1992 /D3

GRENOBLE 1

SERVICE NATIONAL DES CHAMPS INTENSES

BIBLIOTHÈQUE
GROUPE DE LABORATOIRES
DU
CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
DE GRENOBLE

THESE

de
Doctorat d'Etat
ès Sciences Physiques
présentée à

L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER

par

Patrick DUPRE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA MOLECULE D'ACETYLENE (C_2H_2) : COUPLAGES INTRA-MOLECULAIRES SOUS CHAMP MAGNETIQUE INTENSE

Soutenue le 29 juin 1992 devant le jury d'examen composé de :

M	G. AUBERT	Président
M.		
	J. DEROUARD	
	R. JOST	
	M. LOMBARDI	Directeur
	A. TRAMER	Rapporteur
	J. VIGUE	Rapporteur
	M. HERMAN	Invité

En face d'un outil, d'une œuvre d'Art
ou d'une théorie scientifique, on est
chaque fois en face de signes et de
matériaux qui n'ont de sens que si, les
traversant, on tend, au-delà d'eux,
vers quelque chose qu'ils ne sont pas.

J.P. Vernant

Page précédente: Huile et Tempera sur toile par Antony Taulé: Couplage Intra-moléculaire, (1992) 65x92.

REMERCIEMENTS

Je souhaite, en tout premier lieu, remercier très chaleureusement, l'ensemble des personnels du Service National des Champs Intenses, que se soit à un rang de Directeur, ou dans la tâche la plus humble : ce travail est aussi un peu le leur. L'ensemble des équipes techniques y a joué un rôle irremplaçable. Je leur exprime d'autant plus ma reconnaissance que j'ai parfois pu les heurter au cours d'un trop long temps où rien ne me semblait aller assez prestement.

Je dois associer à ces remerciements le laboratoire de Spectrométrie Physique dans son ensemble, puisque j'y ai trouvé, durant notamment la phase initiale de cette thèse, des compétences laser primordiales. Je pense, là, tout naturellement à J.C. Vial et à F. Madéore auxquels je souhaite associés l'atelier de mécanique par le biais de son incontournable responsable A. Cividino. Mais, je ne saurais oublier le savoir faire apporté par de nombreuses autres personnes.

J'ai tenu, au cours de ce document, à citer les apports d'un certain nombre de personnes extérieures au laboratoire et je désire les en remercier ici collectivement.

Je voudrais aussi associer à ce travail le rôle essentiel du Centre Inter-universitaire de Calcul de Grenoble, qui par la disponibilité et les qualités de son personnel a su m'aider à résoudre maintes problèmes de logiciel, graphique et autres.

J'ai aussi eu l'occasion de solliciter les services de J.P. Roux et de son équipe des Services Techniques Centraux, et je souhaite qu'ils trouvent ici, l'expression de ma gratitude.

Ce document est aussi le fruit d'une collaboration avec le «Department of Chemistry» du MIT à Cambridge (MA, USA) et je tiens vivement à exprimer à Bob Field ma profonde reconnaissance pour l'accueil qu'il a su m'offrir au sein de son équipe et d'une Université prestigieuse.

Parmi les personnes qui ont, plus que toutes autres, guidé, supporté et dirigé ce travail, se trouve Maurice Lombardi. Je lui suis redevable de beaucoup, mais surtout de son sens de la Physique que je n'ai, hélas, peut être pas toujours su faire mien.

Je ne puis oublier R. Jost que j'ai côtoyé durant ces années et dont les qualités d'enseignant et d'analyse m'ont profondément marqué.

G. Aubert, autrefois comme Directeur du laboratoire, a permis d'initier ses recherches, aujourd'hui, il me fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de cette thèse. Je lui en suis grandement reconnaissant.

Je voudrais dire à A. Tramer et J. Vigué combien je les remercie d'avoir bien voulu, non seulement être membres de ce jury de thèse, mais aussi d'en avoir été les rapporteurs.

Enfin, ma reconnaissance va à J. Derouard pour avoir accepté de siéger en qualité de membre de ce jury, et à M. Herman pour avoir accepté l'invitation qui lui avait été faite de participer au jugement de ce travail.

Table des matières

1 Présentation 1

1.1 Les attraits de la molécule 1

1.2 La molécule d'acétylène au cours du temps 2

1.3 Dynamique moléculaire 5

1.3.1 Théorie RRKM 5

1.3.2 Couplages inter-électroniques 6

1.3.3 Comportement régulier, comportement irrégulier 7

1.4 Quelques caractéristiques de la molécule C_2H_2 9

1.4.1 Généralités 9

1.4.2 Les modes d'overtones 9

1.4.3 Le vinylidène 10

1.4.4 La limite de dissociation de C_2H_2 11

1.4.5 L'acétylène et la chimie 11

1.4.6 L'acétylène en astrophysique 12

1.5 A propos de la présente étude 13

2 Modèle moléculaire 17

2.1 Moments cinétiques 17

2.2 Hamiltonien moléculaire général 18

2.3 Approximations de l'hamiltonien moléculaire $\mathbb{H}_0$ 20

2.3.1 Séparation des parties électronique et rotation-vibration 21

2.3.1.1 Méthodes d'approximations 22

2.3.1.2 Rotation moléculaire 24

2.3.2 Equation de Schrödinger de rotation-vibration 26

2.3.3 Energie de vibration 27

2.3.4 Energie de rotation 27

2.4 Symétries, groupes et fonctions d'onde 29
2.4.1 Les groupes d'invariance 29
2.4.2 Classification des fonctions d'onde dans l'échange des spins 32
2.4.2.1 Symétrie de la fonction d'onde totale 32
2.4.2.2 Symétrie des fonctions d'onde rovibroniques 34
2.4.3 Groupe de symétrie moléculaire 35
2.4.4 Classification des fonctions d'onde (moléculaires) dans le groupe de symétrie moléculaire 36
2.4.4.1 Symétrie des fonctions d'onde internes 36
2.4.4.2 Symétrie des fonctions d'onde rovibroniques 36
2.4.5 Classification des fonctions d'onde rotationnelle et vibrationnelle dans les géométries planaires 38
2.4.5.1 Classification des fonctions d'onde vibrationnelles 38
2.4.5.2 Classification des fonctions d'onde rotationnelles 40
2.4.6 Classification des fonctions d'onde rotationnelle et vibrationnelle dans le cas d'une géométrie linéaire 42
2.4.6.1 Oscillateur harmonique bi-dimensionnel 42
2.4.6.2 Symétrie des fonctions d'onde 44
2.4.7 Classification des fonctions d'onde électroniques 47
2.5 Transitions optiques et règles de sélection 50
2.5.1 Règles portant sur la parité et sur le moment cinétique total 50
2.5.2 Règles portant sur les moments cinétiques $\vec{I}$ et $\vec{S}$ 52
2.5.3 Règles de sélections électroniques et vibrationnelles 53
2.5.4 Règles de transitions rotationnelles 54
2.5.5 Le phénomène d'«axis switching» 55
2.5.6 Intensité des transitions 55
2.6 Etude des termes perturbatifs 57
2.6.1 Effet d'un champ magnétique externe et bases d'états 58
2.6.2 Pré-étude du terme $\mathbb{H}_1$ 59
2.6.2.1 Notion d'hamiltonien effectif 59
2.6.2.2 Décomposition du terme $\mathbb{H}_1$ 59
2.6.2.3 Ordres de grandeurs 61
2.6.3 Changement de référentiel 62
2.6.4 Termes hamiltoniens de $\mathbb{H}_1$ 62
2.6.4.1 Hamiltonien spin-orbite 63

