$B'^2 - 2\mu^e (E - V_I) = \hbar^2 \left(\frac{C''}{C} - \alpha \frac{C'}{C} \right) \quad (A.6)$$

$$2B'C' - \alpha B' + B''C = 0 \quad (A.6')$$

L'équation (A.6') donne par intégration simple :

$$C(S) = C^{ste} \left[B'(S) \right]^{-\frac{1}{2}} \exp \left\{ \frac{1}{2} \int \alpha(S) dS \right\} \quad (A.7)$$

L'expression de C est alors substituée dans l'équation (A.6) ; on aboutit à :

$$B'^2 = 2\mu^e (E - V_I) + \frac{\hbar^2}{2} \left[\alpha' - \alpha^2 + \frac{3}{2} \left(\frac{B''}{B'} \right)^2 - \frac{B'''}{B'} \right] \quad (A.8)$$

On développe B en série de puissances de $\hbar^2$ dans la limite classique ($\hbar \rightarrow 0$) :

$$B = B_0 + \hbar^2 B_1 + O(\hbar^4) \quad (A.9)$$

En identifiant et en ne retenant que l'ordre zéro, on obtient :

$$B'^2 \approx B_0'^2 = 2\mu^e (E - V_I) \quad (A.10)$$

L'équation (A.10) est aisément intégrable et permet d'obtenir des valeurs et fonctions propres très approchées de l'éq. (A.3). En fait, cette méthode ne servira qu'à initialiser les points limites du domaine d'extension de la fonction d'onde, en vue de l'intégration exacte de l'équation de Schrödinger.

2 - Intégration par méthode variationnelle

Cette méthode consiste à construire une fonction d'onde continue et physiquement acceptable (COO. 1961).

Soit E une solution approchée donnée par la méthode B.K.W. ; pour cette valeur on intègre l'équation de Schrödinger en prenant un pas d'intégration h tel que :

$$S_{n+1} = S_n + h$$

Posons $f(S_n) = f_n$ avec $f \equiv \psi$, V_I , α et écrivons l'équation (A.3) au point S_n :

$$\psi_n'' - \alpha_n \psi_n' + \frac{2\mu^e}{\hbar^2} (E - V_{I_n}) \psi_n = 0 \quad (\text{A.11})$$

Un développement limité au second ordre nous donne :

$$\psi_{n+1} = \psi_n + h \psi_n' + \frac{h^2}{2!} \psi_n'' + O(h^3) \quad (\text{A.12})$$

$$\psi_{n-1} = \psi_n - h \psi_n' + \frac{h^2}{2!} \psi_n'' - O(h^3) \quad (\text{A.12}')$$

La somme et la différence de ces deux expressions conduisent respectivement à :

$$\psi_{n+1} + \psi_{n-1} = 2\psi_n + h^2 \psi_n'' + O(h^4) \quad (\text{A.13})$$

$$\psi_{n+1} - \psi_{n-1} = 2h \psi_n' + O(h^3) \quad (\text{A.13}')$$

Dans l'éq. (A.13) on remplace ψ_n'' par son expression déduite de (A.11) et ψ_n' par son expression dans (A.13') ce qui nous donne :

$$\psi_{n+1} = \frac{1}{(2 + h\alpha_n)} \{ 4 \left[1 - h^2 \frac{\mu^e}{\hbar^2} (E - V_{I_n}) \right] \psi_n - [2 - h\alpha_n] \psi_{n-1} \} \quad (\text{A.14})$$

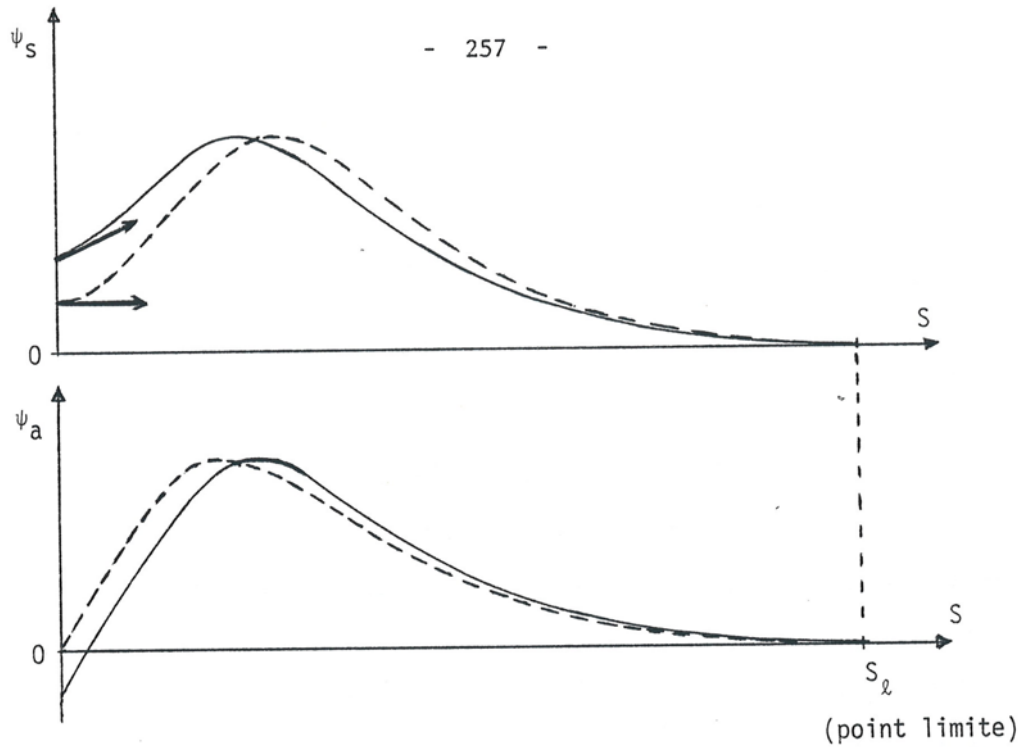
Ainsi, la connaissance de la valeur de la fonction d'onde en un point est liée à la connaissance de ses valeurs aux deux points précédents, et contrairement à la méthode de Runge-Kutta on n'a pas besoin de connaître explicitement la dérivée première de la fonction d'onde.

Pour la construction de la fonction d'onde, on a cherché des points limites où $\psi \lesssim 5.10^{-6}$, et pris un pas h de l'ordre de .0025. Ce pas peut avec une bonne approximation être multiplié par 2 ou 3 dans le cas où l'on utilise la méthode de Runge-Kutta. En effet cette méthode fait intervenir un développement jusqu'au 4^{ème} ordre. Enfin, on suppose que cette fonction d'onde est bonne, lorsque le rapport $\frac{\Delta E}{E} \lesssim 10^{-7}$ en valeur absolue. (cf. figure A.1).

3 - Conditions de symétrie

Par suite de la forme particulière du puits de potentiel de vibration-inversion, les fonctions d'onde présentent des propriétés de symétrie évidentes. Ainsi, la fonction d'onde symétrique doit être optimale en $S = 0$ ($\psi'(0) = 0$) et la fonction d'onde antisymétrique doit être nulle en $S = 0$ ($\psi(0) = 0$) et présenter un point d'inflexion ($\psi''(0) = 0$).

Ces propriétés nous donnent des renseignements complémentaires sur le comportement de la fonction d'onde et nous permettent d'autre part de réduire le domaine d'intégration entre $S = 0$ et la valeur limite déterminée plus haut.



Méthode d'itération pour la résolution de l'éq. d'inversion :

- $E_1 = E_{\text{BKW}} \rightarrow$ construction de la fonction d'onde $\psi_1(S)$ dans l'intervalle $[S_\ell, 0]$ $\rightarrow$ calcul de $\psi_1(0)$ et $\psi_1'(0)$

- $E_2 = E_1 + \Delta E \rightarrow$ construction de $\psi_2(S) \rightarrow$ calcul de $\psi_2(0)$ et $\psi_2'(0)$:

Si $\text{signe}(\psi_2(0) \psi_2'(0)) = \text{signe}(\psi_1(0) \psi_1'(0)) \rightarrow E_3 = E_2 + \Delta E$

Si $\text{signe}(\psi_2(0) \psi_2'(0)) \neq \text{signe}(\psi_1(0) \psi_1'(0)) \rightarrow E_1 < E < E_2 \rightarrow$ recherche dichotomique de E qui donne $\psi(0) = 0$ (fonction d'onde antisymétrique) ou $\psi'(0) = 0$ (fonction d'onde symétrique).

Fig. A.1.

A P P E N D I C E B

Calcul des éléments propres attachés au mouvement d'orientation de la molécule d'ammoniac en matrice

BI. - Equation séculaire

Nous limiterons ici le calcul au cas de la matrice rigide, sachant que l'extension au cas de la matrice entraînée pourrait se faire en introduisant des moments d'inertie effectifs (plus grands que ceux de la molécule isolée) pour la molécule "habillée" par les premières couches atomiques.

Dans cette hypothèse, l'Hamiltonien attaché au mouvement d'orientation de la molécule peut s'écrire :

$$H_R = T_R + V^E(\vec{\Omega}) \quad (B.1)$$

où T_R est l'opérateur énergie cinétique de rotation de la molécule isolée, $V^E(\vec{\Omega})$ est l'énergie potentielle d'interaction entre le mouvement d'orientation de la molécule et la matrice que l'on a développé sous la forme :

$$V^E(\vec{\Omega}) = \sum_{\ell, pq} A_{pq}^{\ell} D_{pq}^{\ell}(\vec{\Omega}) \quad (B.2)$$

Dans cette expression A_{pq}^{ℓ} sont des coefficients qui dépendent des paramètres internes de la molécule et de la matrice. D_{pq}^{ℓ} est un élément de la matrice de rotation (ROS. 1967), et $\vec{\Omega}$ représente l'ensemble des trois angles d'Euler attachés à la molécule dans un trièdre lié au cristal.

Soient E_{jmk} et $|jmk\rangle$ les valeurs et vecteurs propres attachés au mouvement d'orientation perturbé de la molécule. L'équation aux valeurs propres s'écrit :

$$\left[T_R + V^E(\vec{\Omega}) \right] |jmk\rangle = E_{jmk} |jmk\rangle \quad (B.3)$$

Pour résoudre cette équation, on utilise une méthode de grosse perturbation en supposant que $|jmk\rangle$ peut s'écrire comme une combinaison linéaire des vecteurs propres non perturbés de la molécule isolée :

$$|jmk\rangle = \sum_{J'M'K'} \Lambda_{J'M'K'}^{jmk} |J'M'K'\rangle \quad (B.4)$$

$$\text{avec} \quad T_R |J'M'K'\rangle = E_{J'M'K'} |J'M'K'\rangle \quad (B.5)$$

où E_{JMK} désigne l'énergie propre de rotation libre de la molécule dans le niveau (J,M,K) . Après remplacement de (B.2), (B.4) et (B.5) dans (B.3) on aboutit à :

$$\sum_{J'M'K'} \Lambda_{J'M'K'}^{jmk} \{ (E_{J'M'K'} - E_{jmk}) + \sum_{\ell pq} A_{pq}^{\ell} D_{pq}^{\ell}(\vec{\Omega}) \} |J'M'K'\rangle = 0 \quad (B.6)$$

L'équation séculaire est obtenue en multipliant (B.6) à gauche par le bras $\langle JMK|$:

$$\sum_{J'M'K'} \{ (E_{J'M'K'} - E_{jmk}) \delta_{J,J'} \delta_{M,M'} \delta_{K,K'} + \sum_{\ell pq} A_{pq}^{\ell} \langle JMK | D_{pq}^{\ell}(\vec{\Omega}) | J'M'K' \rangle \} \Lambda_{J'M'K'}^{jmk} = 0 \quad (B.7)$$

où δ est le symbole de Kronecker.

L'élément de matrice $\langle JMK | D_{pq}^{\ell} | J'M'K' \rangle$ peut être exprimé au moyen des coefficients de Clebsch-Gordan en utilisant les relations suivantes (ROS. 1967) :

$$|JMK\rangle = (-1)^{M-K} \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi}} D_{-M-K}^J(\vec{\Omega}) \quad (B.8)$$

$$\int D_{-M-K}^{J*}(\vec{\Omega}) D_{pq}^{\ell}(\vec{\Omega}) D_{-M'-K'}^{J'}(\vec{\Omega}) d\vec{\Omega} = \frac{8\pi^2}{(2J+1)} \delta_{p-M', -M} \delta_{q-K', -K} \\ \times C(J' \ell J; -K' q -K) C(J' \ell J; -M' p -M) \quad (B.9)$$

Ainsi, on obtient :

$$\langle JMK | D_{pq}^{\ell}(\vec{\Omega}) | J'M'K' \rangle = \sqrt{\frac{2J+1}{2J'+1}} C(J \ell J'; K q) C(J \ell J'; M p) \quad (B.10)$$

La recherche des solutions de l'équation séculaire :

$$\sum_{J'M'K'} \{ (E_{J'M'K'} - E_{jmk}) \delta_{J,J'} \delta_{M,M'} \delta_{K,K'} + \sqrt{\frac{2J+1}{2J'+1}} \sum_{\ell pq} A_{pq}^{\ell} C(J \ell J'; K q) \times C(J \ell K'; M p) \delta_{M+p,M'} \delta_{K+q,K'} \} \Lambda_{J'M'K'}^{jmk} = 0 \quad (B.11)$$

se réduit donc à la diagonalisation de la matrice d'éléments :

$$M_{J'M'K'}^{JMK} = (E_{J'M'K'} - E_{jmk}) \delta_{J,J'} \delta_{M,M'} \delta_{K,K'} + \sqrt{\frac{2J+1}{2J'+1}} \sum_{\ell pq} A_{pq}^{\ell} C(J \ell J'; K q) \times C(J \ell J'; M p) \delta_{M+p,M'} \delta_{K+q,K'} \quad (B.12)$$

B.II. - Calcul numérique

La dimension de la matrice dépend :

- i) de la pertinence de la base choisie, cette base sera d'autant meilleure que la rotation moléculaire est libre,
- ii) de la contamination des états par l'énergie potentielle d'interaction ; la forme spéciale de l'énergie d'interaction peut en effet contaminer des états tels que $\Delta J = 4, 6, 8, \dots$
- iii) de la précision souhaitée sur les niveaux et du nombre de niveaux qui nous intéressent.

La rotation de la molécule étant plus libre dans l'argon que dans la matrice de xénon, on peut s'attendre à une meilleure convergence de la diagonalisation dans la matrice la plus légère.

Si la molécule est située au centre du site octaédrique, les valeurs ℓ , p et q seront telles que :

$$\ell = 4, 6, 8, \dots$$

$$p = 0, \pm 4, \pm 8, \dots$$

$$q = 0, \pm 3, \pm 6, \dots$$

Il en résulte une contamination d'un état donné par des états situés au maximum à $\Delta J = 4, 6, 8, \dots$

On ne considère que des températures inférieures à 40K, donc seuls les premiers niveaux $j = 0, 1$ et 2 attachés aux espèces $A(k=0)$ et $E(k = \pm 1)$ devront être calculés avec une précision maximale.

La matrice à diagonaliser est alors choisie de dimension 670×670 , ce qui correspond à :

$$0 \leq J \leq J_m = 7, \quad -J \leq K \leq +J \quad \text{et} \quad -J \leq M \leq +J$$

$$0 \leq J' \leq J_m = 7, \quad -J' \leq K' \leq +J' \quad \text{et} \quad -J' \leq M' \leq +J'$$

Le nombre de lignes ou de colonnes est déterminé de la façon suivante :

$$K_f; |K_f| \leq J \leq J_m; \quad -J \leq M \leq +J, \quad \text{où } |K_f| \leq J_m$$

Cette matrice est symétrique et éparse ; on a pu réarranger cette matrice en utilisant la condition $\Delta M = 0, \pm 4, \pm 8$ sous la forme $\tilde{M}$ puis partitionner $\tilde{M}$ en trois blocs de rangs 220 pour l'espèce $A(k=0)$ et 225 pour l'espèce $E(k = \pm 1)$ conduisant à $\tilde{M}$ (cf. figure B.1)

Ainsi on diagonalise séparément et numériquement ces blocs pour obtenir les valeurs propres E_{jmk} et les coefficients Λ_{JMK}^{jmk} .

Le calcul a été fait avec une précision de 10^{-4} sur l'énergie.

$\tilde{M} =$

$K \backslash K'$	-7	-6	-5	-4	-3	-2	-1	0	...
-7	15x15	0	0	15x48	0	0	15x63	0	...
-6	0	28x28	0	0	28x55	0	0	28x64	...
-5	0	0	39x39	0	0	39x60	0	0	...
-4		0	0	48x48	0	0	48x63	0	...
-3	0		0	0	55x55	0	0	55x64	...
-2	0	0		0	0	60x60	0	0	...
-1		0	0		0	0	63x63	0	...
0	0		0	0		0	0	64x64	...
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...