2.6.4.2 Hamiltonien orbite-rotation 69
2.6.4.3 Couplages spin-orbite–orbite-rotation 70
2.6.4.4 Couplage d'ordre supérieur 74
2.6.5 Magnétisme orbital 74
2.6.6 Contribution du terme $\mathbb{H}_2$ 76
2.6.6.1 Etude en champ magnétique faible 76
2.6.6.2 Etude en champ magnétique intense 77
2.6.7 Termes hyperfins 78
2.6.7.1 Choix de la base 79
2.6.7.2 Couplage hyperfin dipolaire spin-nucléaire–spin-électronique . . 79
2.6.7.3 Couplage de contact de Fermi 83
2.6.7.4 Energies de l'hamiltonien hyperfin 85
2.6.8 Conclusions 86

3 Anticroisements, Battements quantiques **89**
3.1 Système à deux niveaux (singulet, triplet) 89
3.1.1 Energies propres 90
3.1.2 Fonctions d'onde propres 93
3.1.3 Battements quantiques 95
3.1.4 Signal de fluorescence 99
3.1.4.1 Expression 99
3.1.4.2 Simulation 101
3.2 Système à trois niveaux 103
3.2.1 Approximations d'un système à trois niveaux 103
3.2.1.1 Energies propres 103
3.2.1.2 Fonctions d'onde propres 109
3.2.1.3 Signal de fluorescence 111
3.2.2 Autre système à trois niveaux 117
3.3 Systèmes à plus de trois niveaux 119

4 Le dispositif expérimental **121**
4.1 Présentation générale 121
4.2 L'aimant 121
4.2.1 La conception BITTER 123
4.2.2 Un aimant homogénéisé 123

4.2.3 L'alimentation électrique et la stabilité du champ 124
4.2.4 Maintenance, vieillissement 125
4.3 Le laser 125
4.3.1 Le laser de pompe 126
4.3.2 Le laser à colorant 126
4.3.2.1 Choix de la configuration 127
4.3.2.2 L'oscillateur 127
4.3.2.3 La chaîne amplificatrice 129
4.3.2.4 Caractéristiques globales 131
4.3.2.5 Le doublage de fréquence 131
4.3.2.6 Etalonnage 131
4.4 Les cellules d'acétylène 132
4.5 Contrôle, commande, acquisition 134
4.5.1 Principe de fonctionnement 134
4.5.2 La synchronisation du laser 134
4.5.3 Les tubes Photomultiplicateurs 137
4.5.4 Acquisition des signaux 140
4.5.4.1 Acquisition des spectres d'anticroisements 140
4.5.4.2 Acquisition de la fluorescence résolue temporellement 141
4.6 Le montage MIT 141
4.7 La production d'acétylène deutérée 142

5 Etude expérimentale des couplages 143
5.1 Spectroscopie de l'acétylène 144
5.1.1 Généralités 144
5.1.2 Spectroscopie en présence de couplages 147
5.2 Spectroscopie d'anticroisements 149
5.2.1 Présentation 149
5.2.2 Conditions d'analyse 152
5.2.3 Analyse visuelle 154
5.2.4 Analyse par dénombrement 154
5.2.5 Comparaison des densités d'états calculées et observées 169
5.2.5.1 Calculs de densités d'états 172
5.2.5.2 Discussion 172

5.2.6 Analyse des largeurs des anticroisements de l'état 0^0 $K_s = N_s = 0$ ($I_s = 0$) 176
5.2.6.1 Analyse des demi-largeurs 178
5.2.6.2 Analyse des amplitudes 178
5.2.7 Comportement de l'état 0^0 ($K_s = N_s = 1, I_s = 0$) à faible champ magnétique 181
5.3 Spectroscopie par battements quantiques 184
5.3.1 Les limites de la méthode 185
5.3.2 Quelques exemples de battements quantiques 186
5.3.3 Analyse d'anticroisements par battements quantiques 190
5.3.4 Battements quantiques sur l'état 0^0 ($K_s = N_s = I_s = 0$) 200
5.3.4.1 Présentation de l'étude 200
5.3.4.2 Analyse des résultats 203
5.3.4.3 Conclusion 210
5.3.5 Battements quantiques sur l'état 0^0 ($K_s = N_s = 1$, $I_s = 0$) 211
5.3.5.1 Présentation de l'étude 211
5.3.5.2 Analyse des résultats 211
5.3.5.3 Conclusion 215
5.3.6 Battements quantiques sur l'état 3^1 ($K_s = N_s = I_s = 0$) 215
5.3.6.1 Présentation de l'étude 215
5.3.6.2 Analyse des anticroisements 218
5.3.6.3 Durées de vie et effets de pression 219
5.3.6.4 Conclusion 222
5.3.7 Battements quantiques sur l'état 3^2 ($K_s = N_s = I_s = 0$) 222
5.3.7.1 Présentation de l'étude 222
5.3.7.2 Analyse des résultats 223
5.3.7.3 Conclusion 226
5.3.8 Battements quantiques sur l'état 3^3 ($K_s = N_s = I_s = 0$) 226
5.3.8.1 Présentation de l'étude 226
5.3.8.2 Présentation des résultats 226
5.3.8.3 Conclusion 232
5.4 Résonances radio fréquences magnéto-optiques 232
5.5 Quelques considérations sur l'isotopomère deutéré 233
5.6 Discussion 233
5.6.1 Présentation 236

5.6.2 Rôles respectifs des couplages $S_0 \leftrightarrow T$ et $T_1 \leftrightarrow T_2$ . . . 237
5.6.3 Modification des règles de sélection . . . 240
5.6.4 Intensité et évolution des différents couplages . . . 240

6 Etude statistique des anticroisements par TF **243**
6.1 Distribution statistique de plus proches voisins . . . 243
6.1.1 Présentation . . . 243
6.1.2 Lois statistiques . . . 244
6.1.2.1 Loi de Poison . . . 244
6.1.2.2 Loi de Wigner . . . 244
6.2 Etude analytique de la TF des spectres . . . 245
6.2.1 Spectre d'anticroisements et transformée de Fourier . . . 245
6.2.2 Valeur moyenne, écart quadratique moyen . . . 247
6.2.3 Discussion . . . 249
6.3 Analyse des spectres expérimentaux . . . 251
6.3.1 Quelques exemples de transformées de Fourier . . . 251
6.3.2 Densité de probabilité des demi-largeurs des anticroisements . . . 256
6.3.2.1 Analyse qualitative . . . 256
6.3.2.2 Analyse quantitative . . . 258
6.3.3 Détermination des caractéristiques des spectres d'anticroisements . . . 259
6.3.3.1 Simulation . . . 259
6.3.3.2 Ajustage de paramètres . . . 261
6.3.3.3 Pondération . . . 264
6.3.3.4 Grandeurs déduites . . . 264
6.3.3.5 Discussion . . . 268
6.3.3.6 Intercorrélation des spectres d'anticroisements . . . 276
6.4 Grandeurs physiques déduites . . . 277
6.4.1 Nombre moyen d'anticroisements, facteur de couplage moyen . . . 279
6.4.2 Grandeurs déduites . . . 283
6.4.2.1 Produit $\rho_{vib} \cdot \langle V \rangle$ . . . 283
6.4.2.2 Densité d'états vibrationnels triplets couplés ρ_{vib} . . . 287
6.4.2.3 Couplage moyen $\langle V \rangle$ . . . 287
6.5 Conclusion . . . 287

7 Interprétations physiques **291**

7.1 Limite de dissociation de l'état S_0 292
7.2 Barrière d'isomérisation triplet 295
7.2.1 Effets de la barrière d'isomérisation sur les couplages $S_1 \leftrightarrow T$ 295
7.2.2 Effets de la barrière d'isomérisation sur les couplages $S_0 \leftrightarrow T$ 298
7.3 Croisements de surfaces de potentiel 298
7.4 Conclusions 300

8 Conclusion générale **301**
8.1 Bilan 301
8.2 Perspectives 302

A Références bibliographiques **305**

B Tables de symétrie **319**

Chapitre 1

Présentation

Avant de pénétrer au cœur du sujet développé au cours de cette thèse : la spectroscopie d'anticroisements de niveaux dans la molécule d'acétylène (éléments de couplage intra-moléculaire), nous consacrerons une partie du présent chapitre à la présentation d'un bref historique des travaux portant sur la molécule. Puis, viendra une description élémentaire des fondements de la dynamique moléculaire, et enfin il sera proposé un bref sommaire d'introduction à la lecture de la présente thèse. Ces notes d'introduction seront aussi mises à profit pour présenter quelques uns des domaines connexes à la spectroscopie d'anticroisements de niveaux dans lesquels la molécule a fait l'objet de fructueuses études. Nous espérons ainsi permettre une prise de contact douce avec un objet d'étude qui nous amènera vers des développements beaucoup plus abscons.

1.1 Les attraits de la molécule

Je crois que, parmi les raisons devant être évoquées en écho au foisonnement de travaux ayant pour thème la molécule d'acétylène, il en est essentiellement deux, l'une d'ordre expérimental : la facilité d'obtention et de manipulation de la molécule, et l'autre, d'ordre théorique : la modélisation enviable d'une petite molécule polyatomique. Pour ce qui concerne ce dernier point nous verrons, en cours d'exposé, que, si, par sa faible taille, la molécule a fait espérer des modèles de calculs pertinents, les comportements présentement observés doivent largement modérer ces espoirs et la possibilité d'en déduire des lois de caractère un peu universel (même au sens moléculaire du terme). La présence «naturelle» d'acétylène, non seulement dans l'atmosphère terrestre, mais aussi dans l'atmosphère d'autres planètes du système solaire et même dans l'espace interstellaire, a, sans doute, renforcé l'intérêt porté à cette molécule s'il est bien vrai que la compréhension des processus de synthèse des molécules organiques est essentiel dans les stratégies d'obtention de la vie au sein de notre univers.

1.2 La molécule d'acétylène au cours du temps

La découverte de l'acétylène par Davy date de 1836, mais c'est seulement en 1860 que Marcellin Berthelot, parce qu'il fut capable de la préparer, l'étudia et lui donna son nom (Encyclopédia Universalis) auquel d'ailleurs on devrait lui préférer celui d'*éthyne*. L'acétylène connu alors rapidement un grand succès notamment par son emploi d'abord comme gaz d'éclairage puis, dans la réalisation de matériaux à base de polymères.

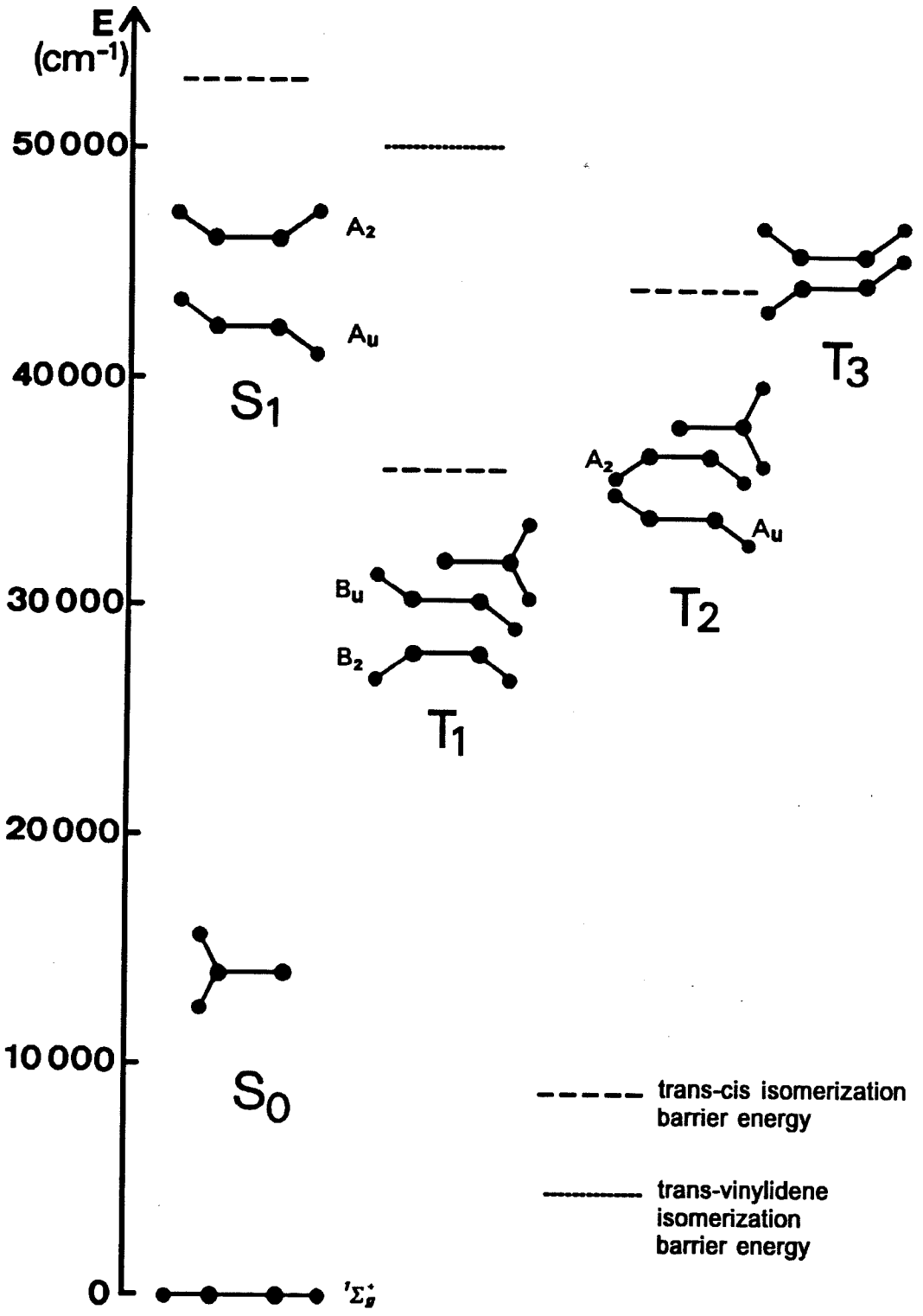
Les débuts des études spectroscopiques de la molécule d'acétylène, dans ces états excités (2100 à 2400 Å), remontent, grossièrement, aux débuts des années 1930 grâce au développement des techniques d'absorption ultra-violettes (Kistiakowsky, 1931 ; Herzberg, 1931 ; Göpfert, 1935 ; Woo *et al.*, 1938) et d'absorption infra-rouge (Mecke, 1936 ; Mecke and Ziegler, 1936 ; Funke and Herzberg, 1936 ; Wu and Kiang, 1939). Ces travaux permirent déjà d'identifier quelques bandes vibrationnelles dans l'état fondamental comme dans l'état excité. Ces résultats faisaient, en fait, suite à des travaux effectués à faible résolution portant sur les spectres infra-rouges (Levin and Meyer, 1928) qui avaient révélé que le comportement rotationnel de cette molécule à quatre atomes était identique à celui d'une molécule diatomique : ceci conduisit à fixer une géométrie linéaire à la molécule dans son état fondamental. En 1936, fut mis en évidence, pour la première fois dans une molécule polyatomique, un dédoublement vibrationnel dû à des interactions *vibration-rotation* dans l'état fondamental (modes dégénérés) : dédoublement en ℓ (ℓ-doubling, Funke and Herzberg, 1936).