$\tilde{M} =$

$K \backslash K'$	-7	-4	-1	+2	+5	-6	-3	0	+3	+6	-5	-2	+1	+4	+7
-7	225x225					0					0				
-4															
-1															
+2	0					220x220					0				
+5															
-6															
-3	0					0					225x225				
0															
+3															
+6	0					0					0				
-5															
-2															
+1	0					0					0				
+4															
+7															

Fig. B.1.

A P P E N D I C E C

Modes normaux de vibration d'un cristal de Bravais cristallisant dans le système cubique à faces centrées

Dans cet appendice, on donne les expressions analytiques des modes normaux, de vibration des atomes d'un cristal parfait (ici un cristal de gaz rare) en fonction de leurs déplacements cartésiens. Pour cela on considère la molécule piégée et ses douze premiers voisins comme une supermolécule qui a la symétrie du cristal ; dans ces conditions la molécule apparaît comme un corps isotrope doté d'une masse et d'une constante de force différentes de celles de l'atome de gaz rare substitué.

Pour un cristal parfait appartenant au groupe O_h la représentation totale $\Gamma_{c.f.c.}$ peut être décomposée, à l'aide de la table de caractères, en ses représentations irréductibles (MAR. 1965) $\Gamma_{c.f.c.} = A_{1g} + A_{2g} + 2 E_g + 2 T_{1g} + 2 T_{2g} + A_{2u} + E_u + 4 T_{1u} + 2 T_{2u}$ où A, E et T sont, respectivement, des représentations irréductibles à une, deux et trois dimensions.

Les expressions des composantes normales attachées aux représentations irréductibles en fonction des déplacements cartésiens $\overrightarrow{\Delta R}_j$ des atomes $j = 1, \dots, 12$ sont données ci-dessous en prenant la masse des atomes égale à l'unité. La molécule est définie par l'indice "0". La figure (C.1) définit les positions des atomes et du centre de masse de la molécule ainsi que le trièdre absolu lié au cristal.

Mode A_{1g} :

$$A_{1g} = \frac{1}{\sqrt{24}} \left[\begin{aligned} &\Delta R_{1X} - \Delta R_{3X} + \Delta R_{5X} - \Delta R_{6X} - \Delta R_{7X} + \Delta R_{8X} + \Delta R_{9X} - \Delta R_{11X} \\ &+ \Delta R_{2Y} - \Delta R_{4Y} + \Delta R_{5Y} + \Delta R_{6Y} - \Delta R_{7Y} - \Delta R_{8Y} + \Delta R_{10Y} - \Delta R_{12Y} \\ &+ \Delta R_{1Z} + \Delta R_{2Z} + \Delta R_{3Z} + \Delta R_{4Z} - \Delta R_{9Z} - \Delta R_{10Z} - \Delta R_{11Z} - \Delta R_{12Z} \end{aligned} \right]$$

Mode A_{2g} :

$$A_{2g} = \frac{1}{\sqrt{24}} \left[-\Delta R_{1X} + \Delta R_{3X} + \Delta R_{5X} - \Delta R_{6X} - \Delta R_{7X} + \Delta R_{8X} - \Delta R_{9X} + \Delta R_{11X} \right. \\ \left. + \Delta R_{2Y} - \Delta R_{4Y} - \Delta R_{5Y} - \Delta R_{6Y} + \Delta R_{7Y} + \Delta R_{8Y} + \Delta R_{10Y} - \Delta R_{12Y} \right. \\ \left. + \Delta R_{1Z} - \Delta R_{2Z} + \Delta R_{3Z} - \Delta R_{4Z} - \Delta R_{9Z} + \Delta R_{10Z} - \Delta R_{11Z} + \Delta R_{12Z} \right]$$

Mode E_g¹ :

$$\alpha_{E_g^1} = \frac{1}{\sqrt{16}} \left[-\Delta R_{1X} + \Delta R_{3X} + \Delta R_{5X} - \Delta R_{6X} - \Delta R_{7X} + \Delta R_{8X} - \Delta R_{9X} + \Delta R_{11X} \right. \\ \left. - \Delta R_{2Y} + \Delta R_{4Y} + \Delta R_{5Y} + \Delta R_{6Y} - \Delta R_{7Y} - \Delta R_{8Y} - \Delta R_{10Y} + \Delta R_{12Y} \right] \\ \beta_{E_g^1} = \frac{1}{\sqrt{16}} \left[-\Delta R_{5X} + \Delta R_{6X} + \Delta R_{7X} - \Delta R_{8X} - \Delta R_{5Y} - \Delta R_{6Y} + \Delta R_{7Y} + \Delta R_{8Y} \right. \\ \left. + \Delta R_{1Z} + \Delta R_{2Z} + \Delta R_{3Z} + \Delta R_{4Z} - \Delta R_{9Z} - \Delta R_{10Z} - \Delta R_{11Z} - \Delta R_{12Z} \right]$$

Mode E_g² :

$$\alpha_{E_g^2} = \frac{1}{\sqrt{16}} \left[-\Delta R_{1X} + \Delta R_{3X} - \Delta R_{5X} + \Delta R_{6X} + \Delta R_{7X} - \Delta R_{8X} - \Delta R_{9X} + \Delta R_{11X} \right. \\ \left. + \Delta R_{2Y} - \Delta R_{4Y} + \Delta R_{5Y} + \Delta R_{6Y} - \Delta R_{7Y} - \Delta R_{8Y} + \Delta R_{10Y} - \Delta R_{12Y} \right] \\ \beta_{E_g^2} = \frac{1}{\sqrt{16}} \left[-\Delta R_{5X} + \Delta R_{6X} + \Delta R_{7X} - \Delta R_{8X} + \Delta R_{5Y} + \Delta R_{6Y} - \Delta R_{7Y} - \Delta R_{8Y} \right. \\ \left. + \Delta R_{1Z} - \Delta R_{2Z} + \Delta R_{3Z} - \Delta R_{4Z} - \Delta R_{9Z} + \Delta R_{10Z} - \Delta R_{11Z} + \Delta R_{12Z} \right]$$

Mode T_{1g}^1 :

$$\alpha_{T_{1g}^1} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[\Delta R_{1X} + \Delta R_{3X} - \Delta R_{9X} - \Delta R_{11X} - \Delta R_{1Z} + \Delta R_{3Z} - \Delta R_{9Z} + \Delta R_{11Z} \right]$$

$$\beta_{T_{1g}^1} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[\Delta R_{2X} + \Delta R_{4X} - \Delta R_{10X} - \Delta R_{12X} - \Delta R_{5Z} + \Delta R_{6Z} + \Delta R_{7Z} - \Delta R_{8Z} \right]$$

Mode T_{1g}^2 :

$$\alpha_{T_{1g}^2} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[\Delta R_{1Y} + \Delta R_{3Y} - \Delta R_{9Y} - \Delta R_{11Y} - \Delta R_{5Z} - \Delta R_{6Z} + \Delta R_{7Z} + \Delta R_{8Z} \right]$$

$$\beta_{T_{1g}^2} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[\Delta R_{2Y} + \Delta R_{4Y} - \Delta R_{10Y} - \Delta R_{12Y} - \Delta R_{2Z} + \Delta R_{4Z} - \Delta R_{10Z} + \Delta R_{12Z} \right]$$

Mode T_{1g}^3 :

$$\alpha_{T_{1g}^3} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[\Delta R_{2X} - \Delta R_{4X} + \Delta R_{10X} - \Delta R_{12X} - \Delta R_{1Y} + \Delta R_{3Y} - \Delta R_{9Y} + \Delta R_{11Y} \right]$$

$$\beta_{T_{1g}^3} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[-\Delta R_{5X} - \Delta R_{6X} + \Delta R_{7X} + \Delta R_{8X} + \Delta R_{5Y} - \Delta R_{6Y} - \Delta R_{7Y} + \Delta R_{8Y} \right]$$

Mode T_{2g}^1 :

$$\alpha_{T_{2g}^1} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[\Delta R_{1X} + \Delta R_{3X} - \Delta R_{9X} - \Delta R_{11X} + \Delta R_{1Z} - \Delta R_{3Z} + \Delta R_{9Z} - \Delta R_{11Z} \right]$$

$$\beta_{T_{2g}^1} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[\Delta R_{2X} + \Delta R_{4X} - \Delta R_{10X} - \Delta R_{12X} + \Delta R_{5Z} - \Delta R_{6Z} - \Delta R_{7Z} + \Delta R_{8Z} \right]$$

Mode T_{2g}^2 :

$$\alpha_{T_{2g}^2} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[\Delta R_{1Y} + \Delta R_{3Y} - \Delta R_{9Y} - \Delta R_{11Y} + \Delta R_{5Z} + \Delta R_{6Z} - \Delta R_{7Z} - \Delta R_{8Z} \right]$$

$$\beta_{T_{2g}^2} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[\Delta R_{2Y} + \Delta R_{4Y} - \Delta R_{10Y} - \Delta R_{12Y} + \Delta R_{2Z} - \Delta R_{4Z} + \Delta R_{10Z} - \Delta R_{12Z} \right]$$

Mode T_{2g}^3 :

$$\alpha_{T_{2g}^3} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[-\Delta R_{2X} + \Delta R_{4X} - \Delta R_{10X} + \Delta R_{12X} - \Delta R_{1Y} + \Delta R_{3Y} - \Delta R_{9Y} + \Delta R_{11Y} \right]$$

$$\beta_{T_{2g}^3} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[-\Delta R_{5X} - \Delta R_{6X} + \Delta R_{7X} + \Delta R_{8X} - \Delta R_{5Y} + \Delta R_{6Y} + \Delta R_{7Y} - \Delta R_{8Y} \right]$$

Mode A_{2u} :

$$A_{2u} = \frac{1}{\sqrt{12}} \left[-\Delta R_{2X} + \Delta R_{4X} + \Delta R_{10X} - \Delta R_{12X} - \Delta R_{1Y} + \Delta R_{3Y} + \Delta R_{9Y} - \Delta R_{11Y} \right. \\ \left. - \Delta R_{5Z} + \Delta R_{6Z} - \Delta R_{7Z} + \Delta R_{8Z} \right]$$

Mode E_u^1 :

$$E_u^1 = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[\Delta R_{2X} - \Delta R_{4X} - \Delta R_{10X} + \Delta R_{12X} - \Delta R_{1Y} + \Delta R_{3Y} + \Delta R_{9Y} - \Delta R_{11Y} \right]$$

Mode E_u^2 :

$$E_u^2 = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[-\Delta R_{1Y} + \Delta R_{3Y} + \Delta R_{9Y} - \Delta R_{11Y} + \Delta R_{5Z} - \Delta R_{6Z} + \Delta R_{7Z} - \Delta R_{8Z} \right]$$

Mode T_{1u}^1 :

$$\alpha_{T_{1u}^1} = \Delta R_{0X}$$

$$\beta_{T_{1u}^1} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[\Delta R_{1X} + \Delta R_{3X} + \Delta R_{5X} + \Delta R_{6X} + \Delta R_{7X} + \Delta R_{8X} + \Delta R_{9X} + \Delta R_{11X} \right]$$

$$\gamma_{T_{1u}^1} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[-\Delta R_{5Y} + \Delta R_{6Y} - \Delta R_{7Y} + \Delta R_{8Y} - \Delta R_{1Z} + \Delta R_{3Z} + \Delta R_{9Z} - \Delta R_{11Z} \right]$$

$$\delta_{T_{1u}}^1 = \frac{1}{\sqrt{4}} \left[\Delta R_{2X} + \Delta R_{4X} + \Delta R_{10X} + \Delta R_{12X} \right]$$

Mode T_{1u}^2 :

$$\alpha_{T_{1u}}^2 = \Delta R_{0Y}$$

$$\gamma_{T_{1u}}^2 = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[-\Delta R_{5X} + \Delta R_{6X} - \Delta R_{7X} + \Delta R_{8X} - \Delta R_{2Z} + \Delta R_{4Z} + \Delta R_{10Z} - \Delta R_{12Z} \right]$$

$$\beta_{T_{1u}}^2 = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[\Delta R_{2Y} + \Delta R_{4Y} + \Delta R_{5Y} + \Delta R_{6Y} + \Delta R_{7Y} + \Delta R_{8Y} + \Delta R_{10Y} + \Delta R_{12Y} \right]$$

$$\delta_{T_{1u}}^2 = \frac{1}{\sqrt{4}} \left[\Delta R_{1Y} + \Delta R_{3Y} + \Delta R_{9Y} + \Delta R_{11Y} \right]$$

Mode T_{1u}^3 :

$$\alpha_{T_{1u}}^3 = \Delta R_{0Z}$$

$$\beta_{T_{1u}}^3 = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[\Delta R_{1Z} + \Delta R_{2Z} + \Delta R_{3Z} + \Delta R_{4Z} + \Delta R_{9Z} + \Delta R_{10Z} + \Delta R_{11Z} + \Delta R_{12Z} \right]$$

$$\gamma_{T_{1u}}^3 = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[-\Delta R_{1X} + \Delta R_{3X} + \Delta R_{9X} - \Delta R_{11X} - \Delta R_{2Y} + \Delta R_{4Y} + \Delta R_{10Y} - \Delta R_{12Y} \right]$$

$$\delta_{T_{1u}}^3 = \frac{1}{\sqrt{4}} \left[\Delta R_{5Z} + \Delta R_{6Z} + \Delta R_{7Z} + \Delta R_{8Z} \right]$$

Mode T_{2u}^1 :

$$\alpha_{T_{2u}}^1 = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[-\Delta R_{1X} + \Delta R_{3X} + \Delta R_{9X} - \Delta R_{11X} + \Delta R_{2Y} - \Delta R_{4Y} - \Delta R_{10Y} + \Delta R_{12Y} \right]$$

$$\beta_{T_{2u}}^1 = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[\Delta R_{1Z} - \Delta R_{2Z} + \Delta R_{3Z} - \Delta R_{4Z} + \Delta R_{9Z} - \Delta R_{10Z} + \Delta R_{11Z} - \Delta R_{12Z} \right]$$

Mode T_{2u}^2 :

$$\alpha_{T_{2u}^2} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[\Delta R_{1X} + \Delta R_{3X} - \Delta R_{5X} - \Delta R_{6X} - \Delta R_{7X} - \Delta R_{8X} + \Delta R_{9X} + \Delta R_{11X} \right]$$

$$\beta_{T_{2u}^2} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[\Delta R_{5Y} - \Delta R_{6Y} + \Delta R_{7Y} - \Delta R_{8Y} - \Delta R_{1Z} + \Delta R_{3Z} + \Delta R_{9Z} - \Delta R_{11Z} \right]$$

Mode T_{2u}^3 :

$$\alpha_{T_{2u}^3} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[\Delta R_{2Y} + \Delta R_{4Y} - \Delta R_{5Y} - \Delta R_{6Y} - \Delta R_{7Y} - \Delta R_{8Y} + \Delta R_{10Y} + \Delta R_{12Y} \right]$$

$$\beta_{T_{2u}^3} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[\Delta R_{5X} - \Delta R_{6X} + \Delta R_{7X} - \Delta R_{8X} - \Delta R_{2Z} + \Delta R_{4Z} + \Delta R_{10Z} - \Delta R_{12Z} \right]$$

Il faut noter que le déplacement du centre de masse de la molécule $\vec{(\Delta R_0)}$ n'intervient que dans le mode T_{1u} .