Les analyses plus détaillées des structures rotationnelles dans le premier état excité de l'acétylène C_2H_2 et de l'isotopomère C_2D_2 s'effectuent, elles, au cours des années 1950 avec les travaux de King, Ingold et Innes (King and Ingold, 1952 ; Ingold and King, 1953 ; Innes, 1954). Le résultat marquant de ces travaux est, sans nul doute, la découverte qu'une molécule, linéaire dans son état fondamental, pouvait posséder une géométrie planaire dans certains de ses états excités (forme de zigzag). Une assez longue progression du mode vibrationnel ν_3 (pliage symétrique $\widehat{CCH}$) était aussi observée dans l'état électronique excité $\tilde{A}$ (voir figure 1.1). Puis, plusieurs autres transitions électroniques étaient identifiées notamment par Wilkinson (1958), elles étaient dues aux états électroniques plus élevés $\tilde{B}$ et $\tilde{C}$.

Les premiers travaux théoriques sur machine numérique semblent être à porter à l'actif de Howard et King (Howard and King, 1959) qui prédirent les configurations électroniques (planaires et linéaires) singulets de la molécule dans ces états de plus basse énergie avec une prédiction tout à fait correcte de l'état $\tilde{A}$.

En 1963, fut mis en évidence pour la première fois dans une molécule tétra-atomique linéaire un effet «Renner-Teller» (Herzberg, 1963) résultant de l'interaction des moments cinétiques électroniques et vibrationnels.

En 1965, Hougen et Watson (Hougen and Watson, 1965) expliquèrent pourquoi sont observées de nombreuses transitions de sous-bandes rotationnelles qui sont normalement interdites, par le phénomène de rotation des axes d'inertie («axis switching»). Celui-ci possède son origine



Les états électroniques sont positionnés d'après une compilation des travaux de, Wetmore and Schaefer III (1978), Demoulin (1975), Lischka and Karpfen (1986) et Peric *et al.* (1984).

FIG. 1.1 - DIAGRAMME D'ÉNERGIE DE LA MOLÉCULE D'ACÉTYLÈNE

dans le changement de géométrie de la molécule, lors de transitions électroniques, qui provoque un déplacement des axes principaux d'inertie de la molécule brisant, ainsi, des règles de transitions en K.

La spectroscopie de l'état fondamental a été marquée par la série de résultats obtenue dans le domaine infra-rouge en 1972 (Pliva, 1972 ; Palmer *et al.*, 1972), puis, par les résultats obtenus en spectroscopie Raman (acétylène et isotopomères) grâce à l'utilisation d'un laser à argon ionisé (Kostik and Welsh, 1980) ainsi que l'exploration de la région à $1\,\mu$m par spectroscopie laser intracavité (Sinitra, 1980).

La description fine des états électroniques excités résulte des travaux d'acquisition et d'analyse initiés par M. Herman et ses collaborateurs (décennies 1980), ils font référence par la précision des constantes moléculaires qui en ont été déduites (spectroscopie d'absorption à haute résolution dans le domaine ultra-violet proche).

Parallèlement, et dès le milieu de années 1970, se sont développés des modèles théoriques d'une nouvelle génération (Kammer, 1970 ; Demoulin and Jungen, 1974 ; Demoulin, 1975 ; Wetmore and Schaefer III, 1978) grâce aux progrès des ordinateurs. Le grand intérêt de ces travaux, et de ceux qui suivront, est de «positionner» les états électroniques triplets qui étaient inobservés en spectroscopie classique. Ils ont débouchés sur la prédiction d'un isomère radicalaire quasi stable : le vinylidène. Les résultats issus des calculs portant sur les états triplets ont pu être comparés à des résultats expérimentaux issus de la spectroscopie d'impact électronique (Wilden *et al.*, 1977 ; Flicher *et al.*, 1978). Cependant, la résolution obtenue par ce type de spectroscopie n'a permis qu'une confrontation assez peu sévère avec les résultats théoriques.

Par la suite, l'emploi de lasers (fluorescence induite par laser) a permis de mettre en évidence (dans l'état électronique $\tilde{A}$) certaines irrégularitées dans les spectres notamment au voisinage de la sous-bande $3_0^1\ K_0^1$ et de soupçonner l'existence d'une perturbation de type «résonance de Fermi» (Scherer *et al.*, 1986). La combinaison d'un laser et d'un jet supersonique a, par la suite, permis à Ochi et Tsuchiya (Ochi and Tsuchiya, 1987 ; Ochi and Tsuchiya, 1991) de confirmer ce comportement (plusieurs transitions sont observées alors qu'une seule est attendue). Parmi les expériences pionnières nous remarquerons les travaux effectués par le groupe de R.W. Field au MIT depuis le début des années 1980, qui a utilisé la méthode déjà (Emission Stimulée par Pompage laser : double résonance optique) pour sonder l'état électronique fondamental. Ces travaux ont mis en évidence, une zone d'énergie inférieure, à $10000\,\mathrm{cm}^{-1}$, pour laquelle, la distribution des niveaux est régulière et une zone d'énergie supérieure à $27000\,\mathrm{cm}^{-1}$ où le comportement est irrégulier ou aussi qualifiée de «chaotique» (Sundberg *et al.*, 1985 ; Abramson *et al.*, 1985 ; Pique *et al.*, 1987).

Pour ce qui concerne les spectroscopies moins classiques, nous rapporterons l'observation de battements quantiques sur de nombreuses transitions rotationnelles de la sous-bande $3_0^1\ K_0^1$ (Thèse de PhD de E. Abramson et de P. Green ; Ochi and Tsuchiya, 1991). Ces observations ont rapidement montré que des états possédant un caractère triplet étaient impliqués dans ces transitions. Ce sont d'ailleurs ces considérations qui sont à l'origine de ce travail dont une partie

a fait l'objet d'une collaboration avec Peter Green étudiant doctorant de R.W. Field (MIT).

Parmi les travaux expérimentaux les plus récents nous en citerons de trois types :

1. L'équipe de Léo Meerts a obtenu des spectres à très haute résolution ($\sim 20\,\mathrm{MHz}$) grâce à l'emploi d'un jet supersonique et d'un laser à colorant continu doublé intracavité (Drabbels *et al.*, 1991). Ces spectres ont permis de mettre en évidence la structure multiple de raie rotationnelle dont le comportement ne présentait pas d'irrégularité jusqu'à lors. Nous noterons aussi que ces auteurs ont pu mettre en évidence un effet de déplacement des transitions sous faible champ magnétique.

2. L'avènement des spectromètres à transformée de Fourier à haute résolution ont permis de caractériser, avec une très grande précision ($\sim 3\,\mathrm{MHz}$), les constantes de l'état fondamental (Kabbadj *et al.*, 1991 ; Hillman *et al.*, 1991 ; Herman *et al.*, 1991a ; Herman *et al.*, 1991b ; Huet *et al.*, 1991).

3. L'utilisation de la technique d'absorption laser intracavité a aussi permis une toute première étude de l'état fondamental au voisinage de $13500\,\mathrm{cm}^{-1}$ (Campargue *et al.*, 1992).