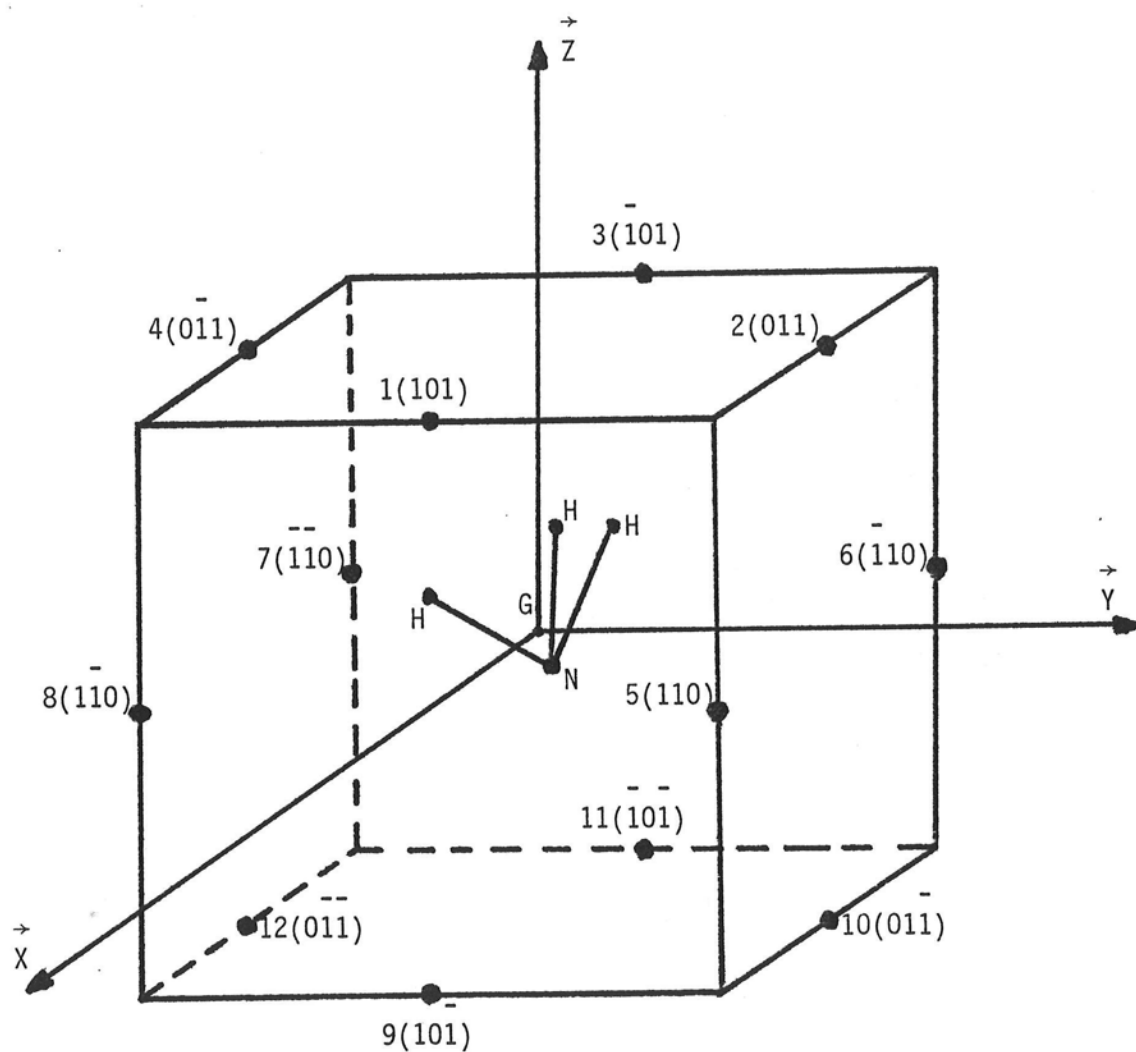


FIGURE C.1. -Position des 12 atomes voisins de la molécule. Le centre de masse de la molécule G est confondu avec le centre du cube.

A P P E N D I C E D

Calcul de l'énergie de couplage entre l'orientation, la translation de la molécule et les vibrations du réseau

D.1. - Energie d'interaction : L'énergie potentielle d'interaction entre la molécule toupie symétrique piégée, et ses douze premiers voisins de gaz rare s'écrit :

$$V = \sum_{\ell_s, p_s, q_s} \left(\sum_j a_{p_s, q_s}^{\ell_s}(\vec{R}_{Oj}) \right) (-1)^{p_s} D_{-p_s, -q_s}^{\ell_s}(\vec{\Omega}_0) ; |p_s|, |q_s| \leq \ell_s \quad (D.1)$$

Dans cette expression : $a_{p_s, q_s}^{\ell_s}(\vec{R}_{Oj}) = A_{q_s, 0}^{\ell_s}(R_{Oj}) D_{p_s, 0}^{\ell_s}(\vec{\Omega}_j)$

$$= \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell_s + 1}} A_{q_s, 0}^{\ell_s}(R_{Oj}) Y_{\ell_s}^{p_s*}(\vec{\Omega}_j) \quad (D.2)$$

$\vec{\Omega}_0, \vec{\Omega}_j$ sont les angles d'Euler repérant respectivement l'orientation de la molécule et le vecteur position instantanée $\vec{R}_{Oj}$ du $j^{\text{ième}}$ atome de gaz rare dans le trièdre $(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})$ lié au cristal ; $A_{q_s, 0}^{\ell_s}$ sont les coefficients du potentiel binaire (LAK.1984) ; D représente la matrice de rotation dans la notation de la réf. (ROS.1967).

Un développement en série de Taylor de V au voisinage de la distance d'équilibre R_{Oj}^e et limité à l'ordre quadratique conduit à :

$$V = \sum_{\ell_s, p_s, q_s} \left\{ \sum_j a_{p_s, q_s}^{\ell_s}(\vec{R}_{Oj}^e) + \sum_j \left[\vec{\nabla} \cdot a_{p_s, q_s}^{\ell_s}(\vec{R}_{Oj}) \right]_{\vec{R}_{Oj}^e} \cdot \vec{\Delta R}_{Oj} \right. \\ \left. + \sum_j \left[\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \cdot a_{p_s, q_s}^{\ell_s}(\vec{R}_{Oj}) \right]_{\vec{R}_{Oj}^e} \cdot \vec{\Delta R}_{Oj} \cdot \vec{\Delta R}_{Oj} + \dots \right\} (-1)^{p_s} D_{-p_s, -q_s}^{\ell_s}(\vec{\Omega}_0) \quad (D.3)$$

avec :

$$\vec{R}_{oj} = \vec{R}_{oj}^e + \vec{\Delta R}_{oj} = \vec{R}_{oj}^e + \vec{\Delta R}_j - \vec{\Delta R}_o \quad (D.4)$$

$\vec{\nabla}$ représente l'opérateur gradient exprimé dans le système cartésien

$$(\nabla_{X_{oj}} = \frac{\partial}{\partial X_{oj}} ; \text{ avec } \vec{R}_{oj} (X_{oj}, Y_{oj}, Z_{oj})).$$

Le premier terme dans l'expression (D.3) décrit uniquement le mouvement de rotation de la molécule, toutes les coordonnées translationnelles étant fixées à leurs valeurs d'équilibre. Les termes suivants sont respectivement linéaires et quadratiques par rapport aux coordonnées translationnelles et font donc intervenir des processus dits à un ($s = 1$) et deux ($s = 2$) phonons qui se couplent, lorsque $\ell_s \neq 0$, à l'orientation de la molécule. Le couplage orientation-translation s'écrit alors :

$$H'_{RT} = \sum_{s=1}^2 v^s \quad (D.5)$$

où les termes v^1 et v^2 sont définis par :

$$v^1 = \sum_{\ell_1, p_1, q_1}^* (-1)^{p_1} \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell_1+1}} \sum_j \left[\vec{\nabla} \cdot A_{q_1,0}^{\ell_1}(R_{oj}) Y_{\ell_1}^{p_1*}(\vec{\Omega}_j) \right]_{R_{oj}^e} \cdot \vec{\Delta R}_{oj} D_{-p_1, -q_1}^{\ell_1}(\vec{\Omega}_o) \quad (D.6)$$

$$v^2 = \sum_{\ell_2, p_2, q_2}^* (-1)^{p_2} \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell_2+1}} \sum_j \left[\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \cdot A_{q_2,0}^{\ell_2}(R_{oj}) Y_{\ell_2}^{p_2*}(\vec{\Omega}_j) \right]_{R_{oj}^e} \cdot \vec{\Delta R}_{oj} \cdot \vec{\Delta R}_{oj} D_{-p_2, -q_2}^{\ell_2}(\vec{\Omega}_o)$$

l'astérisque sur le signe somme indique que la valeur $\ell_s = 0$ est exclue.

Compte-tenu de ces expressions, il est plus pratique pour la suite d'exprimer

les gradients successifs dans la base sphérique en utilisant la transformation :

$$\begin{aligned} \nabla_X &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\nabla^{-1} - \nabla^1) \\ \nabla_Y &= -\frac{i}{\sqrt{2}} (\nabla^{-1} + \nabla^1) \\ \nabla_Z &= \nabla^0 \end{aligned} \quad (D.7)$$

où ∇^ξ ($\xi = 0, \pm 1$) désignent les composantes sphériques du gradient.

On utilise alors la formule du gradient en base sphérique (ROS. 1967)

$$\begin{aligned} \nabla^\mu \phi(r) Y_\ell^{m*} &= \sqrt{\frac{\ell+1}{2\ell+3}} \left(\frac{d\phi}{dr} - \ell \frac{\phi}{r} \right) C(1, \ell, \ell+1; \mu, m) Y_{\ell+1}^{m+\mu*} \\ &+ (-1)^{-\mu} \sqrt{\frac{\ell}{2\ell+1}} \left(\frac{d\phi}{dr} + (\ell+1) \frac{\phi}{r} \right) C(1, \ell-1, \ell; -\mu, m+\mu) Y_{\ell-1}^{m+\mu*} \end{aligned} \quad (D.8)$$

où $\phi(r)$ représente un quelconque coefficient $A_{q_s, 0}^{\ell_s}(R_{Oj})$.

Dans la suite du calcul du couplage orientation-translation, on fera les approximations suivantes :

- On négligera les termes en $\frac{\phi}{r}$ devant ceux en $\frac{d\phi}{dr}$. En effet, dans tous les cas le rapport de ces termes n'excède pas 10%.
- On négligera aussi les termes, en $\frac{1}{r} \frac{d\phi}{dr}$ devant ceux en $\frac{d^2\phi}{dr^2}$ pour la même raison.
- On ne prendra pas en compte l'interaction entre l'orientation autour de l'axe C_3 de la molécule (toupie symétrique) et la translation du réseau, ce qui revient à ne considérer que les valeurs de $\ell_s \leq 2$ et par conséquent $q_s = 0$.

D.2. - Expression du couplage orientation-vibration de réseau à un phonon

L'utilisation des relations définies au paragraphe D.1 permet d'exprimer v^1 sous la forme :

$$\begin{aligned}
 v^1 = & \sum_{\ell_1, p_1}^* \sum_{j=1}^{12} (-1)^{p_1} \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell_1+1}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\nabla^{-1} (A_{0,0}^{\ell_1}(R_{oj}) Y_{\ell_1}^{p_1*}(\vec{\Omega}_j)) - \nabla^1 (A_{0,0}^{\ell_1}(R_{oj}) Y_{\ell_1}^{p_1*}(\vec{\Omega}_j)) \right] \right. \\
 & \times \Delta R_{ojX} - \frac{i}{\sqrt{2}} \left[\nabla^{-1} (A_{0,0}^{\ell_1}(R_{oj}) Y_{\ell_1}^{p_1*}(\vec{\Omega}_j)) + \nabla^1 (A_{0,0}^{\ell_1}(R_{oj}) Y_{\ell_1}^{p_1*}(\vec{\Omega}_j)) \right] \cdot \Delta R_{ojY} \\
 & \left. + \left[\nabla^0 (A_{0,0}^{\ell_1}(R_{oj}) Y_{\ell_1}^{p_1*}(\vec{\Omega}_j)) \right] \cdot \Delta R_{ojZ} \right\} D_{-p_1,0}^{\ell_1}(\vec{\Omega}_0)
 \end{aligned} \quad (D.9)$$

soit sous une forme condensée :

$$v^1 = \sum_{\ell_1, p_1}^* X_{\ell_1, p_1} D_{-p_1,0}^{\ell_1}(\vec{\Omega}_0) \quad (D.10)$$

En utilisant les relations données dans l'appendice C. et les remarques du paragraphe D.1, on peut exprimer les fonctions X_{ℓ_1, p_1} au moyen des modes normaux du cristal.

- Pour $\ell_1 = 1$:

$$\begin{aligned}
 X_{1,0} = & -4 \left(\frac{dA_{0,0}^1}{dR_{oj}} \right) R_{oj}^e \left[\alpha_{T_{1u}}^3 - \frac{1}{\sqrt{8}} \beta_{T_{1u}}^3 - \frac{1}{\sqrt{8}} \gamma_{T_{1u}}^3 \right] \\
 X_{1,-1} = & 2\sqrt{2} \left(\frac{dA_{0,0}^1}{dR_{oj}} \right) R_{oj}^e \left[\left(\alpha_{T_{1u}}^1 - \frac{1}{\sqrt{8}} \beta_{T_{1u}}^1 - \frac{1}{\sqrt{8}} \gamma_{T_{1u}}^1 \right) \right. \\
 & \left. + i \left(\alpha_{T_{1u}}^2 - \frac{1}{\sqrt{8}} \beta_{T_{1u}}^2 - \frac{1}{\sqrt{8}} \gamma_{T_{1u}}^2 \right) \right]
 \end{aligned}$$

$$X_{1,1} = -2\sqrt{2} \left(\frac{dA_{0,0}^1}{dR_{oj}} \right) R_{oj}^e \left[\left(\alpha_{T1u}^1 - \frac{1}{\sqrt{8}} \beta_{T1u}^1 - \frac{1}{\sqrt{8}} \gamma_{T1u}^1 \right) - i \left(\alpha_{T1u}^2 - \frac{1}{\sqrt{8}} \beta_{T1u}^2 - \frac{1}{\sqrt{8}} \gamma_{T1u}^2 \right) \right]$$

- Pour $\ell_1 = 2$:

$$X_{2,0} = -\frac{\sqrt{2}}{2} \left(\frac{dA_{0,0}^2}{dR_{oj}} \right) R_{oj}^e \left[(\alpha_{Eg}^1 - \beta_{Eg}^1) \right]$$

$$X_{2,-1} = -\sqrt{\frac{3}{2}} \left(\frac{dA_{0,0}^2}{dR_{oj}} \right) R_{oj}^e \left[\alpha_{T2g}^1 + i \beta_{T2g}^2 \right]$$

$$X_{2,1} = \sqrt{\frac{3}{2}} \left(\frac{dA_{0,0}^2}{dR_{oj}} \right) R_{oj}^e \left[\alpha_{T2g}^1 - i \beta_{T2g}^2 \right]$$

$$X_{2,-2} = -\sqrt{\frac{3}{2}} \left(\frac{dA_{0,0}^2}{dR_{oj}} \right) R_{oj}^e \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_{Eg}^2 - \beta_{Eg}^2) - i \beta_{T2g}^3 \right]$$

$$X_{2,2} = \sqrt{\frac{3}{2}} \left(\frac{dA_{0,0}^2}{dR_{oj}} \right) R_{oj}^e \left[-\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_{Eg}^2 - \beta_{Eg}^2) + i \beta_{T2g}^3 \right]$$

Il faut noter que les termes $\ell_1 = 1$ s'expriment uniquement en fonction du mode normal décrivant le mouvement du centre de masse de la molécule alors que les termes $\ell_1 = 2$ ne font apparaître que des modes dans lesquels le centre de masse de la molécule est immobile.

D.3. - Expression du couplage orientation-vibration de réseau à deux phonons

Pour décrire ces termes de couplage, on va assimiler la valeur instantanée des angles d'Euler $\vec{\Omega}_j$ à la valeur d'équilibre $\vec{\Omega}_j^e$ ($\vec{R}_{oj} \equiv \vec{R}_{oj}^e$). v^2 s'écrit alors :

$$v^2 = \sum_{\ell_2, p_2}^* (-1)^{p_2} \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell_2+1}} \sum_j \left[\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \cdot A_{0,0}^{\ell_2}(R_{oj}) \right]_{R_{oj}}^e \vec{\Delta R}_{oj} \cdot \vec{\Delta R}_{oj} Y_{\ell_2}^{p_2*}(\vec{\Omega}_j) D_{-p_2,0}^{\ell_2}(\vec{\Omega}_0) \quad (D.11)$$

avec :

$$\left[\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \cdot A_{0,0}^{\ell_2}(R_{oj}) \right]_{R_{oj}}^e \cdot \vec{\Delta R}_{oj} \cdot \vec{\Delta R}_{oj} = \sum_{i=\frac{X}{Z}} \sum_{h=\frac{Y}{Z}} \frac{\partial}{\partial R_{oj_i}} \left[\frac{\partial}{\partial R_{oj_h}} A_{0,0}^{\ell_2}(R_{oj}) \right]_{R_{oj}}^e \Delta R_{oj_i} \cdot \Delta R_{oj_h} \quad (D.12)$$

Après calcul, on obtient :

$$\begin{aligned} \left[\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \cdot A_{0,0}^{\ell_2}(R_{oj}) \right]_{R_{oj}}^e \vec{\Delta R}_{oj} \cdot \vec{\Delta R}_{oj} = \sum_{i,h} \left[\frac{d^2 A_{0,0}^{\ell_2}}{d R_{oj}^2} \cdot \frac{R_{oj_i} R_{oj_h}}{R_{oj}^2} \right. \\ \left. + \frac{1}{R_{oj}} \frac{d A_{0,0}^{\ell_2}}{d R_{oj}} \left(\delta_{ih} - \frac{R_{oj_i} \cdot R_{oj_h}}{R_{oj}^2} \right) \right]_{R_{oj}}^e \Delta R_{oj_i} \cdot \Delta R_{oj_h} \end{aligned} \quad (D.13)$$

où δ est le symbole de Kronecker.

Enfin en négligeant les termes en $\frac{1}{R_{oj}} \frac{d A_{0,0}^{\ell_2}}{d R_{oj}}$ par rapport à ceux en $\frac{d^2 A_{0,0}^{\ell_2}}{d R_{oj}^2}$, les fonctions $X_{\ell_2 p_2}$ sont déterminées comme précédemment au moyen des modes normaux.

- Pour $\ell_2 = 1$:

$$\begin{aligned} X_{1,0} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{d^2 A_{0,0}^1}{d R_{oj}^2} \right)_{R_{oj}}^e \{ \alpha_{T_{1u}}^3 (-\sqrt{24} A_{1g} + 2\alpha_{E_g}^1 - 4\beta_{E_g}^1) \\ + \alpha_{T_u}^1 (-\sqrt{2} \alpha_{T_{1g}}^1 - 3\sqrt{2} \alpha_{T_{2g}}^1) + \alpha_{T_{1u}}^2 (-\sqrt{2} \beta_{T_{1g}}^2 - 3\sqrt{2} \beta_{T_{2g}}^2) \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 x_{1,-1} = & -\frac{1}{4} \left(\frac{d^2 A_{0,0}^1}{d R_{oj}^2} \right) R_{oj}^e \left\{ \left[\alpha_{T1u}^1 (-\sqrt{24} A_{1g} - \alpha_{Eg}^1 + 2\beta_{Eg}^1 + 3\alpha_{Eg}^2) \right. \right. \\
 & + \alpha_{T1u}^2 (-\sqrt{2} \beta_{T1g}^3 + 3\sqrt{2} \beta_{T2g}^3) + \alpha_{T1u}^3 (\sqrt{2} \alpha_{T1g}^1 - 3\sqrt{2} \alpha_{T2g}^1) \left. \right] \\
 & + i \left[\alpha_{T1u}^2 (-\sqrt{24} A_{1g} - \alpha_{Eg}^1 + 2\beta_{Eg}^1 - 3\alpha_{Eg}^1) \right. \\
 & \left. \left. + \alpha_{T1u}^1 (\sqrt{2} \beta_{T1g}^3 + 3\sqrt{2} \beta_{T2g}^3) + \alpha_{T1u}^3 (\sqrt{2} \beta_{T1g}^2 - 3\sqrt{2} \beta_{T2g}^2) \right] \right\}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 x_{1,1} = & \frac{1}{4} \left(\frac{d^2 A_{0,0}^1}{d R_{oj}^2} \right) R_{oj}^e \left\{ \left[\alpha_{T1u}^1 (-\sqrt{24} A_{1g} - \alpha_{Eg}^1 + 2\beta_{Eg}^1 + 3\alpha_{Eg}^2) \right. \right. \\
 & + \alpha_{T1u}^2 (-\sqrt{2} \beta_{T1g}^3 + 3\sqrt{2} \beta_{T2g}^3) + \alpha_{T1u}^3 (\sqrt{2} \alpha_{T1g}^1 - 3\sqrt{2} \alpha_{T2g}^1) \left. \right] \\
 & - i \left[\alpha_{T1u}^2 (-\sqrt{24} A_{1g} - \alpha_{Eg}^1 + 2\beta_{Eg}^1 - 3\alpha_{Eg}^2) \right. \\
 & \left. \left. + \alpha_{T1u}^1 (\sqrt{2} \beta_{T1g}^3 + 3\sqrt{2} \beta_{T2g}^3) + \alpha_{T1u}^3 (\sqrt{2} \beta_{T1g}^2 - 3\sqrt{2} \beta_{T2g}^2) \right] \right\}
 \end{aligned}$$

- Pour $\ell_2 = 2$:

$$x_{2,0} = \frac{1}{8} \left(\frac{d^2 A_{0,0}^2}{d R_{oj}^2} \right) R_{oj}^e \left\{ -4 (\alpha_{T1u}^2 + \alpha_{T1u}^2 - 2\alpha_{T1u}^2) - (\alpha_{Eg}^2 + \beta_{Eg}^2) \right\}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2} (\alpha_{T1g}^2 + \beta_{T1g}^2) + \frac{3}{2} (\alpha_{T2g}^2 + \beta_{T2g}^2) - (\beta_{T1g}^2 + 3 \beta_{T2g}^2) \\
& - \frac{1}{2} (\beta_{T1u}^2 + \gamma_{T1u}^2) - \frac{1}{2} (\beta_{T2u}^2 + \gamma_{T2u}^2) + (\beta_{T1u}^2 + \gamma_{T1u}^2) \\
& + (\alpha_{T2u}^2 + \beta_{T2u}^2) - \frac{1}{2} (\alpha_{T2u}^2 + \beta_{T2u}^2) - \frac{1}{2} (\alpha_{T3u}^2 + \beta_{T3u}^2) \\
& + \sqrt{2} \alpha_{T1u}^1 (2\beta_{T1u}^1 - \gamma_{T1u}^1) + \sqrt{2} \alpha_{T1u}^2 (-\gamma_{T1u}^2 + 2\beta_{T1u}^2) \\
& + 2\sqrt{2} \alpha_{T1u}^3 (-2\beta_{T1u}^3 + \gamma_{T1u}^3) \} \\
X_{2,-1} = & - \frac{\sqrt{3}}{4\sqrt{2}} \left(\frac{d^2 A_{0,0}^2}{dR_{oj}^2} \right)_{Re} \{ [4\alpha_{T1u}^1 \alpha_{T1u}^3 + \sqrt{2} \alpha_{T1u}^1 (-\beta_{T1u}^3 + 2\gamma_{T1u}^3 + 2\alpha_{T2u}^1 \\
& - \beta_{T2u}^1) + \sqrt{2} \alpha_{T1u}^3 (-\beta_{T1u}^1 + 2\gamma_{T1u}^1 - \alpha_{T2u}^2 + 2\beta_{T2u}^2)] \\
& + i [4\alpha_{T1u}^2 \alpha_{T1u}^3 + \sqrt{2} \alpha_{T1u}^2 (-\beta_{T1u}^3 + 2\gamma_{T1u}^3 - 2\alpha_{T2u}^1 + \beta_{T2u}^1) \\
& + \sqrt{2} \alpha_{T1u}^3 (2\gamma_{T1u}^2 - \beta_{T1u}^2 + 2\beta_{T2u}^3 - \alpha_{T2u}^3)] \}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 x_{2,1} &= \frac{\sqrt{3}}{4\sqrt{2}} \left(\frac{d^2 A_{0,0}^2}{d R_{0j}^2} \right) R_{0j}^e \left\{ \left[4 \alpha_{1u}^1 \alpha_{1u}^3 + \sqrt{2} \alpha_{1u}^1 (-\beta_{1u}^3 + 2 \gamma_{1u}^3 + 2 \alpha_{2u}^1 \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - \beta_{2u}^1) + \sqrt{2} \alpha_{1u}^3 (-\beta_{1u}^1 + 2 \gamma_{1u}^1 - \alpha_{2u}^2 + 2 \beta_{2u}^2) \right] \right. \\
 &\quad \left. - i \left[4 \alpha_{1u}^2 \alpha_{1u}^3 + \sqrt{2} \alpha_{1u}^2 (-\beta_{1u}^3 + 2 \gamma_{1u}^3 - 2 \alpha_{2u}^1 + \beta_{2u}^1) \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \sqrt{2} \alpha_{1u}^3 (2 \gamma_{1u}^2 - \beta_{1u}^2 + 2 \beta_{2u}^3 - \alpha_{2u}^3) \right] \right\} \\
 x_{2,-2} &= \frac{\sqrt{3}}{8\sqrt{2}} \left(\frac{d^2 A_{0,0}^2}{d R_{0j}^2} \right) R_{0j}^e \left\{ \left[4 (\alpha_{1u}^2 - \alpha_{1u}^2) + (\alpha_{1u}^2 - \beta_{2g}^2) + \frac{1}{2} (\gamma_{1u}^2 - \beta_{1u}^2) \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{1}{2} (\alpha_{2u}^2 - \alpha_{2u}^3) + \sqrt{2} \alpha_{1u}^1 (-2 \beta_{1u}^1 + \gamma_{1u}^1 - 2 \alpha_{2u}^2 + \beta_{2u}^2) \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \sqrt{2} \alpha_{1u}^2 (-\gamma_{1u}^2 + 2 \beta_{1u}^2 - \beta_{2u}^3 + 2 \alpha_{2u}^3) + 2\sqrt{2} \alpha_{1u}^3 (\alpha_{2u}^1 - 2 \beta_{2u}^1) \right] \right. \\
 &\quad \left. + 2i \left[4 \alpha_{1u}^1 \alpha_{1u}^2 + \sqrt{2} \alpha_{1u}^1 (2 \gamma_{1u}^2 - \beta_{1u}^2 - 2 \beta_{2u}^3 + \alpha_{2u}^3) \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \sqrt{2} \alpha_{1u}^2 (-\beta_{1u}^1 + 2 \gamma_{1u}^1 + \alpha_{2u}^2 - 2 \beta_{2u}^2) \right] \right\} \\
 x_{2,2} &= \frac{\sqrt{3}}{8\sqrt{2}} \left(\frac{d^2 A_{0,0}^2}{d R_{0j}^2} \right) R_{0j}^e \left\{ \left[4 (\alpha_{1u}^2 - \alpha_{1u}^2) + (\alpha_{1u}^2 - \beta_{2g}^2) \right. \right.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{2} (\beta_{T_{1u}}^2 - \beta_{T_{1u}}^2) + \frac{1}{2} (\alpha_{T_{2u}}^2 - \alpha_{T_{2u}}^2) + \sqrt{2} \alpha_{T_{1u}} (-2\beta_{T_{1u}} + \gamma_{T_{1u}} \\
 & - 2\alpha_{T_{2u}} + \beta_{T_{2u}}) + \sqrt{2} \alpha_{T_{1u}} (-\gamma_{T_{1u}} + 2\beta_{T_{1u}} - \beta_{T_{2u}} + 2\alpha_{T_{2u}}) \\
 & + 2\sqrt{2} \alpha_{T_{1u}} (\alpha_{T_{2u}} - 2\beta_{T_{2u}}) - 2i \left[4\alpha_{T_{1u}} \alpha_{T_{1u}} \right. \\
 & + \sqrt{2} \alpha_{T_{1u}} (2\gamma_{T_{1u}} - \beta_{T_{1u}} - 2\beta_{T_{2u}} + \alpha_{T_{2u}}) \\
 & \left. + \sqrt{2} \alpha_{T_{1u}} (-\beta_{T_{1u}} + 2\gamma_{T_{1u}} + \alpha_{T_{2u}} - 2\beta_{T_{2u}}) \right] \}
 \end{aligned}$$

On remarque maintenant que, dans ces processus à deux phonons, le mélange des modes T_{1u} et des autres modes est total. En d'autres termes, il y a à cet ordre couplage entre les modes décrivant le déplacement du centre de masse de la molécule et ceux décrivant les déplacements des atomes voisins. Ce phénomène donne en particulier naissance à des termes dits "mixtes" couplant les modes localisés (s'ils existent), caractéristiques de la présence d'un défaut et situés à des fréquences supérieures à la fréquence de coupure de la bande de phonons du cristal parfait, aux modes de résonance du cristal.

A P P E N D I C E E

Calcul de la moyenne et des fonctions de corrélation des modes normaux du cristal dopé

E.1. - Méthode des fonctions de Green :

Cette méthode a été développée par Maradudin (MAR. 1963, 1965, 1966) pour un cristal monoatomique contenant un défaut substitutionnel ponctuel atomique, doté d'une masse et d'une constante de force différentes de celles de l'atome substitué. L'extension au cas d'une molécule effectuant un mouvement de rotation presque libre, donc se comportant comme un corps quasi-isotrope, est effectuée ici.

Expression de la fonction de corrélation

La fonction de corrélation liant le déplacement selon la direction α de l'atome j , à l'instant t , à celui de l'atome j' dans la direction β à l'instant $t_0 = 0$, est donnée par l'expression (MAR. 1965) :

$$\langle \Delta R_{j\alpha}(t) \Delta R_{j'\beta}(0) \rangle = -\frac{\hbar}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \exp(-i\omega t) \frac{\text{signe}(\omega)}{1 - \exp(-\beta_B \hbar \omega)} \text{Im } G_{\alpha\beta}(j, j'; \omega^2 - i0) \quad (\text{E.1})$$

où $\beta_B = \frac{1}{k_B T}$, $\text{Im } G_{\alpha\beta}$ est la partie imaginaire de l'élément de matrice de la fonction de Green à la pulsation ω du *cristal perturbé*. Cette fonction de Green est définie par :

$$G = (I - gV)^{-1} g$$

dans laquelle I , g et V sont respectivement la matrice unité ayant la dimension du défaut (ici 39×39), la fonction de Green du *cristal parfait* et la matrice représentant les défauts de masse et de constante de force attachée à la super-

molécule (12 atomes + la molécule). g et V sont données par :

$$g_{\alpha\beta}(j,j';\omega^2 - i0) = \frac{1}{NM} \sum_{K,\ell} \frac{\sigma_{\alpha}^{\ell*}(\vec{K}) \sigma_{\beta}^{\ell}(\vec{K})}{\omega_{\ell}^2(\vec{K}) - \omega^2} \exp \{ i\vec{K} \cdot (\vec{R}(j') - \vec{R}(j)) \} \quad (E.2)$$

$$V_{\alpha\beta}(j,j';\omega^2) = - (M - M^0) \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{j0} \delta_{j'0} + A_{\alpha\beta}(j,j') - A_{\alpha\beta}^0(j,j') \quad (E.3)$$

Dans ces expressions :

- α, β désignent les composantes cartésiennes X, Y ou Z .
- M, M^0 sont les masses d'un atome du cristal et de la molécule piégée et A et A^0 sont les matrices des constantes de force entre deux atomes du cristal d'une part, et la molécule et un atome du cristal d'autre part.
- $\vec{\sigma}^{\ell}(\vec{K}), \omega_{\ell}^2(\vec{K})$ sont les vecteurs polarisation et les valeurs propres attachées au vecteur d'onde $\vec{K}$ et à la $\ell^{\text{ième}}$ branche (ici $\ell = 1, 2, 3$ exclusivement pour un cristal de Bravais).
- enfin N et $\vec{R}(j)$ représentent le nombre d'atomes du cristal parfait et le vecteur distance d'équilibre de l'atome j par rapport au site central occupé par la molécule à l'équilibre.

Propriétés de symétrie des fonctions de Green :

Les opérations de symétrie du groupe O_h du cristal cubique à faces centrées (MAR. 1965), sont effectuées sur les fonctions de Green $g_{\alpha\beta}$ et sur les constantes de force, donc sur $V_{\alpha\beta}$. L'invariance translationnelle et l'inversion d'espace donnent respectivement :

$$V_{\alpha\beta}(0,0;\omega^2) = - \sum_{j \neq 0} V_{\alpha\beta}(j,0;\omega^2) \quad (E.4)$$

$$V_{\alpha\beta}(j,j';\omega^2) = V_{\alpha\beta}(j-j';\omega^2) \quad (E.4')$$

$$V_{\alpha\beta}(j,j';\omega^2) = V_{\beta\alpha}(j',j;\omega^2) \quad (E.5)$$

De plus, dans l'approximation des forces centrales (MAN.1968, 1971), on a les propriétés de symétrie suivantes :

- Pour un réseau cubique, le plan YOZ (X=0) est un plan de réflexion :

$$V_{XY}(000;\omega^2) = 0 \quad (E.6)$$

- De plus, le défaut de constante de force entre l'impureté et les atomes du plan YOZ, dans les directions $\alpha = \beta = X$ est nul ;

$$V_{XX}(011;\omega^2) = 0 \quad (E.7)$$

E.2. - Moyennes et fonctions de corrélation

Dans l'appendice D., on a donné les expressions du couplage orientation-translation en fonction des modes normaux. Il faut donc maintenant calculer les matrices g et V dans la base constituée par les modes en question. Pour $\ell_1 = 1$, par exemple, le couplage s'exprime en fonction des composantes du mode T_{1u} , et les matrices $g_{T_{1u}}$ et $V_{T_{1u}}$ peuvent être aisément calculées (KON. 1983). Le calcul des autres matrices g_T et V_T peut être fait de la même façon.