Ce rapide survol des travaux portant sur la molécule d'acétylène permettent de mesurer l'intérêt encore très vif qu'elle suscite. Nous pourrons prendre, comme autre exemple, la session spéciale consacrée à l'acétylène lors du «45^{th} Symposium on Molecular Spectroscopy» tenu en 1990 à Colombus (OHIO) ou bien même, les publications toujours très nombreuses que cette molécule suscite. Les travaux les plus novateurs portent, peut-être, sur la molécule associée à des atomes (voir des molécules) neutres (complexes de Van der Waals).

Pour clore cette revue du développement historique de la spectroscopie de l'acétylène nous citerons dans le domaine de la physique du solide appliquée, la découverte récente et prometteuse consistant à élaborer des films de diamant à partir d'acétylène, en jet de plasma micro-onde (Mitsuda *et al.*, 1990), en flamme (Yalamanchi and Harshavardlan, 1990 ; Matsui *et al.*, 1990) ou grâce à l'emploi d'un filament (Celii *et al.*, 1988).

1.3 Dynamique moléculaire

1.3.1 Théorie RRKM

Les taux de transfert énergétique intramoléculaire jouent un rôle clé dans une grande variété de problèmes de dynamique chimique : réaction unimoléculaire, activation chimique, redistribution des énergies vibrationnelles (IVR) et rotationnelles dans les produits de dissociation, décomposition multiphotonique infra-rouge, conversion interne et «intersystem-crossing», dissociation d'états excités vibrationnellement dans les complexes de Van der Waals, fluorescence de molécules excitées (électroniquement et vibrationnellement), chimie-luminescence, réactions

induites par excitation d'«overtones». La théorie de base qui traditionnellement (si ce n'est exclusivement) sous-tend les discussions portant sur les réactions unimoléculaires (on les assimilera ici aux processus de dissociation et d'isomérisation) est la théorie RRKM (Rice, Ramsperger, Kassel, Marcus) dont la formulation originale est déjà forte ancienne (Rice and Ramsperger, 1927) mais qui a fait l'objet de différentes reformulations (Marcus and Rice, 1951; Robinson and Holbrook, 1972; Noid *et al.*, 1981).

Le principal attrait de cette théorie réside dans sa simplicité conceptuelle qui ne la fait dépendre d'aucun paramètre ajustable, elle établit la loi de variation du taux de réaction unimoléculaire (k_{uni}) qui dépend des conditions de pression (par l'intermédiaire de la fréquence de collisions) et d'un intégrale (incluant une fonction de partition) de la constante de désexcitation non radiative $k(E)$: (formule 8-49 de Forst, 1973). La quantité $k(E)$ est, dans cette théorie directement reliée à la densité d'états $\rho(E)$ ($k(E) \propto 1/\rho(E)$) et ne dépend que de la valeur de l'énergie totale E, le facteur de proportionnalité étant une fonction de l'énergie de dissociation. Cette théorie suppose que la molécule, qui se trouve dans un état donné à un instant initial, par exemple, en étant excitée par un laser, explore aléatoirement tout l'espace des phases accessible avec une constante de temps très faible (10^{-12}, s), c'est une théorie statistique. On observe généralement un bon accord expérimental de l'allure des variations du paramètre k_{uni} avec l'énergie d'excitation (dans les réactions dissociatives par exemple) bien qu'il puisse exister un léger désaccord (d'un facteur 5 typiquement) quant aux valeurs exactes prédites (Crim, 1984). Cette théorie est, cependant, généralement mise en échec dans certaines conditions comme la redistribution énergétique à l'intérieur des complexes de Van der Waals (Truhlar *et al.*, 1983; Davis and Gray, 1986). Par ailleurs, elle possède une théorie qui lui est alternative (Slater, 1953; Slater, 1959) et qui suppose l'existence de constantes du mouvement «cachées» telles que les modes normaux de vibration qui limitent l'exploration de l'espace des phases (la dissociation étant le résultat d'une élongation dépassant une certaine valeur critique). L'interprétation des résultats expérimentaux n'est pas réputée pour s'accorder avec cette dernière théorie.

Nous retiendrons que la théorie RRKM est, avant tout, une théorie macroscopique de description des processus de relaxation dissociatifs.

1.3.2 Couplages inter-électroniques

Si la théorie RRKM est adaptée à la description des relaxations en présence de collisions, il existe un grand nombre de cas où les processus de relaxation sont purement *intra-moléculaires* et font appel à des couplages *inter-électronique*. Parmi ceux-ci, on distingue essentiellement les processus de *conversion interne* (relaxation entre un état électronique excité et les états vibrationnels hautement excités de l'état fondamental) et les processus d'«*intersystem-crossing*» qui font appel à un transfert d'énergie entre états de spin différents (par exemple des transferts *singulet-triplet*). Ces processus sont essentiels dans tous les mécanismes de désexcitation, en

effet, la métastabilité de certains états, constituant de véritables réservoirs énergétiques, pourrait être mieux mise à profit à travers la chimie-luminescence.

Les molécules polyatomiques sont souvent classifiées selon la valeur que prend la quantité $\rho \cdot \bar{V}$ (produit de la densité d'états vibrationnels par le couplage moyen entre les deux états électroniques) (Bixon and Jortner, 1968 ; Bixon and Jortner, 1969). Si la valeur de ce produit est faible (devant l'unité) les transferts énergétiques seront majoritairement induits par collisions, s'il est grand, ils seront essentiellement *intra-moléculaires*. Nous retiendrons toutefois que ce critère de classification des molécules est généralement mal adapté puisque, comme nous le verrons pour la molécule d'acétylène, on passe régulièrement d'une région d'énergie où la quantité $\rho \cdot \bar{V}$ est faible devant l'unité, à une région où elle prend des valeurs voisinant l'unité.

La dynamique de relaxation *intra-moléculaire* a déjà fait l'objet de nombreux travaux, cependant la possibilité d'appliquer un champ magnétique externe, de plus ajustable jusqu'à 8 tesla, sur une molécule est une opportunité précieuse pour ce genre d'étude qui est une clé de la compréhension des processus de relaxation énergétique, que ce soit des processus de redistribution vibrationnelle (Felker and Zewail, 1985) ou d'autres.

1.3.3 Comportement régulier, comportement irrégulier

Du point de vue de la mécanique classique, nous pouvons considérer que les mouvements de vibration à basse énergie sont décrits par des oscillateurs harmoniques indépendants et de fréquences incommensurables (système hamiltonien intégrable) donnant des orbites périodiques dans l'espace des phases. Si les oscillateurs sont faiblement couplés (et éventuellement en présence d'anharmonicités) le système devient non-intégrable, le théorème KAM (Kolmogorov, Arnold, Moser) permet, cependant, de prédire que la plupart des orbites demeurent quasi-périodiques (Kolmogorov, 1977 ; Hénon, 1983). A plus haute énergie, le système tend à devenir ergodique et chaotique (divergence exponentielle des trajectoires). La transition d'un système (classique) composé d'une collection d'oscillateurs harmoniques, d'un régime régulier (et on peut y assimiler la théorie de Slater) vers un régime chaotique (auquel est assimilable la théorie RRKM) est aujourd'hui assez bien comprise notamment grâce aux simulations numériques et à la dynamique des systèmes non-linéaires.

Une molécule doit bien évidemment être étudiée d'un point de vu quantique, mais les analogues quantiques d'un système chaotique classiquement ne sont pas, pour l'instant, définis de manière satisfaisante, ce qui a nécessité de recourir à des modèles semi-classiques. On pourra, tout de même, se représenter un système chaotique comme un système ayant perdu ces constantes du mouvement caractérisées par les nombres quantiques habituels, à l'exception de l'énergie totale (Percival, 1977). Les physiciens nucléaires se sont intéressés, dès le début des années 1950, aux distributions des niveaux d'énergie observés à l'intérieur des noyaux. Cela les a amenés à développer la théorie des matrices aléatoires telles que les matrices orthogonales (de type GOE: distribution gaussienne des éléments de matrice) invariantes par rotation et

par renversement du temps (Dyson, 1962). La diagonalisation de ce type de matrice donne des valeurs propres dont les fluctuations d'espacements sont assez universelles. Nous en retiendrons l'espacement moyen entre plus proches voisins qui suit une loi en $x\ e^{-x^2}$ (distribution dite de Wigner) dans le cas d'un système de type GOE : on parlera de répulsion de niveaux (la probabilité de trouver deux états à la même énergie étant nulle), cette loi s'opposant à une distribution de type Poisson pour un système non couplé (loi en e^{-x}) qui elle présente un maximum pour une séparation nulle entre niveaux d'énergie consécutifs (Porter, 1965 ; Mehta, 1967 ; Brody *et al.*, 1981).

D'un point de vue expérimental, nous rapporterons un certain nombre de travaux portant sur des molécules. Ceux-ci ont permit de mettre en évidence la répulsion de niveaux que l'on a décrite (il lui est d'ailleurs associé une certaine rigidité spectrale : Bohigas, 1991 ; Schmit, 1991) alors même que les mécanismes de couplages régissant les interactions à l'origine du comportement chaotique puissent être très différents d'une molécule à l'autre. Nous citerons, tout d'abord, la molécule de dioxyde d'azote (NO_2) considérée depuis longtemps comme présentant une spectroscopie particulièrement complexe (Haller *et al.*, 1983), dont le comportement chaotique est observé au-delà de $16000\,cm^{-1}$ (Persch *et al.*, 1988 ; Zimmermann *et al.*, 1988 ; Delon and Jost, 1991 ; Delon *et al.*, 1991). Puis, d'autres molécules, pour lesquels les choses sont peut-être un peu moins claires : l'acétylène (C_2H_2) (Abramson *et al.*, 1985 ; Sundberg *et al.*, 1985 ; Pique *et al.*, 1987 ; Jonas, 1992) et le dioxyde de souffre (CS_2) (Pique *et al.*, 1991). Pour ces deux dernières molécules la technique déjà a été utilisée pour sonder l'état fondamental. Enfin, l'étude de l'intensité des transitions optiques de la molécule de formaldéhyde (H_2CO) suggère un comportement chaotique (Dai *et al.*, 1985).

Les méthodes d'analyse des différents comportements (Poisson ou Wigner) sont de type statistiques, ce qui signifie que l'acquisition de spectres les plus étendus et complets possibles, est nécessaire à la pertinence des conclusions que l'on peut en extraire. La transformée de Fourier des spectres est tout à fait adaptée à ce type d'analyse (Jost and Lombardi, 1986 ; Leviandier *et al.*, 1986), la rigidité spectrale se manifestant alors par un «*trou de corrélation*».

L'étude de la molécule d'acétylène sous champ magnétique, par l'intermédiaire de la spectroscopie d'états triplets que celui-ci permet, était considéré comme une technique potentiellement adaptée à l'observation de ce type de comportement irrégulier. Hélas, nous verrons que nos espoirs ont été rapidement déçus : la disposition des anticroisements observés présente un caractère totalement aléatoire dont l'origine n'est absolument pas corrélée à l'existence d'une distribution de niveaux non-chaotique des états vibrationnels triplets, mais, plutôt, à de fortes perturbations entre états électroniques (*triplet-triplet*, voir *singulet-triplet* : $S_0 \leftrightarrow T$) qui interviennent de façon complètement aléatoire dans la distribution des anticroisements.

1.4 Quelques caractéristiques de la molécule d'acétylène

1.4.1 Généralités

On peut espérer mettre en évidence sur cette molécule quelques unes des conjectures dont il a été question au paragraphe 1.3. L'étude de l'état électronique fondamental, loin du fond du puits de potentiel, a fait l'objet de plusieurs études expérimentales et théoriques. Le comportement de la molécule a été qualifié de chaotique au voisinage de 26500 cm^{-1} (utilisation de la technique SEP) alors qu'il est qualifié de parfaitement régulier en deçà de 10000 cm^{-1} (Sundberg *et al.*, 1985 ; Abramson *et al.*, 1985, Pique *et al.*, 1987). De plus, la zone d'énergie qualifiée de chaotique possède une structure de «clumps» qui laissent supposer la «survivance» d'une constante du mouvement autre que l'énergie totale (Kellman, 1982 ; Jaffe and Kellman, 1990).

Il est aussi possible d'étudier la dynamique moléculaire par l'intermédiaire des modes d'«*overtones*» de l'état fondamental, c'est pourquoi nous consacrerons le paragraphe 1.4.2 à cet aspect.

Des travaux, essentiellement théoriques, laissent supposer l'existence d'un isomère radicalaire (vinylidène), nous en ferons état au paragraphe 1.4.3. La position de la limite de dissociation est elle aussi l'objet de nombreux résultats plus ou moins concordants quant à sa valeur précise, nous discuterons ce point dans le paragraphe 1.4.4. Puis nous discuterons dans les deux paragraphes suivants deux domaines dans lesquels l'étude de l'acétylène s'est montrée féconde (chimie et astrophysique).

1.4.2 Les modes d'overtones

D'une manière générale, la dynamique temporelle et les spectres moléculaires, sont intimement liés, le choix de l'une ou l'autre des deux approches est purement techniques, l'interprétation des «*overtones*» peut faire appel à ces deux points de vue pour étudier les couplages internes des molécules polyatomiques (Quack, 1990). Pour une étude détaillée de la description des états de vibration en termes de modes locaux et de modes normaux on pourra se reporter à différents travaux de Child et ses collaborateurs (Child and Lawton, 1980 ; Child and Halonen, 1984).

Les études des modes d'«overtones» de la liaison CH fait l'objet actuellement d'intéressants travaux bien qu'ils ne soient encore que partiels, de plus, la multiplicité des techniques expérimentales mises en œuvre n'en permet pas une harmonisation aisée. Nous citerons les travaux de Scherer *et al.* (1983), Halonen *et al.* (1982) et de Zhan *et al.*, (1991) effectués par une méthode de détection photo-acoustique, les travaux de Smith et Winn (1988) et de Herman *et al.* (1991b) effectués par spectroscopie à transformée de Fourier, les travaux de Yamanouchi *et al.* (1991) obtenus en spectroscopie SEP et fluorescence résolue, et enfin les travaux de Campargue *et al.* (1992) obtenus par absorption laser intracavité.

La question de l'origine de la largeur de certains modes d'«overtone» n'est pas résolue: structure propre liée à une superposition de modes ou bien résultat d'un couplage avec un ou des états de faible durée de vie?

La description de la dynamique moléculaire en terme de modes locaux (par exemple en couplant deux potentiels de Morse) a fait, et fait encore, l'objet de nombreux travaux, (principalement des simulations numériques), notamment pour ce qui est des liaisons CH et OH. La possibilité que l'énergie déposée dans un état excité «flue» vers les autres modes de vibration de la molécule (avec des constantes de temps très courtes de l'ordre de la picoseconde) fait l'objet d'un certain nombre de conjectures, il y a là un moyen d'appréhender plus microscopiquement la théorie RRKM et l'ergodicité supposée (Hase and Feng, 1974; Hutchinson *et al.*, 1983; Hutchinson *et al.*, 1986; Wallace, 1985; Sumpter and Thompson, 1985; Sumpter and Thompson, 1987; Sumpter and Noid, 1992).