Ici, à titre d'exemple, on va détailler le calcul de la fonction de corrélation $\langle X_{2,0}(t) X_{2,0}(0) \rangle$ pour $s = 1$ seulement. Ainsi, la fonction de corrélation :

$$\langle X_{2,0}(t) X_{2,0}(0) \rangle = K' \langle (\alpha_{Eg}^1 - \beta_{Eg}^1)(t) (\alpha_{Eg}^1 - \beta_{Eg}^1)(0) \rangle \quad (E.8)$$

avec
$$K' = \frac{1}{2} \left(\frac{d A_{0,0}^2}{d R_{0j}} \right)_{R_{0j}}^e$$

s'écrit en terme des fonctions de Green comme :

$$K' \langle (\alpha_{Eg}^1 - \beta_{Eg}^1)(t) (\alpha_{Eg}^1 - \beta_{Eg}^1)(0) \rangle = -\frac{\hbar}{\pi} K' \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t} \frac{\text{signe}(\omega)}{1 - e^{-\beta_B \hbar \omega}} \times \text{Im} \{ G_{\alpha_{Eg}^1 \alpha_{Eg}^1} + G_{\beta_{Eg}^1 \beta_{Eg}^1} - G_{\alpha_{Eg}^1 \beta_{Eg}^1} - G_{\beta_{Eg}^1 \alpha_{Eg}^1} \} \quad (E.9)$$

avec :

$$G_{Eg}^1 = \begin{pmatrix} G_{\alpha_{Eg}^1 \alpha_{Eg}^1} & G_{\alpha_{Eg}^1 \beta_{Eg}^1} \\ G_{\beta_{Eg}^1 \alpha_{Eg}^1} & G_{\beta_{Eg}^1 \beta_{Eg}^1} \end{pmatrix} = (I - g_{Eg}^1 V_{Eg}^1)^{-1} g_{Eg}^1 \quad (E.10)$$

où les éléments des matrices g et V dans la base des modes normaux s'expriment en fonction des composantes cartésiennes des mêmes matrices comme (cf. App. C) :

$$g_{\alpha_{Eg}^1 \alpha_{Eg}^1} = g_{XX}(000) - g_{XX}(200) - 2 g_{XX}(011) + 2g_{XX}(211) \\ + g_{XX}(020) - g_{XX}(220) - g_{XY}(110) + 2g_{XY}(211) \\ - g_{XY}(112) - \frac{1}{2} g_{XY}(220)$$

$$g_{\beta_{Eg}^1 \beta_{Eg}^1} = g_{XX}(000) - g_{XX}(200) + g_{XX}(011) - g_{XX}(211) \\ + g_{XX}(020) - g_{XX}(220) + 2g_{XY}(110) + 2g_{XY}(211) \\ + 2g_{XY}(112) - \frac{1}{2} g_{XY}(220)$$

$$\begin{aligned}
 g_{\alpha_E 1 \beta_E 1}^g &= g_{\beta_E 1 \alpha_E 1}^g \\
 &= -\frac{1}{2} g_{XX}(000) + \frac{1}{2} g_{XX}(200) + g_{XX}(011) - g_{XX}(211) \\
 &\quad - \frac{1}{2} g_{XX}(020) + \frac{1}{2} g_{XX}(220) - g_{XY}(110) - g_{XY}(211) \\
 &\quad - g_{XY}(112) + g_{XY}(220)
 \end{aligned}$$

et (cf. éqs. (E.4) et (E.5)) :

$$\begin{aligned}
 v_{\alpha_E 1 \alpha_E 1}^g &= -\frac{3}{2} v_{XX}(110) \\
 v_{\beta_E 1 \beta_E 1}^g &= -\frac{3}{2} v_{XX}(110) \\
 v_{\alpha_E 1 \beta_E 1}^g &= v_{\beta_E 1 \alpha_E 1}^g = +\frac{3}{2} v_{XX}(110)
 \end{aligned} \tag{E.11}$$

avec (éq. (E.3)) :

$$v_{XX}(110) = v_{XY}(110) = -\frac{A_{XX}(0,0) - A_{XX}^0(0,0)}{8} = -\frac{\Delta A}{8} \tag{E.12}$$

Les trois indices numériques apparaissant dans g et V sont issues de la relation (E.4') et caractérisent donc la différence $j-j'$ entre les positions des deux atomes j et j' dans le repère (X,Y,Z) .

Il vient alors :

$$(I - g_{Eg}^1 V_{Eg}^1) = \begin{pmatrix} 1 - \frac{3}{16} \Delta A (g_{\alpha_E 1}^1 \alpha_{Eg}^1 - g_{\alpha_E 1}^1 \beta_{Eg}^1) & - \frac{3}{16} \Delta A (g_{\alpha_E 1}^1 \alpha_{Eg}^1 - g_{\alpha_E 1}^1 \beta_{Eg}^1) \\ - \frac{3}{16} \Delta A (g_{\beta_E 1}^1 \beta_{Eg}^1 - g_{\beta_E 1}^1 \alpha_{Eg}^1) & 1 - \frac{3}{16} \Delta A (g_{\beta_E 1}^1 \beta_{Eg}^1 - g_{\beta_E 1}^1 \alpha_{Eg}^1) \end{pmatrix} \quad (E.13)$$

Cette matrice doit être inversée, ce qui nécessite le calcul de son déterminant Δ :

$$\Delta = 1 - \frac{3\Delta A}{16} \left[g_{\beta_E 1}^1 \beta_{Eg}^1 - g_{\beta_E 1}^1 \alpha_{Eg}^1 + g_{\alpha_E 1}^1 \alpha_{Eg}^1 - g_{\alpha_E 1}^1 \beta_{Eg}^1 \right] \quad (E.14)$$

Ainsi, les expressions des éléments de matrice de la fonction de Green du cristal perturbé sont :

$$\begin{aligned} G_{\alpha_E 1}^1 \alpha_{Eg}^1 &= \frac{1}{\Delta} \left[g_{\alpha_E 1}^1 \alpha_{Eg}^1 - \frac{3\Delta A}{16} (g_{\alpha_E 1}^1 \alpha_{Eg}^1 g_{\beta_E 1}^1 \beta_{Eg}^1 + g_{\alpha_E 1}^1 \beta_{Eg}^1 - 2g_{\alpha_E 1}^1 \alpha_{Eg}^1 g_{\beta_E 1}^1 \alpha_{Eg}^1) \right] \\ G_{\alpha_E 1}^1 \beta_{Eg}^1 &= \frac{1}{\Delta} \left[g_{\alpha_E 1}^1 \beta_{Eg}^1 - \frac{3\Delta A}{16} (-g_{\alpha_E 1}^1 \alpha_{Eg}^1 g_{\beta_E 1}^1 \beta_{Eg}^1 - g_{\alpha_E 1}^1 \beta_{Eg}^1 + 2g_{\beta_E 1}^1 \beta_{Eg}^1 g_{\alpha_E 1}^1 \beta_{Eg}^1) \right] \\ G_{\beta_E 1}^1 \alpha_{Eg}^1 &= \frac{1}{\Delta} \left[g_{\beta_E 1}^1 \alpha_{Eg}^1 - \frac{3\Delta A}{16} (-g_{\alpha_E 1}^1 \alpha_{Eg}^1 g_{\beta_E 1}^1 \beta_{Eg}^1 - g_{\alpha_E 1}^1 \beta_{Eg}^1 + 2g_{\alpha_E 1}^1 \alpha_{Eg}^1 g_{\beta_E 1}^1 \alpha_{Eg}^1) \right] \\ G_{\beta_E 1}^1 \beta_{Eg}^1 &= \frac{1}{\Delta} \left[g_{\beta_E 1}^1 \beta_{Eg}^1 - \frac{3\Delta A}{16} (g_{\alpha_E 1}^1 \alpha_{Eg}^1 g_{\beta_E 1}^1 \beta_{Eg}^1 + g_{\alpha_E 1}^1 \beta_{Eg}^1 - 2g_{\beta_E 1}^1 \beta_{Eg}^1 g_{\alpha_E 1}^1 \beta_{Eg}^1) \right] \end{aligned} \quad (E.15)$$

Enfin, en utilisant les résultats de Mannheim (MAN. 1968, 1971) et Flinn (FLI. 1962) donnant les fonctions de Green du cristal parfait en fonction de $g_{XX}(000)$, on obtient :

$$\{G_{\alpha_E 1 \alpha_E 1} + G_{\beta_E 1 \beta_E 1} - G_{\alpha_E 1 \beta_E 1} - G_{\beta_E 1 \alpha_E 1}\} = \frac{2.68 g_{XX}(000) - 1.29 \Delta A g_{XX}^2(000)}{1 - 0.50 \Delta A g_{XX}(000)} \quad (E.16)$$

Il suffit alors d'utiliser la relation générale (E.2) pour $j = j' = 0$ et $\alpha = \beta = X$ ainsi que la définition suivante :

$$\frac{1}{\omega^2 - \omega_j^2(K) - i0} = PP \left(\frac{1}{\omega^2 - \omega_j^2(K)} \right) + i \pi \delta(\omega^2 - \omega_j^2(K)) \quad (E.17)$$

pour exprimer $g_{XX}(000)$ comme :

$$M\omega^2 g_{XX}(000) = -1 - S(\omega^2) - i\pi \omega^2 \nu(\omega^2) \quad (E.17')$$

où $\nu(\omega^2)$ est la densité d'états du cristal parfait et $S(\omega^2)$ est donnée par l'expression :

$$S(\omega^2) = PP \int_0^\infty \frac{\omega'^2 \nu(\omega'^2)}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega'^2 \quad (PP = \text{partie principale}) \quad (E.18)$$

Il vient alors :

$$\begin{aligned} \text{Im}\{G_{\alpha_E 1 \alpha_E 1} + G_{\beta_E 1 \beta_E 1} - G_{\alpha_E 1 \beta_E 1} - G_{\beta_E 1 \alpha_E 1}\} &= - \frac{2.68 \pi \omega^2 \nu(\omega^2)}{M\omega^2} \\ &\times \frac{1 + 0.96 \frac{\Delta A}{M\omega^2} (1+S(\omega^2)) + 0.24 \left(\frac{\Delta A}{M\omega^2}\right)^2 \left[(1+S(\omega^2))^2 + (\pi \omega^2 \nu(\omega^2))^2 \right]}{\left[1 + \frac{1}{2} \frac{\Delta A}{M\omega^2} (1+S(\omega^2)) \right]^2 + \left[\frac{\pi \omega^2 \nu(\omega^2)}{2} \cdot \frac{\Delta A}{M\omega^2} \right]^2} \end{aligned} \quad (E.19)$$

La fonction d'autocorrélation $\langle x_{2,0}(t) x_{2,0}(0) \rangle$ s'écrit finalement :

$$\langle X_{2,0}(t) X_{2,0}(0) \rangle = -\frac{\hbar}{\pi} K' \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t} \frac{\text{signe}(\omega)}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$

$$\times \frac{-2.68 \pi \omega^2 v(\omega^2)}{M\omega^2}$$

$$\times \frac{1 + 0.96 \frac{\Delta A}{M\omega^2} (1+S(\omega^2)) + 0.24 \left(\frac{\Delta A}{M\omega^2}\right)^2 \left[(1+S(\omega^2))^2 + (\pi \omega^2 v(\omega^2))^2 \right]}{\left[1 + \frac{1}{2} \frac{\Delta A}{M\omega^2} (1+S(\omega^2)) \right]^2 + \left[\frac{1}{2} \pi \omega^2 v(\omega^2) \frac{\Delta A}{M\omega^2} \right]^2}$$

Les autres résultats des calculs des fonctions de corrélation et des moyennes sont donnés dans la réf. (GIR. 1985).

A P P E N D I C E F

Calcul des états de vibration-inversion de la molécule d'ammoniac en matrice, hors approximation adiabatique

F.1. - Hamiltonien effectif

Quand on tient compte du couplage entre les modes de vibration de la molécule et les modes basse fréquence d'orientation-translation, donc hors approximation adiabatique, l'Hamiltonien effectif attaché au mouvement de vibration-inversion de NH_3 piégée dans une matrice, peut s'écrire au second ordre de développement de la coordonnée de vibration par rapport à $S = 0$, sous la forme :

$$\begin{aligned} H_S^{\text{eff}} &= \tilde{H}_S + \Delta V_1 \cdot S + \frac{1}{2} \Delta V_2 \cdot S^2 \\ &= \tilde{H}_S + h_S \end{aligned} \quad (\text{F.1})$$

Dans cette expression, $\tilde{H}_S$ est l'Hamiltonien renormalisé du mouvement, donné par :

$$\tilde{H}_S = H_S + \langle \nabla_S (T_R + V^E) \rangle \cdot S + \frac{1}{2} \langle \nabla_S \nabla_S (T_R + V^E) \rangle \cdot S^2 \quad (\text{F.2})$$

où H_S , T_R et V^E sont respectivement, l'Hamiltonien de vibration-inversion de la molécule isolée, et les opérateurs énergies cinétique et potentielle d'interaction molécule-matrice. Les termes ΔV_i sont des petites perturbations qui dépendent des coordonnées d'orientation et de translation du système ; ils sont exprimés comme une différence entre l'énergie potentielle effective et l'énergie obtenue après moyenne sur les mouvements d'orientation-translation du système :

$$\Delta V_i = \nabla_S^i (T_R + V^E) - \langle \nabla_S^i (T_R + V^E) \rangle, (i = 1, 2) \quad (\text{F.3})$$

F.2. - Application de la théorie de perturbation :

Soient $\tilde{\epsilon}_{n\alpha}$ et $|\tilde{n}\alpha\rangle$ les éléments propres de $\tilde{H}_S$ pour le niveau (n,α) (n nombre quantique de vibration, α nombre parité d'inversion + ou -), obtenus par méthode variationnelle (cf. App. A).

Il faut noter que les sous-niveaux d'inversion ont une séparation beaucoup plus petite que celle entre niveaux vibrationnels. Il faut alors utiliser une théorie de perturbation quasi-dégénérée et donc à diagonaliser une matrice $2m \times 2m$ (où m est le nombre de niveaux vibrationnels considérés et 2 correspond aux parités + et -) d'éléments :

$$A_{n\alpha}^{n'\alpha'} = \langle \tilde{n}\alpha | \tilde{H}_S | \tilde{n}'\alpha' \rangle + (\Delta_{0+}^{n'\alpha'} - \epsilon) \delta_{n,n'} \delta_{\alpha,\alpha'} \quad (F.4)$$

où $\Delta_{0+}^{n'\alpha'}$ caractérise la séparation d'énergie entre le niveau (n',α') et le niveau le plus bas $(0,+)$ choisi comme référence : $\Delta_{0+}^{n'\alpha'} = \tilde{\epsilon}_{n'\alpha'} - \tilde{\epsilon}_{0+}$; ϵ sont les solutions de cette matrice et δ est le symbole de Kronecker.

Dans nos calculs, on limitera la dimension de cette matrice à 8, c'est-à-dire aux valeurs 0, 1, 2 et 3 des nombres quantiques de vibration. Pour diagonaliser cette matrice, on doit calculer les éléments de matrice $\langle \tilde{n}\alpha | S | \tilde{n}'\alpha' \rangle \equiv (S)_{n\alpha}^{n'\alpha'}$ et $\langle \tilde{n}\alpha | S^2 | \tilde{n}'\alpha' \rangle \equiv (S^2)_{n\alpha}^{n'\alpha'}$.

F.3. - Conditions de symétrie et résolution

Les conditions de symétrie du mouvement de vibration-inversion de la molécule d'ammoniac dans son double puits symétrique impliquent que :

- i) le terme en S ne peut contaminer que des niveaux de parités différentes ;
- ii) le terme en S^2 ne peut contaminer que des niveaux de même parité.

Par ailleurs, aucune règle de contamination n'existe sur le nombre quantique de vibration n .