Nous citerons aussi des travaux proposant de décrire les modes de vibration en terme de «vibrons», ce modèle possède l'avantage de ne faire appel qu'à un faible nombre de paramètres pour décrire le puits de potentiel considéré (Hornos and Iachello, 1989; Iachello *et al.*, 1991).

Si l'on admet que les modes d'«overtones» participent à la dynamique de la redistribution interne de l'énergie, ils peuvent être un moyen d'explorer la transition d'un système régulier vers un système irrégulier, notamment par le biais de l'apparition temporaire de nouvelles constantes du mouvement (Crim, 1984; Jaffe and Kellman, 1990). On est aussi porté à penser que des résonances de Fermi (Pliva, 1974; Smith and Winn, 1988) ou Darling-Dennison peuvent jouer un rôle similaire (Noid *et al.*, 1979). D. Jonas a, par exemple, montré (Jonas, 1992) que les résonances de Darling-Dennison entre modes vibrationnels de pliage *cis-trans* jouaient un rôle fondamental dans la redistribution vibrationnelle de l'état fondamental dans la région de $7000\,\mathrm{cm}^{-1}$ (méthode SEP).

1.4.3 Le vinylidène

R.W. Field et ses collaborateurs (Chen *et al.*, 1988; Chen *et al.*, 1989) ont diagnostiqué récemment la présence du vinylidène neutre par SEP (corrélations croisées) et déterminé une limite supérieure ($44.4\,\mathrm{kcal/mol} \sim 15500\,\mathrm{cm}^{-1}$) pour l'énergie relative de point zéro de l'isomérisation (HCCH $\leftrightarrow$ HH=C_2:), cependant la hauteur de la barrière n'a pas été expérimentalement déterminée. D'un point de vue théorique, Holme et Levine (Holme and Levine, 1988; Holme and Levine, 1989) ont effectué des calculs de trajectoires dans l'espace des phases pour définir la dynamique détaillée qui pourraient produire les structures basses fréquences observées en SEP, lesquelles pourraient être dues à la rotation de l'un des protons autour du corps de la molécule.

Lineberger et ses collaborateurs ont observé par photo-ionisation l'état fondamental $\tilde{X}\,{}^1A_1$ et les états stables, $\tilde{a}\,{}^3B_2$ ($16660 \pm 50\,\mathrm{cm}^{-1}$) et $\tilde{b}\,{}^3A_2$ ($22210 \pm 60\,\mathrm{cm}^{-1}$) du vinylidène dans les spectres ultra-violet de l'ion négatif $\tilde{X}\,{}^2B_2$ H_2CC^-; ils ont estimé une durée de vie (élargissement rotationnel) de l'état fondamental de 0.04 à 0.20 ps (Erwin *et al.*, 1989). Les isotopomères ont

aussi été observés. Ces auteurs donnent quelques fréquences de modes de vibration de l'état fondamental en plus de l'énergie d'isomérisation (47.4 ± 4.0 kcal/mol), valeur qui est consistante avec les travaux théoriques de Dykstra et Schaefer III (Dykstra and Schaefer III, 1978). Les énergies de transitions vibrationnelles $\tilde{X} \leftrightarrow {}^3\tilde{a}$ sont d'ailleurs en bon accord avec les travaux théoriques (Davis *et al.*, 1977; Conrad and Schaefer III, 1978). Récemment encore, Schaefer et ses collaborateurs (Gallo *et al.*, 1990) ont réexaminé les études théoriques précédentes et tenté de fixer les énergies de point zéro des trois états électroniques aussi bien que les hauteurs des barrières de réarrangement; ils en ont conclu que le vinylidène est un véritable état présentant un minimum d'énergie avec une barrière de réarrangement d'environ 3 kcal/mol.

1.4.4 La limite de dissociation de C_2H_2

La dissociation de la molécule C_2H_2 ($\tilde{X}\ {}^1\Sigma_g^+$) en C_2H ($\tilde{X}\ {}^2\Sigma^+$) + H($(1s)^1\ {}^2S$) joue un rôle primordial dans la chimie du carbone (voir paragraphe 1.4.5). Elle se caractérise par une énergie (ou limite) de dissociation dont la valeur a fait l'objet de nombreuses «controverses». Le tableau 7.1 donne une idée de la dispersion des valeurs qui est sans doute liée à la multitude des méthodes expérimentales utilisées. Une valeur était proposée ($40500\,cm^{-1}$) dès 1962 (Tsang *et al.*, 1962). Aujourd'hui, la valeur expérimentale semble converger vers $\sim 45950\,cm^{-1}$ grâce aux progrès techniques des méthodes utilisées: laser, jet supersonique, etc ... (Baldwin *et al.*, 1990; Erwin *et al.*, 1990; Ruscic and Berkowitz, 1990; Wittig, 1991); cette valeur semble pouvoir être accordable avec les résultats des travaux théoriques récents (Montgomery Jr. and Petersson, 1990; Bauschlicher Jr. and Langhoff, 1991): voir tableau 7.2. Cependant deux valeurs plus faibles ($\sim 44300\,cm^{-1}$) ont été proposées, elles semblent plus incompatibles avec celles citées plus haut. L'une d'entre elles est issue d'expériences en champ électrique: en effet, au centre d'un anticroisement Stark, la durée de vie a été mesurée comme étant inférieure à celle de l'état excité, d'où l'idée d'un canal de dissociation (Green *et al.*, 1989; Green, 1989). Il faut cependant noter que cette effet pourrait être très localisé et que ce canal de dissociation amènerait à un taux de dissociation ridiculement faible comparé aux canaux principaux situés à des énergies plus élevées. Inversement, la disparition du signal de fluorescence, au-delà d'une certaine énergie, fixe une valeur supérieure pour la valeur de la limite de dissociation (Fujii *et al.*, 1988; Haijima *et al.*, 1990).

Si nous nous intéressons aussi précisément à la valeur de cette limite c'est qu'elle se situe au voisinage de la zone d'énergie qui sera explorée dans cette étude, et, pendant assez longtemps nous nous sommes interrogés sur le possible rôle que pouvait jouer cet état dissociatif à l'égard de nos résultats.

1.4.5 L'acétylène et la chimie

La place qu'occupe l'acétylène dans la chimie du carbone ne sera que brièvement évoquée ici.

A haute température (thermochimie, combustion, craking), les trois processus que sont, la synthèse, la dissociation et la polymérisation coexistent et de nombreuses réactions ont été suggérées ou mise en évidence. Celles-ci sont plus ou moins complexes et peuvent impliquer, des états radicalaires ayant ou non acquis un électron, des isomères (tels le vinylidène) et même des états triplets (Frank and Just, 1980 ; Benson, 1989). La connaissance des énergies d'activation et des énergies de rupture des liaisons CH sont fondamentales pour appréhender ces processus.

La photochimie de l'acétylène assistée par laser (Okabe, 1981 ; Okabe, 1983) ou par rayonnement synchrotron (Han *et al.*, 1989) est aussi une source de données intéressante pour les réactions mettant en jeu des atomes de carbone et d'hydrogène et permet d'évaluer les rendements quantiques de formation des espèces.

Ceci expliquant sans doute cela, on trouve une abondante littérature, aussi bien théorique (par exemple : Shih *et al.*, 1977), qu'expérimentale (Carrick *et al.*, 1983 ; Yan *et al.*, 1987 ; Hsu *et al.*, 1992) concernant le radical éthynyl C_2H, ce radical étant même détecté dans le milieu interstellaire (Tucker *et al.*, 1974 ; Sastry *et al.*, 1981).