La matrice A s'écrit alors :

0+ 0- 1+ 1- 2+ 2- 3+ 3-

0+	$\frac{\Delta V_2(s^2)}{2} \begin{smallmatrix} 0+ \\ 0+ \end{smallmatrix} - \epsilon$						
0-	$\Delta V_1(s) \begin{smallmatrix} 0+ \\ 0- \end{smallmatrix}$	$\frac{\Delta V_2(s^2)}{2} \begin{smallmatrix} 0- \\ 0- \end{smallmatrix} + \Delta 0+ - \epsilon$					
1+	$\frac{\Delta V_2(s^2)}{2} \begin{smallmatrix} 0+ \\ 1+ \end{smallmatrix}$	$\Delta V_1(s) \begin{smallmatrix} 0- \\ 1+ \end{smallmatrix}$	$\frac{\Delta V_2(s^2)}{2} \begin{smallmatrix} 1+ \\ 1+ \end{smallmatrix} + \Delta 0+ - \epsilon$				
1-	$\Delta V_1(s) \begin{smallmatrix} 0+ \\ 1- \end{smallmatrix}$	$\frac{\Delta V_2(s^2)}{2} \begin{smallmatrix} 0- \\ 1- \end{smallmatrix}$	$\Delta V_1(s) \begin{smallmatrix} 1+ \\ 1- \end{smallmatrix}$	$\frac{\Delta V_2(s^2)}{2} \begin{smallmatrix} 1- \\ 1- \end{smallmatrix} + \Delta 0+ - \epsilon$			
2+	$\frac{\Delta V_2(s^2)}{2} \begin{smallmatrix} 0+ \\ 2+ \end{smallmatrix}$	$\Delta V_1(s) \begin{smallmatrix} 0- \\ 2+ \end{smallmatrix}$	$\frac{\Delta V_2(s^2)}{2} \begin{smallmatrix} 1+ \\ 2+ \end{smallmatrix}$	$\Delta V_1(s) \begin{smallmatrix} 1- \\ 2+ \end{smallmatrix}$	$\frac{\Delta V_2(s^2)}{2} \begin{smallmatrix} 2+ \\ 2+ \end{smallmatrix} + \Delta 0+ - \epsilon$		
2-	$\Delta V_1(s) \begin{smallmatrix} 0+ \\ 2- \end{smallmatrix}$	$\frac{\Delta V_2(s^2)}{2} \begin{smallmatrix} 0- \\ 2- \end{smallmatrix}$	$\Delta V_1(s) \begin{smallmatrix} 1+ \\ 2- \end{smallmatrix}$	$\frac{\Delta V_2(s^2)}{2} \begin{smallmatrix} 1- \\ 2- \end{smallmatrix}$	$\frac{\Delta V_2(s^2)}{2} \begin{smallmatrix} 2- \\ 2- \end{smallmatrix} + \Delta 0+ - \epsilon$		
3+	$\frac{\Delta V_2(s^2)}{2} \begin{smallmatrix} 0+ \\ 3+ \end{smallmatrix}$	$\Delta V_1(s) \begin{smallmatrix} 0- \\ 3+ \end{smallmatrix}$	$\frac{\Delta V_2(s^2)}{2} \begin{smallmatrix} 1+ \\ 3+ \end{smallmatrix}$	$\Delta V_1(s) \begin{smallmatrix} 1- \\ 3+ \end{smallmatrix}$	$\frac{\Delta V_2(s^2)}{2} \begin{smallmatrix} 2+ \\ 3+ \end{smallmatrix}$	$\frac{\Delta V_2(s^2)}{2} \begin{smallmatrix} 3+ \\ 3+ \end{smallmatrix} + \Delta 0+ - \epsilon$	
3-	$\Delta V_1(s) \begin{smallmatrix} 0+ \\ 3- \end{smallmatrix}$	$\frac{\Delta V_2(s^2)}{2} \begin{smallmatrix} 0- \\ 3- \end{smallmatrix}$	$\Delta V_1(s) \begin{smallmatrix} 1+ \\ 3- \end{smallmatrix}$	$\frac{\Delta V_2(s^2)}{2} \begin{smallmatrix} 1- \\ 3- \end{smallmatrix}$	$\Delta V_1(s) \begin{smallmatrix} 2+ \\ 3- \end{smallmatrix}$	$\frac{\Delta V_2(s^2)}{2} \begin{smallmatrix} 2- \\ 3- \end{smallmatrix}$	$\frac{\Delta V_2(s^2)}{2} \begin{smallmatrix} 3- \\ 3- \end{smallmatrix} + \Delta 0+ - \epsilon$

A =

Après avoir calculé les éléments de matrice de S et S^2 , on constate que cette matrice est symétrique et on n'en a donc rempli que la partie sous diagonale. De plus les éléments tels que $n = n'$ sont environ cinq fois plus grands que les éléments $n \neq n'$.

Une résolution analytique approchée de ce système peut alors être réalisée en deux étapes :

1^{ère} étape : pour $n = n'$, partition en blocs 2×2 et diagonalisation de ces blocs ; dans chaque bloc on choisira le premier niveau comme référence :

$$\begin{pmatrix} \frac{\Delta V_2}{2} (S^2)_{n+}^{n+} - \epsilon & \Delta V_1 (S)_{n+}^{n-} \\ \Delta V_1 (S)_{n-}^{n+} & \frac{\Delta V_2}{2} (S^2)_{n-}^{n-} + \Delta v_2(n) - \epsilon \end{pmatrix}$$

$\Delta v_2(n)$ caractérise l'éclatement d'inversion du niveau vibrationnel n (cf. App. A) ($n = 0, 1, 2$ et 3). Les éléments propres sont alors :

$$\begin{aligned} \hat{\epsilon}_{n\alpha} = & \frac{1}{4} \Delta V_2 \left[(S^2)_{n\alpha}^{n\alpha} + (S^2)_{n\alpha'}^{n\alpha'} \right] + \frac{1}{2} \Delta v_2(n) - \frac{\alpha}{2} \left\{ (\Delta v_2(n))^2 + 4 \Delta V_1^2 |(S)_{n\alpha}^{n\alpha'}|^2 \right. \\ & \left. + \frac{1}{4} \Delta V_2^2 \left[(S^2)_{n\alpha'}^{n\alpha'} - (S^2)_{n\alpha}^{n\alpha} \right]^2 + \Delta V_2 \left[(S^2)_{n\alpha'}^{n\alpha'} - (S^2)_{n\alpha}^{n\alpha} \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (F.5)$$

où $\alpha' \neq \alpha$, et

$$|\hat{n}_\alpha\rangle = C_{n+}^{n\alpha} |n^+ \rangle + C_{n-}^{n\alpha} |n^- \rangle \quad (F.5')$$

Avec la condition d'orthonormalisation :

$$C_{n+}^{n\alpha 2} + C_{n-}^{n\alpha 2} = 1$$

on aboutit à :

$$C_{n+}^{n\alpha} = \Delta V_1(S)_{n+}^{n-} \times \left\{ (\Delta V_1(S)_{n+}^{n-})^2 + (\hat{\epsilon}_{n\alpha} - \frac{1}{2} \Delta V_2(S^2)_{n+}^{n+})^2 \right\}^{-\frac{1}{2}}$$

$$C_{n-}^{n\alpha} = (\hat{\epsilon}_{n\alpha} - \frac{1}{2} \Delta V_2(S^2)_{n+}^{n+}) \times \left\{ (\Delta V_1(S)_{n+}^{n-})^2 + (\hat{\epsilon}_{n\alpha} - \frac{1}{2} \Delta V_2(S^2)_{n+}^{n+})^2 \right\}^{-\frac{1}{2}}$$

2^{ème} étape : pour $n \neq n'$, traitement de perturbation non dégénérée des niveaux obtenus dans la première étape :

$$\epsilon_{n\alpha} = \tilde{\epsilon}_{n\alpha} + \hat{\epsilon}_{n\alpha} + \sum_{\substack{n'' \neq n \\ \alpha''}} \frac{|\langle n''\alpha'' | h_S | \hat{n}\alpha \rangle|^2}{(\tilde{\epsilon}_{n\alpha} + \hat{\epsilon}_{n\alpha}) - (\tilde{\epsilon}_{n''\alpha''} + \hat{\epsilon}_{n''\alpha''})}$$

$$|n\alpha\rangle = |\hat{n}\alpha\rangle + \sum_{\substack{n'' \neq n \\ \alpha''}} \frac{\langle n''\alpha'' | h_S | \hat{n}\alpha \rangle}{(\tilde{\epsilon}_{n\alpha} + \hat{\epsilon}_{n\alpha}) - (\tilde{\epsilon}_{n''\alpha''} + \hat{\epsilon}_{n''\alpha''})} |n''\alpha''\rangle$$

Enfin, en remplaçant les vecteurs propres $|\hat{n}\alpha\rangle$ par leurs expressions obtenues dans la première étape, on peut écrire :

$$|n\alpha\rangle = \sum_{\substack{n'' \\ \alpha''}} a_{n''\alpha''}^{n\alpha} |n''\alpha''\rangle$$

Pour évaluer les coefficients $a_{n''\alpha''}^{n\alpha}$, (cf. Tableau F.1), seule la dépendance linéaire en ΔV_1 est prise en compte ; la dépendance en ΔV_2 et toutes les autres formes de dépendance sont approchées par leurs valeurs prises à l'équilibre (correspondant au minimum de l'énergie d'interaction).

	$ \tilde{0}+\rangle$	$ \tilde{0}-\rangle$	$ \tilde{1}+\rangle$	$ \tilde{1}-\rangle$
$ 0+\rangle$	-.7025	-.7070	$+.5931 \cdot 10^{-4} \Delta V_1$	$+.5663 \cdot 10^{-4} \Delta V_1$
$ 0-\rangle$	-.7117	+.7070	$-.5931 \cdot 10^{-4} \Delta V_1$	$+.5737 \cdot 10^{-4} \Delta V_1$
$ 1+\rangle$	$-.4154 \cdot 10^{-4} \Delta V_1$	$-.7190 \cdot 10^{-4} \Delta V_1$	-.8570	-.5153
$ 1-\rangle$	$+.6909 \cdot 10^{-4} \Delta V_1$	$-.4323 \cdot 10^{-4} \Delta V_1$	-.5153	+.8570

T A B L E A U F.1

A P P E N D I C E G

Calcul des éléments de matrice du couplage de Born-Oppenheimer

Dans les différentes expressions des constantes de relaxation, nous avons à calculer les éléments de matrice du couplage de Born-Oppenheimer h_{BO}^i . Les expressions des différentes parties de ce couplage notées $h_{BO}^i(\vec{\Omega})$, $h_{BO}^i(\vec{R})$ et $h_{BO}^i(\vec{R}, \vec{\Omega})$ dépendent des degrés de liberté d'orientation $\vec{\Omega}$ et de translation $\vec{R}$ à travers les coefficients a , eux-mêmes fonctions du potentiel $\Delta V_i(\vec{R}, \vec{\Omega})$ ($i = 1, 2$) (cf. Appendice F). Ces expressions sont définies dans le Tableau II du chapitre 8. En rappelant alors que ΔV_i et les états stationnaires de rotation-translation $|jmk\rangle$ sont développés sur la base des matrices de rotation D et d'oscillateurs harmoniques translationnels, on peut calculer séparément les éléments de matrice du couplage orientationnel, translationnel et mixte.

G.I. - Eléments de matrice de $h_{BO}^i(\vec{\Omega})$

Les éléments de matrice de $h_{BO}^i(\vec{\Omega})$ s'écrivent (éq. (B.4)) :

$$\langle j'm'k' | h_{BO}^i(\vec{\Omega}) | jmk \rangle = \sum_{J'M'K'} \Lambda_{J'M'K'}^{*j'm'k'} \Lambda_{JMK}^{jmk} \langle J'M'K' | h_{BO}^i(\vec{\Omega}) | JMK \rangle \quad (G.1)$$

où les kets $|JMK\rangle$ correspondent à la base de rotation libre. L'éq. (B.8) permet de plus d'écrire $|JMK\rangle$ en terme des matrices de rotation D (éq. (4.12) et (4.13) de la référence (ROS. 1967)) qui obéissent aux relations (COH. 1977) :

$$\frac{\partial}{\partial \theta} D_{pq}^{\ell}(\vec{\Omega}) = \left(\frac{1}{2} e^{-i\phi} \hat{J}_+ - \frac{1}{2} e^{i\phi} \hat{J}_- \right) D_{pq}^{\ell}(\vec{\Omega}) \quad (G.2)$$

avec $\hat{J}_{\pm} \equiv \hat{J}_X \pm i \hat{J}_Y$ et :

$$\hat{J}_{\pm} D_{pq}^{\ell}(\vec{\Omega}) = - \sqrt{\ell(\ell+1) - p(p \mp 1)} D_{p \mp 1, q}^{\ell}(\vec{\Omega}) \quad (G.2')$$

$$\frac{\partial}{\partial \phi} D_{pq}^{\ell}(\vec{\Omega}) = - i p D_{pq}^{\ell}(\vec{\Omega}) \quad (G.3)$$

$$\frac{\partial}{\partial \chi} D_{pq}^{\ell}(\vec{\Omega}) = - i q D_{pq}^{\ell}(\vec{\Omega}) \quad (G.4)$$

L'élément de matrice de l'éq. (G.1) est alors obtenu après remplacement de $h_{B0}^{\ell}(\vec{\Omega})$ par son expression donnée au chapitre 8. Les formules intermédiaires sont rassemblées dans le Tableau G.1.

G.II. - Eléments de matrice de $h_{B0}^{\ell}(\vec{R})$

Les éléments de matrice du couplage de Born-Oppenheimer translationnel $\langle \lambda' | h_{B0}^{\ell} | \lambda \rangle$ sont évalués en utilisant l'expression de $h_{B0}^{\ell}(\vec{R})$ donnée dans la table II du chapitre 8. Dans cette expression la dépendance en $\vec{R}$ est contenue dans les coefficients $a_{n''\alpha}^{n\alpha}(\vec{R})$ (eq. (58) du chap. 3) à travers les potentiels $\Delta V_i(\vec{R})$ selon la relation :

$$a_{n''\alpha}^{n\alpha}(\vec{R}) = \bar{a}_{n''\alpha}^{n\alpha} + \sum_{i=1}^2 \tilde{a}_{n''\alpha}^{n\alpha}(i) \Delta V_i(\vec{R}) \quad (G.5)$$

Par ailleurs, sachant que les kets $|\lambda\rangle$ sont les vecteurs propres attachés aux modes normaux de vibration du réseau perturbé dans l'approximation harmonique, on est amené à exprimer ΔV_i en termes de composantes de ces modes normaux. Ceci

nécessite l'utilisation d'un développement en série de Taylor de ΔV_i en termes des coordonnées dynamiques cartésiennes $\vec{u}_j$ ($\equiv \vec{\Delta R}_j$, $j = 0, N$) sous la forme :

$$\Delta V_i(\vec{R}) = \sum_v \frac{1}{v!} \sum_{j=1}^N \sum_{\beta_1, \dots, \beta_v} \{ \nabla_{\beta_1} \dots \nabla_{\beta_v} \left(\frac{\partial^i}{\partial S^i} A_{00}^0(S, \vec{R}_{0j}) \right) \}_{R_{0j}} e_{0j},$$

$$(u_{j1} - u_0)_{\beta_1} \dots (u_{jv} - u_0)_{\beta_v} \quad (G.6)$$

que l'on peut écrire encore :

$$\Delta V_i(\vec{r}) = \sum_v \frac{1}{v!} \sum_{h_1, \dots, h_v=1}^{3(N+1)} \sum_{j=1}^N \sum_{\beta_1, \dots, \beta_v} \{ \nabla_{\beta_1} \dots \nabla_{\beta_v} \left(\frac{\partial^i}{\partial S^i} A_{00}^0(S, \vec{R}_{0j}) \right) \}_{R_{0j}} e_{0j},$$

$$\times J_{h_1}^{\beta_1} \dots J_{h_v}^{\beta_v} \cdot \Gamma_{h_1} \dots \Gamma_{h_v} \quad (G.7)$$

où $J_{h_v}^{\beta_v} = \frac{\partial u_{\beta_v}}{\partial \Gamma_{h_v}}$ désigne le Jacobien de transformation de la coordonnée cartésienne u_{β_v} en terme de la composante du mode normal Γ_{h_v} (cf. App. C).

Dans l'expression de $h_{B0}^i(\vec{R})$ donnée dans la table II du chapitre 8, en utilisant les équations (G.5), (G.7), ainsi que la transformation inverse :

$$\frac{\partial}{\partial u_{j_x}} = \sum_k \frac{\partial \Gamma_k}{\partial u_{j_x}} \frac{\partial}{\partial \Gamma_k} \quad (G.8)$$

on obtient :

$$h_{B0}^{i, n' \alpha' n \alpha}(\vec{R}) = \sum_v \sum_{h_1, \dots, h_v=1}^{3N+3} \sum_{k, k'} B_{h_1 \dots h_v}^{k k' v} \left\{ \frac{\partial}{\partial \Gamma_k} (\Gamma_{h_1} \dots \Gamma_{h_v}) (i\hbar^{-1}) P_{\Gamma_k} \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \Gamma_k \partial \Gamma_{k'}} (\Gamma_{h_1} \dots \Gamma_{h_v}) \right\}$$

$$+ \sum_{v,v'} \sum_{h_1, \dots, h_v=1}^{3(N+1)} \sum_{h'_1, \dots, h'_{v'}=1}^{3(N+1)} c_{h_1 \dots h_v h'_1 \dots h'_{v'}}^{kk'vv'} \{ \Gamma_{h_1} \dots \Gamma_{h_v} \} \{ \Gamma_{h'_1} \dots \Gamma_{h'_{v'}} \}$$

$$\frac{\partial}{\partial \Gamma_k} (\Gamma_{h_1} \dots \Gamma_{h_v}) (i\hbar^{-1}) P_{\Gamma_{k'}} + \frac{1}{2} \Gamma_{h_1} \dots \Gamma_{h_v} \frac{\partial^2}{\partial \Gamma_k \partial \Gamma_{k'}} (\Gamma_{h_1} \dots \Gamma_{h_v}) \} \quad (G.9)$$

où $P_{\Gamma_k} \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial \Gamma_k}$ est le moment conjugué de Γ_k . Les coefficients apparaissant dans (G.9) dépendent des dérivées successives du potentiel d'interaction et des différents Jacobiens de transformation et ils s'écrivent :

$$B_{h_1 \dots h_v}^{kk'v} = \frac{-\hbar^2}{v!} \sum_{j=0}^N \sum_x n''_{\alpha''} \frac{1}{M_j} \frac{\partial \Gamma_k}{\partial u_{j_x}} \cdot \frac{\partial \Gamma_{k'}}{\partial u_{j_x}} \frac{\bar{a}_{n''_{\alpha''}}^{n'_{\alpha'}}}{\sum_i \bar{a}_{n''_{\alpha''}}^{n_{\alpha}}(i)}$$

$$\sum_{j=1}^N \sum_{\beta_1, \dots, \beta_v} \{ \nabla_{\beta_1} \dots \nabla_{\beta_v} (\frac{\partial^i}{\partial S^i} A_{00}^0 (S, \vec{R}_{0j})) \}_{R_{0j}^e} \times J_{h_1}^{\beta_1} \dots J_{h_v}^{\beta_v}$$

$$c_{h_1 \dots h_v h'_1 \dots h'_{v'}}^{kk'vv'} = - \frac{\hbar^2}{v!v'!} \sum_{j=0}^N \sum_x n''_{\alpha''} \frac{1}{M_j} \frac{\partial \Gamma_k}{\partial u_{j_x}} \cdot \frac{\partial \Gamma_{k'}}{\partial u_{j_x}} \frac{\bar{a}_{n''_{\alpha''}}^{n'_{\alpha'}}(i') \bar{a}_{n''_{\alpha''}}^{n_{\alpha}}(i)}{\sum_i \bar{a}_{n''_{\alpha''}}^{n'_{\alpha'}}(i') \bar{a}_{n''_{\alpha''}}^{n_{\alpha}}(i)}$$

$$\sum_{j', j'_1=1}^N \sum_{\beta_1, \dots, \beta_v} \sum_{\beta'_1, \dots, \beta'_{v'}} \{ \nabla_{\beta_1} \dots \nabla_{\beta_v} (\frac{\partial^i}{\partial S^i} A_{00}^0 (S, \vec{R}_{0j})) \}_{R_{0j}^e}$$

$$\times \{ \nabla_{\beta'_1} \dots \nabla_{\beta'_{v'}} (\frac{\partial^{i'}}{\partial S^{i'}} A_{00}^0 (S, \vec{R}_{0j'_1})) \}_{R_{0j'_1}^e}$$

$$\times J_{h_1}^{\beta_1} \dots J_{h_v}^{\beta_v} \cdot J_{h'_1}^{\beta'_1} \dots J_{h'_{v'}}^{\beta'_{v'}}$$

Dans le cas où l'on se limite à l'étude du niveau vibrationnel fondamental et du premier niveau excité, les coefficients $a_{n''\alpha}^{n'\alpha}$ sont ceux donnés dans l'Appendice A du chapitre 8. On aboutit, en utilisant le formalisme de la seconde quantification, à l'expression :

$$\begin{aligned} \langle \lambda' | h_{BO}^{n'\alpha' n\alpha}(\vec{R}) | \lambda \rangle = \sum_{\substack{h_1, \dots, h_v=1 \\ k, k'}}^{3(N+1)} \Lambda_{h_1, \dots, h_v}^{kk'v} \left\{ - \sqrt{\frac{M_{k'} \omega_{k'}}{M_{v-1} \omega_{v-1}}} \langle \lambda'_{\Gamma_1} \dots \lambda'_{\Gamma_{3(N+1)}} | \right. \\ \left. (b_{h_1}^{\dagger} + b_{h_1}) \dots (b_{h_{v-1}}^{\dagger} + b_{h_{v-1}})(b_{k'}^{\dagger} - b_{k'}) | \lambda_{\Gamma_1} \dots \lambda_{\Gamma_{3(N+1)}} \rangle^{\delta_{h_v, k}} \right. \\ \left. + \langle \lambda'_{\Gamma_1} \dots \lambda'_{\Gamma_{3(N+1)}} | (b_{h_1}^{\dagger} + b_{h_1}) \dots (b_{h_{v-2}}^{\dagger} + b_{h_{v-2}}) | \lambda_{\Gamma_1} \dots \lambda_{\Gamma_{3(N+1)}} \rangle^{\delta_{h_{v-1}, k} \delta_{h_v, k'}} \right\} \end{aligned} \quad (G.10)$$

où $b_h^{\dagger}$ et b_h sont les opérateurs de création et d'annihilation agissant sur les états de phonon $|\lambda_{\Gamma_h}\rangle$, et δ est le symbole de Kronecker ;

$$\begin{aligned} \Lambda_{h_1 \dots h_v}^{kk'v} = - \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{v!} \sum_{j=0}^N \sum_x \sum_{\substack{n''=n' \\ \alpha''}} \frac{1}{M_j} \frac{\partial \Gamma_k}{\partial u_{j_x}} \cdot \frac{\partial \Gamma_{k'}}{\partial u_{j_x}} \frac{a_{n''\alpha''}^{n'\alpha'}}{a_{n''\alpha''}^{n'\alpha'}} \sum_i \tilde{a}_{n''\alpha''}^{n\alpha} (i) \\ \sum_{j'=1}^N \sum_{\beta_1, \dots, \beta_v} J_{h_1}^{\beta_1} \dots J_{h_v}^{\beta_v} \{ \nabla_{\beta_1} \dots \nabla_{\beta_v} \left(\frac{\partial^i}{\partial S^i} A_{00}^0(S, \vec{R}_{0j}) \right) \} R_{0j}^e, \\ \sqrt{\frac{\hbar}{2 M_{h_1} \omega_{h_1}}} \dots \sqrt{\frac{\hbar}{2 M_{h_{v-2}} \omega_{h_{v-2}}}} \end{aligned} \quad (G.11)$$

Dans cette expression M et ω représentent les masses soit de la molécule, soit d'un atome du cristal et les pulsations attachées aux différents modes.

T A B L E A U G.1. (a)

$$\begin{aligned}
 \langle J'M'K' | \frac{\partial}{\partial \theta} D_{pq}^{\ell}(\vec{\Omega}) \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} | J M K \rangle &= \frac{1}{4} (-1)^{-p+q+1} \sqrt{\frac{2J+1}{2J'+1}} \{ S_1(\ell, p; J, M) \\
 &\times C(J, \ell, J'; -M+1, p-1) + S_1(\ell, -p; J, -M) \times C(J, \ell, J'; -M-1, p+1) \} \\
 &\times C(J, \ell, J'; -K, q) \delta_{M', M-p} \delta_{K', K-q} \\
 &+ \frac{1}{4} (-1)^{M-K} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \{ S_1(\ell, p; J, -M) \times \left[\frac{(\ell-p+1)(J+M+1)}{(\ell+p)(J-M)} \right]^{1/2} \\
 &\times S_2 \sum_{\nu \nu''} r_{\nu''} \frac{(p-q+\nu'')(K-M+\nu)}{(\ell-p-\nu''+1)(J+M-\nu+1)} \times S_3 \times B(\gamma+2, \mu+1) \\
 &+ S_1(\ell, -p; J, M) \times \left[\frac{(\ell+p+1)(J-M+1)}{(\ell-p)(J+M)} \right]^{1/2} \times S_2 \sum_{\nu \nu''} r_{\nu''} \\
 &\frac{(\ell-p-\nu'')(J+M-\nu)}{(p-q+\nu''+1)(K-M+\nu+1)} \times S_3 \times B(\gamma+1, \mu+3) \} \\
 &\delta_{M', M-p} \delta_{K', K-q}
 \end{aligned}$$

$$\langle J'M'K' | \sin^{-2} \theta \frac{\partial}{\partial \phi} D_{pq}^{\ell}(\vec{\Omega}) \cdot \frac{\partial}{\partial \phi} | J M K \rangle = \frac{1}{4} (-1)^{M-K} p \times M$$

$$\sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \times S_2 \sum_{\nu \nu''} r_{\nu''} S_3 \times B(\gamma+1, \mu+1) \delta_{M', M-p} \delta_{K', K-q}$$

$$\langle J'M'K' | (\cot^2 \theta + \frac{A}{B}) \frac{\partial}{\partial \chi} D_{pq}^{\ell}(\vec{\Omega}) \cdot \frac{\partial}{\partial \chi} | J M K \rangle = \frac{1}{4} (-1)^{M-K} q \cdot K$$

$$\sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \times S_2 \sum_{\nu \nu''} r_{\nu''} S_3 \times B(\gamma+1, \mu+1)$$

$$+ \left(\frac{A}{B} - 1\right) (-1)^{p+q} q \cdot K \sqrt{\frac{2J+1}{2J'+1}} C(J, \ell, J'; -M, p)$$

$$C(J, \ell, J'; -K, q) \delta_{M', M-p} \delta_{K', K-q}$$

$$\langle J' M' K' | \frac{\cotg \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} D_{pq}^{\ell}(\vec{\Omega}) \cdot \frac{\partial}{\partial X} | J M K \rangle = \frac{1}{4} (-1)^{M-K+1} p \cdot K \delta_{M', M-p}$$

$$\delta_{K', K-q} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \times S_2 \sum_{\nu \nu'} S_3 \{ 2 B(\gamma+2, \mu+1) - B(\gamma+1, \mu+1) \}$$

$$\langle J' M' K' | \frac{\cotg \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial X} D_{pq}^{\ell}(\vec{\Omega}) \cdot \frac{\partial}{\partial \phi} | J M K \rangle = \frac{1}{4} (-1)^{M-K} q \cdot M \delta_{M', M-p}$$

$$\delta_{K', K-q} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \times S_2 \sum_{\nu \nu'} S_3 \{ 2 B(\gamma+2, \mu+1) - B(\gamma+1, \mu+1) \}$$

$$\langle J' M' K' | (T_R D_{pq}^{\ell}(\vec{\Omega})) | J M K \rangle = (-1)^{p+q} \sqrt{\frac{2J+1}{2J'+1}} \{ B J' (J'+1) - (A-B) (K-q)^2 \}$$

$$\times C(J, \ell, J'; -M, p) C(J, \ell, J'; -K, q) \delta_{M', M-p} \delta_{K', K-q}$$

(a) δ est le symbole de Kronecker ; A et B sont les constantes rotationnelles de la molécule ;

$$S_1(\ell, p; J, M) = [\ell(\ell+1) - p(p-1)]^{1/2} [J(J+1) - M(M-1)]^{1/2} ;$$

$$S_2 = [(J'+M-p)! (J'-M+p)! (J'+K-q)! (J'-K+q)!]$$

$$(\ell+p)! (\ell-p)! (\ell+q)! (\ell-q)! (J+M)! (J-M)! (J+K)! (J-K)!]^{1/2} ;$$

$$S_3 = (-1)^{\nu+\nu'+\nu''} [\nu! \nu'! \nu''! (J-M+p-\nu')! (J'+K-q-\nu')!]$$

$$(M-K-p+q+\nu')! (\ell-p-\nu'')! (\ell+q-\nu'')! (p-q+\nu'')!$$

$$(J+M-\nu)! (J-K-\nu)! (K-M+\nu)!]^{-1} ;$$

$$\mu = v + v' + v'' - 1 \quad ;$$

$$\gamma = J + \ell + J' - v - v' - v'' - 1 \quad ;$$

enfin, $B(x,y)$ est la fonction Beta (GRA. 1980):

$$B(x,y) = \frac{(x-1)!(y-1)!}{(x+y-1)!} \quad (x, y \text{ entiers non nuls}).$$

A P P E N D I C E H

Expression des coefficients $\Delta V_i(\vec{R}, \vec{\Omega})$ pour la molécule d'ammoniac piégée en matrice d'argon

Nous avons vu au chapitre 8 que l'Hamiltonien total du système molécule-matrice pouvait s'écrire sous la forme donnée par l'équation (1). Dans cette expression, l'Hamiltonien perturbatif $h_S(S, \vec{R}, \vec{\Omega})$ a la forme d'un développement en série de Taylor par rapport à la coordonnée S tronquée à l'ordre quadratique dont les coefficients ΔV_i sont exprimés, dans l'équation (4) du même chapitre 8, comme :

$$\Delta V_i(\vec{R}, \vec{\Omega}) = \sum_{\ell pq} \frac{\partial^i}{\partial S^i} A_{pq}^\ell(\vec{R}) \cdot D_{pq}^\ell(\vec{\Omega}) \quad (H.1)$$

ΔV_i est lui-même séparé en trois parties (cf. App. A du chapitre 8) :

$$\Delta V_i(\vec{R}, \vec{\Omega}) = \Delta V_i^R(\vec{\Omega}) + \Delta V_i^T(\vec{R}) + \Delta V_i^{RT}(\vec{R}, \vec{\Omega}) \quad (H.2)$$

Ici nous donnons les expressions des différentes contributions pour $i = 1$ et 2 en termes des éléments de matrice de rotation $D_{pq}^\ell(\vec{\Omega})$ et des composantes des modes normaux. La partie orientationnelle s'écrit :

$$\begin{aligned} \Delta V_{\frac{1}{2}}^R(\vec{\Omega}) \approx & + 7.4 D_{0,0}^4 + 4.4 (D_{4,0}^4 + D_{-4,0}^4) - 93.5 (D_{0,3}^4 - D_{0,-3}^4) \\ & + 213.2 \quad + 127.4 \quad + 24.0 \\ & - 55.8 (D_{4,3}^4 + D_{-4,3}^4 - D_{4,-3}^4 - D_{-4,-3}^4) - 2.0 D_{0,0}^6 \\ & + 14.3 \quad - 29.6 \\ & - 10.0 (D_{4,0}^6 + D_{-4,0}^6) - 4.5 (D_{0,3}^6 - D_{0,-3}^6) \\ & - 254.0 \quad + 1.3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & - \frac{8.5}{+ 2.2} (D_{4,3}^6 + D_{-4,3}^6 - D_{4,-3}^6 - D_{-4,-3}^6) + \frac{10.5}{- 2.9} (D_{0,6}^6 + D_{0,-6}^6) \\
 & - \frac{6.0}{+ 1.5} (D_{4,6}^6 + D_{-4,6}^6 + D_{4,-6}^6 + D_{-4,-6}^6) + \frac{0.1}{+ 2.8} D_{0,0}^8 \quad (H.3)
 \end{aligned}$$

La partie translationnelle, exprimée en modes normaux Γ au lieu de $\vec{R}$ est donnée par :

$$\begin{aligned}
 \Delta V_{\frac{1}{2}}^T(\Gamma) \approx & + \frac{103.0}{+ 47.8} \times \sqrt{24} A_{1g} - \frac{129.0}{- 51.5} \left\{ \frac{3}{2} A_{1g}^2 + \frac{1}{2} A_{2g}^2 + \frac{5}{4} (\alpha_{Eg}^2 + \beta_{Eg}^2) \right. \\
 & + \frac{3}{4} (\alpha_{Eg}^2 + \beta_{Eg}^2) + \frac{1}{2} (\alpha_{T1g}^2 + \beta_{T1g}^2 + \beta_{T3g}^2) + \frac{3}{2} (\alpha_{T2g}^2 + \beta_{T2g}^2 \\
 & + \beta_{T3g}^2) + \sum_{i=1}^3 [8\alpha_{T1u}^2 + \beta_{T1u}^2 + \gamma_{T1u}^2 - \sqrt{8} \alpha_{T1u}^i (2\beta_{T1u}^i \\
 & - \gamma_{T1u}^i) + \alpha_{T2u}^2 + \beta_{T2u}^2] \left. \right\} \quad (H.4)
 \end{aligned}$$

Et la partie de couplage est définie par :

$$\begin{aligned}
 \Delta V_{\frac{1}{2}}^{RT}(\vec{\Omega}, \Gamma) \approx & + \frac{205.0}{- 56.6} \left\{ (\alpha_{T1u}^1 - \frac{1}{\sqrt{8}} \beta_{T1u}^1 - \frac{1}{\sqrt{8}} \gamma_{T1u}^1) (D_{1,0}^1 - D_{-1,0}^1) \right. \\
 & + i (\alpha_{T1u}^2 - \frac{1}{\sqrt{8}} \beta_{T1u}^2 - \frac{1}{\sqrt{8}} \gamma_{T1u}^2) (D_{1,0}^1 + D_{-1,0}^1) \\
 & \left. - \sqrt{2} (\alpha_{T1u}^3 - \frac{1}{\sqrt{8}} \beta_{T1u}^3 - \frac{1}{\sqrt{8}} \gamma_{T1u}^3) D_{0,0}^1 \right\} \quad (H.5)
 \end{aligned}$$

A P P E N D I C E I

Calcul du mode local de translation de la molécule d'ammoniac en matrice d'argon dans le modèle de cage

Il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger attachée au mouvement de translation du centre de masse d'une molécule, supposée isotrope ou en mouvement de rotation libre, dans une matrice distordue de façon isotrope.

On voit que le puits de potentiel a la symétrie sphérique, en conséquence on peut utiliser, plutôt que les coordonnées cartésiennes (x, y, z) , les coordonnées sphériques (ρ, θ, ϕ) pour décrire le mouvement du centre de masse de la molécule. Il faut noter que bien que le puits de potentiel soit sphérique, il n'en est pas moins *a priori* anharmonique. Aussi un calcul utilisant comme base les kets propres de l'oscillateur harmonique à 3 dimensions n'est pas nécessairement approprié (HIO. 1975, 1978). On lui préférera alors ici un calcul numérique qui consiste, après transformation, à résoudre l'équation de Schrödinger à 1 dimension à partir d'une méthode B.K.W. suivie d'une intégration par une méthode variationnelle déjà utilisée dans l'appendice A. L'Hamiltonien de translation du centre de masse de la molécule s'écrit :

$$H = - \frac{\hbar^2}{2M^0} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \quad (I.1)$$

où M^0 est la masse de la molécule et V représente le puits de potentiel isotrope. Après la transformation de (x, y, z) en (ρ, θ, ϕ) on peut remarquer que V ne dépend que de la coordonnée radiale ρ , ce qui nous amène à écrire la fonction d'onde comme :

$$\psi_{n\ell m}(\rho, \theta, \phi) = R_{n\ell}(\rho) Y_{\ell}^m(\theta, \phi) \quad (I.2)$$

où R est une fonction de la coordonnée radiale et Y les harmoniques sphériques. Enfin en posant $R_{n\ell}(\rho) = \rho^{-1} x_{n\ell}(\rho)$, on aboutit à une équation de Schrödinger de la forme :

$$\frac{d^2 x_{n\ell}(\rho)}{d\rho^2} + \frac{2M^0}{\hbar^2} \left\{ E_{n\ell} - V(\rho) - \frac{\hbar^2}{2M^0} \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right\} x_{n\ell}(\rho) = 0 \quad (I.3)$$

on est donc amené à résoudre l'équation de Schrödinger habituelle dans laquelle on a un puits de potentiel effectif $V_{\ell}^{\text{eff}}(\rho)$ défini comme :

$$V_{\ell}^{\text{eff}}(\rho) = V(\rho) + \frac{\hbar^2}{2M^0} \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \quad (I.4)$$

L'équation (I.3) est équivalente à l'équation (A.3) de l'appendice A.

Ainsi on obtient les énergie et kets propres anharmoniques $E_{n\ell}$ et $\psi_{n\ell m}(\rho, \theta, \phi)$ à l'aide desquels on peut déterminer les éléments de transition de x^p, y^p, z^p (p entier). Par exemple l'élément $z^p = \rho^p \cos^p \theta$ est donné par :

$$\langle \psi_{n\ell m}(\rho, \theta, \phi) | z^p | \psi_{n'\ell' m'}(\rho, \theta, \phi) \rangle = \langle R_{n\ell}(\rho) | \rho^p | R_{n'\ell'}(\rho) \rangle \times \langle Y_{\ell}^m(\theta, \phi) | \cos^p \theta | Y_{\ell'}^{m'}(\theta, \phi) \rangle \quad (I.5)$$

Ces éléments de transition nous renseignent sur l'importance de la relaxation d'énergie vibrationnelle à travers de hauts niveaux d'énergie du mode local.

BIBLIOGRAPHIE

- ABOUAF-MARGUIN L., DUBOST H. et LEGAY F., Chem. Phys. Lett. 7, 61 (1970).
- ABOUAF-MARGUIN L. et DUBOST H., Chem. Phys. Lett. 15, 445 (1972).
- ABOUAF-MARGUIN L. et GAUTHIER-ROY B., Chem. Phys. 51, 213 (1980).
- ABOUAF-MARGUIN L., Thèse, Orsay, Paris (1973).
- ABOUAF-MARGUIN L., JACOX M.E. et MILLIGAN D.E., J. Mol. Spectry. 67, 34 (1977).
- ABOUAF-MARGUIN L., GAUTHIER-ROY B. et LEGAY F., Chem. Phys. 23, 443 (1977).
- ALLAVENA M., CHAKROUN H. et WHITE D., J. Chem. Phys. 77, 1757 (1982).
- ALLINGER N.L. et CHUNG D.Y., J. Am. Chem. Soc. 98, 6798 (1976).
- ALLINGER N.L., J. Am. Chem. Soc. 99, 8127 (1977).
- APKARIAN V.A. et WEITZ E., Chem. Phys. Lett. 76, 69 (1980) ; J. Chem. Phys. 76, 5796 (1982).
- APKARIAN V.A., WIEDEMAN L., JANIESCH W. et WEITZ E., J. Chem. Phys. 85, 5593 (1986).
- APPLEQUIST J., CARL J.R. et FUNG K.K., J. Am. Chem. Soc. 94, 295 (1972).

-
- BAK T.A., "Phonons and Phonon Interactions", Benjamin, New York (1964).
- BARNES A.J., DAVIES J.B., HALLAM H.E., SCRIMSHAW G.F., HAYWARD G.C. et MILWARD R.C., Chem. Comm. 1089 (1969).
- BATES D.R., "Quantum Theory" I. Elements, page 229, Acad. Press, New York and London (1961).
- BAUR M.E. et SALZMANN W.R., Phys. Rev. 151, 710 (1966).
- BERKOWITZ M. et GERBER R.B., Chem. Phys. Lett. 49, 260 (1977).
- BEYELER H.U., J. Chem. Phys. 60, 4123 (1974).
- BLAISTEN-BAROJAS E. et ALLAVENA M., Int. J. Quant. Chem. 7, 195 (1973).
- BLAISTEN-BAROJAS E. et ALLAVENA M., J. Phys. C 9, 3121 (1976).
- BLOCH F., Phys. Rev. 105, 1206 (1957).
- BLUMEN A., LIN S.H. et MANZ J., J. Chem. Phys. 69, 881 (1978).
- BOISSEL P., GAUTHIER-ROY B. et ABOUAF-MARGUIN L., J. Chem. Phys. 82, 1056 (1985) ;
- BOISSEL P., Thèse, Orsay, Paris (1985).

- BONAMY L. et HOANG N.M., J. Chem. Phys. 67, 4423 (1977).
BONDIBEY V.E. et BRUS L.E., J. Chem. Phys. 63, 786 (1975) ; ib. 63, 794 (1975).
BONDIBEY V.E., J. Chem. Phys. 65, 5138 (1976).
BOPP P., McLAUGHLIN D.R. et WOLFSBERG M., Z. Naturforsch. 37a, 398 (1982).
BUCKINGHAM A.D., Ad. Chem. Phys. 12, 107 (1967).
BURKERT U., Tetrahedron 33, 2237 (1977).
-

- CALIFANO S., "Dinamica dei Reticoli e Forze Intermolecolari", Acad. New York (1975).
CHAKRAVARTY S., Phys. Rev. Lett. 49, 681 (1982).
CHAKROUN H., Communication privée.
CHARLES S.W. et LEE K.O., Trans. Farad. Soc. 60, 2081 (1964) ; 61, 614 (1965).
CHAUSOV G.P., MANZHELII V.G. et FREIMAN Yu. A., Sov. Phys. Sol. State 13, 1248 (1971).
CIPRIANI J. et SILVI B., Mol. Phys. 45, 259 (1982).
COOLEY J.W., Math. Computations 15, 363 (1961).
CUGLEY J.A. et PULLIN A.D.E., Chem. Phys. Lett. 17, 406 (1972) ; Spectrochim.
Acta.Part. A29, 1665 (1973).
-

- DAOUDI A. et POUCHAN C., J. Mol. Struct. 92, 31 (1983).
DAVIES J.B. et HALLAM H.E., Trans. Farad. Soc. 67, 3176 (1971) ; J.C.S. Trans.
Farad. II 68, 509 (1972).
DAVIES R.W., TIPPING R.H. et CLOUGH S.A., Phys. Rev. A26, 3378 (1982).
DELGADO V., BRETON J. et GIRARDET C., J. Chem. Phys. (1987) sous presse.
DEVONSHIRE A.F., Proc. Roy. Soc. A153, 601 (1936).
DIESTLER D.J., J. Chem. Phys. 60, 2692 (1974) ; Mol. Phys. 32, 1091 (1976) ;
Chem. Phys. Lett. 39, 39 (1976) ; DIESTLER D.J., KNAPP E.W. et LADOUCEUR H.D.,
J. Chem. Phys. 68, 4056 (1978).

- DIESTLER D.J. et LADOUCEUR H.D., Chem. Phys. Lett. 70, 287 (1980).
DUBOST H. et ABOUAF-MARGUIN L., Chem. Phys. Lett. 17, 269 (1972) ; Phys. Rev. Lett. 29, 145 (1972).
DUBOST H., Thèse, Paris (1975).
DUBOST H. et CHARNEAU R., Chem. Phys., 12, 407 (1976).
DUBS M., Chem. Phys. 33, 337 (1978).
-

- FIGARI G., MUSSO G.F. et MAGNASCO V., Mol. Phys. 50, 1173 (1983).
FIGEYS H.P., BERCKMANS D. et GEERLINGS P., J. Chem. Soc. Farad. Trans. 77, 2091 (1981).
FITZWATER S. et BARTELL L.S., J. Am. Chem. Soc. 98, 5107 (1976).
FLINN P.A. et MARADUDIN A.A., Ann. Phys. 18, 81 (1962).
FLYGARE W.H., J. Chem. Phys. 39, 2263 (1963).
FONDERE F., Thèse de Doctorat, Paris (1981).
FÖRSTER T., Ann. Physik 2, 55 (1948).
FREED K.F. et METIU H., Chem. Phys. Lett. 48, 262 (1977) ; FREED K.F., YEAGER D.L. et METIU H., Chem. Phys. Lett. 49, 19 (1977).
FRIEDMANN H. et KIMEL S., J. Chem. Phys. 43, 3925 (1965) ; ib. 47, 3589 (1967).
FRASER G.T., NELSON D.D., CHARO Jr. A. and KLEMPERER W., J. Chem. Phys. 82, 2535 (1985) ; FRASER G.T., SUENRAM R.D. and LOVAS F.J., 86, 3107 (1987).
-

- GARZÓN I.L. et BLAISTEN-BAROJAS E., J. Chem. Phys. 83, 4311 (1985).
GAUTHIER-ROY B., Thèse, Orsay, Paris (1980).
GAUTHIER-ROY B., ALAMICHEL C., LECUYER A. et ABOUAF-MARGUIN L., J. Mol. Spectry. 88, 72 (1981).
GAUTHIER-ROY B., BOISSEL P., ABOUAF-MARGUIN L., POURCIN J. et VERLAQUE P., J. Mol. Spectry. 115, 147 (1986).
GEHLEN P.C., BEELER J.R. et JAFFEE R.I., "Interatomic Potentials and Simulation of Lattice Defects", Plenum, New York (1972).

- GERBER R.B. et BERKOWITZ M., Phys. Rev. Lett. 39, 1000 (1977).
- GIRARDET C., MAILLARD D., SCHRIVER A. et PERCHARD J.P., J. Chem. Phys. 70, 1511 (1979).
- GIRARDET C. et MAILLARD D., in Matrix Isolation Spectroscopy, Reidel, Dordrecht (1981).
- GIRARDET C. et MAILLARD D., J. Chem. Phys. 77, 5923 (1982) ; ib. 77, 5941 (1982).
- GIRARDET C., ABOUAF-MARGUIN L., GAUTHIER-ROY B. et MAILLARD D., Chem. Phys. 89, 415 (1984) ; ib. 89, 431 (1984).
- GIRARDET C. et LAKHLIFI A. article en préparation (1987).
- GRADSHTEYN I.S. et RYZHIK I.M., "Table of Integrals, Series, and Products", page 950, Academic Press, New York (1980).
-

- HALLAM H.E., "Vibrational Spectroscopy of Trapped Species", Wiley, London (1973).
- HALLAM H.E., "The Hydrogen Bond", Eds P.SCHUSTER, North Holland, Amsterdam (1976).
- HEMERT VAN M.C. et BLOM C.E., Mol. Phys. 43, 229 (1981).
- HERZBERG G., "Molecular Spectra and Molecular Structure" II. D. Van Nostrand Company (1945).
- HIOE F.T. et MONTROLL E.W., J. Math. Phys. 16, 1945 (1975) ; HIO F.T., J. Chem. Phys. 69, 204 (1978).
- HIRSCHFELDER J.O., CURTIS C.F. et BIRD R.B., "Molecular Theory of Gases and Liquids", Wiley, New York (1964).
-

- JONES L.H. et SWANSON B.I., J. Chem. Phys. 76, 1634 (1982) ; ib. 77, 6338 (1982).
- JORTNER J., Mol. Phys. 32, 379 (1976).
-

- KARL G., NICKEL B., POLL J.D. et WOLNIEWICZ L., Phys. Rev. Lett. 34, 1302 (1975).
KATZ B., RON A. et SCHNEPP O., J. Chem. Phys. 46, 1926 (1967) ; ib. 47, 5303 (1967).
KIELICH S. et ZAWODNY R., Chem. Phys. Lett. 12, 20 (1971).
KITAIGORODSKY A.I., "Molecular Crystals and Molecules", Academic Press,
New York (1973).
KLEIN M.L. et VENABLES J.A., "Rare Gas Solids" I and II, Academic, London (1977).
KONO H. et LIN S.H., J. Chem. Phys. 78, 2607 (1983) ; ib. 79, 2748 (1983).
KORZENIE J. et METIU H., J. Chem. Phys. 70, 5174 (1979).
KUBO R., J. Phys. Soc. Japan 17, 1100 (1962).
-

- LADOUCEUR H.D. et DIESTLER D.J., J. Chem. Phys. 70, 2620 (1979).
LEE K.O., Can. J. Phys. 49, 2018 (1971).
LEGAY F., "Chemical and Biochemical Applications of Lasers" II, chap. 2,
Academic, New York (1977).
LEROI G.E., EWING G.E. et PIMENTEL G.C., J. Chem. Phys. 40, 2298 (1964).
LIN S.H., J. Chem. Phys. 61, 3810 (1974) ; ib. 65, 1053 (1976).
-

- MAESSEN B., BOPP P., McLAUGHLIN D.R. et WOLFSBERG M., Z. Naturforsch. 39a, 1005 (1984).
MAITLAND G., RIGBY M., SMITH E.B. et WAKEHAM W.A., "Intermolecular Forces",
Clarendon Press, Oxford (1981).
MANNHEIM P.D. et COHEN S.S., Phys. Rev. B 4, 3748 (1971).
MANNHEIM P.D., J. Chem. Phys. 56, 1006 (1972) ; Phys. Rev. B 5, 745 (1972).
MANZ J., J. Am. Chem. Soc. 102, 1801 (1980).
MANZ J. et MIRSKY K., Chem. Phys. 46, 457 (1980).
MARADUDIN A.A., "Astrophysics and the Many-Body Problem", Benjamin, New York (1963) ;
Repts. Prog. Phys. 28, 331 (1965) ; Sol. State Phys. 18, 273 (1966) ;
ib. 19, 1 (1966).

MAURICIO F., VELASCO S., GIRARDET C. et GALATRY L., J. Chem. Phys. 76, 1624 (1982).

MESSIAH A., "Mécanique Quantique" I, page 180, Dunod, Paris (1965).

MEYER H., BUCK U., SCHINKE R. et DIERCKSEN G.H.F., J. Chem. Phys. 84, 4976 (1986).

NITZAN A. et JORTNER J., Mol. Phys. 25, 713 (1973).

PULLMAN B., "Intermolecular Interactions : from Diatomics in Biopolymers",
Wiley, New York (1978).

REDINGTON R.L. et HAMILL D., J. Chem. Phys. 80, 2446 (1984).

ROBERT D. et GALATRY L., J. Chem. Phys. 64, 2721 (1976).

ROSE M.E., "Elementary Theory of Angular Momentum", Wiley, New York (1967).

SAUER P., Zeitschrift für Physik 194, 360 (1966).

SCHNEPP O. et RON A., Disc. Farad. Soc. 48, 26 (1969).

SEITI K., Thèse, Paris VI (1983).

SHELBY R.M., HARRIS C.B. et CORNELIUS P.A., J. Chem. Phys. 70, 34 (1979).

SHIN H.K., J. Chem. Phys. 75, 3821 (1981).

SHUGARD M., TULLY J.C. et NITZAN A., J. Chem. Phys. 69, 336 (1978).

SUN H.Y. et RICE S.A., J. Chem. Phys. 42, 3826 (1968).

SWALEN J.D. et IBERS J.A., J. Chem. Phys. 36, 1914 (1962).

TINTI D.S. et ROBINSON G.W., J. Chem. Phys. 49, 3229 (1968).

TURNER P.J. et DAVID C.W., J. Chem. Phys. 74, 512 (1981).

WERTZ D.H., ALLINGER N.L., Tetrahedron 30, 1574 (1974).

WIESENFELD J.M. et MOORE C.B., J. Chem. Phys. 70, 930 (1979).

WIESENFELD J.M., Thèse Ph. D, Berkeley (1977).

WILLIAMS, J. Chem. Phys. 43, 4424 (1965).

YOUNG L., Thèse Ph. D, Berkeley (1981).

YOUNG L. et MOORE C.B., J. Chem. Phys. 76, 5869 (1982).

ZUBAREV D.N., Sov. Phys. Usp. 3, 320 (1960).

ZUMOFEN G., J. Chem. Phys. 69, 4264 (1978) ; Chem. Phys. Lett. 72, 63 (1980).

ZWANZIG R., J. Chem. Phys. 33, 1338 (1960).