L'existence d'un isomère vinylidène ($HH{=}C_2$:) qui pourrait être un état intermédiaire possible dans les réactions chimiques (Gallo *et al.*, 1990), a suscitée moultes études. Les calculs «ab initio» portant sur l'espèce neutre lui prédisent une durée de vie très courte, de l'ordre de la picoseconde (Osamura *et al.*, 1981) alors que l'espèce ionique $C_2H_2^-$ est stable (Burnett *et al.*, 1983) tout comme l'état triplet $\tilde{a}\ ^3B_2$ (60 μs) (Fahr and Laufer, 1985).

1.4.6 L'acétylène en astrophysique

Nous rappellerons, en premier lieu, la présence d'acétylène dans l'atmosphère terrestre, détectée, d'abord par ballon sonde par spectrométrie infra-rouge à 13 μm (Goldman *et al.*, 1981), puis, lors d'une mission de la navette spatiale (spectroscopie à transformée de Fourier) qui a permis d'en établir le profil (Rinsland *et al.*, 1987) ; nous noterons que ces observations sont postérieures à celles effectuées dans l'atmosphère de la planète Jupiter (Ridgway, 1974 ; Combes *et al.*, 1974). Cette dernière, était alors la première détection extra-terrestre de la molécule d'acétylène, ces observations ont été, par la suite, confirmées à plusieurs reprises (Tokunaga *et al.*, 1976 ; Orton and Aumann, 1977 ; Encrenaz *et al.*, 1978 ; Tokunaga *et al.*, 1979), permettant une localisation abondante près du pôle nord jovien (Drossart *et al.*, 1986). Il s'agit encore d'émissions infra-rouges aux alentours de 13.3 μm.

Pour ce qui concerne la présence d'acétylène dans l'atmosphère de planètes autres que Jupiter, il semble qu'il ait fallu attendre les exploits des sondes «Voyager 1» et «Voyager 2» pour l'observer parmi une dizaine d'autres gaz dans les atmosphères de Saturne et de son satellite Titan (Hanel *et al.*, 1981 ; Hanel *et al.*, 1982 ; Courtin *et al.*, 1984).

Enfin, récemment, l'absorption d'acétylène a été détectée dans des nuages moléculaires interstellaires grâce à des sources infra-rouges situées en leur sein, l'abondance C_2H_2/CO a pu

être évaluée (Lacy *et al.*, 1989). Cette référence rapporte aussi des observations d'acétylène dans des enveloppes circumstellaires.

1.5 A propos de la présente étude

Au débuts des années 1980, la spectroscopie de l'état électronique excité $\tilde{A}$ de l'acétylène était déjà bien avancée à la suite de l'obtention de spectres d'absorption à haute résolution ; à cet égard, la situation paraissait relativement en ordre. Les techniques laser se mettaient progressivement en place et permettaient de venir explorer les états électroniques de la région du proche ultra-violet ($\sim$ 220 nm) avec une résolution acceptable (3 GHz) par doublement de fréquence. Ces techniques donnèrent de nouveaux spectres de fluorescence (induite par laser) qui montrèrent des transitions «extra» dans la sous-bande $v_3' = 3, K' = 1$. Ceci fut le départ, au MIT, de travaux de fluorescence résolue temporellement qui firent apparaître que les décroissances temporelles de nombreux niveaux rotationnels de cette sous-bande présentaient un comportement plutôt inattendu, comme la présence de très nombreuses oscillations superposées à la décroissance exponentielle. Les niveaux observés n'étaient manifestement pas constitués d'états purs et la proportion d'états couplés étaient très élevée. Il ce posa alors la question de savoir quels étaient les états «perturbateurs», Maurice Lombardi et Evan Abramson montèrent alors qu'il s'agissaient d'états possédant un moment magnétique puisque, par l'application d'un simple champ magnétique de quelques dizaines de Gauss, ils faisaient apparaître ou disparaître ces battements. Peu de temps après, une équipe japonaise s'intéressait, elle aussi, au comportement de l'acétylène sous champ magnétique (champ inférieur à 25 mT) ce qui lui permettait de mesurer quelques facteurs de Landé (Ochi and Tsuchiya, 1987 ; Ochi and Tsuchiya, 1991). A partir delà, il devenait logique d'entreprendre une étude plus approfondie, en champ magnétique intense, qui devait permettre d'éclaircir le mystère du si grand nombre d'états perturbés. Mais, comme nous aurons l'occasion de nous en apercevoir, d'une part, l'idée d'origine a nécessité un travail beaucoup plus ardu qu'il n'était initialement envisagé et, d'autre part, les conclusions extraites ne sont pas aussi nettes que nous espérions.

Ce travail révélera, in fine, une «explosion» (ou «inflation») exponentielle du produit de la «densité de niveaux couplés» par le «couplage moyen» sur une plage d'énergie de quelques milliers de cm^{-1}. Nous attribuerons ce comportement à la probable existence d'une barrière d'isomérisation *cis-trans* triplet, argument que nous développerons au chapitre 7 où seront examiné un certain nombre d'autres hypothèses. Le chapitre 2 nous permettra de mettre en place un hamiltonien d'ordre zéro et d'en discuter les propriétés des fonction d'onde propres ; il sera aussi l'occasion de présenter des hamiltoniens de couplage (*spin-orbite*, etc...) dont nous déduirons les éléments de matrice de couplage et les règles de sélection. Au cours du chapitre 3, nous nous attarderons à décrire les effets susceptibles d'être observer expérimentalement liés à l'existence de ces éléments de matrice, notamment en présence d'un champ magnétique externe (spectres d'anticroisements, battements quantiques). Le chapitre 4 sera, quant à lui, exclusive-

ment consacré à une description des dispositifs expérimentaux. Le chapitre 5 (qui est le cœur du présent document), après avoir situé diverses méthodes d'analyses spectroscopiques, présentera les résultats issus des deux techniques expérimentales dont nous avons largement fait usage: spectres d'anticroisements (fluorescence intégrée temporellement) et analyse de l'évolution temporelle de la fluorescence. Une première interprétation de ces résultats sera proposée, elle montrera le rôle respectif des couplages $S_1 \leftrightarrow T$ et $T_1 \leftrightarrow T_2$. Puis, le chapitre 6 sera consacré à une étude statistique par transformée de Fourier des spectres d'anticroisements, elle s'appuie, entre autre, sur les résultats obtenus de l'analyse des battements. L' «explosion» exponentielle du produit de la densité d'anticroisements par leur largeur moyenne sera interprété en terme de densité d'états vibrationnels couplés (ρ_{vib}), et de couplage moyen $\langle V \rangle$. Nous verrons, au passage, que la distribution des couplages est, d'une part, parfaitement identique d'un spectre à un autre, et, d'autre part, que la distribution énergétique des niveaux couplés est parfaitement aléatoire (absence de répulsion de niveaux).

Les résultats obtenus sur la molécule d'acétylène sont remarquables par le fait qu'ils se distinguent totalement des résultats obtenus précédemment par des techniques expérimentales similaires, sur les molécules de même type: glyoxal et propynal, par exemple. En effet, celles-ci montrent la constance des éléments de matrice de couplage moyen singulet-triplet ($\bar{V}_{st}$) en fonction de la densité de d'états vibrationnels triplets (ρ_{vib}). Ce comportement n'a, d'ailleurs, jusqu'à présent, trouvé aucune explication satisfaisante puisqu'un raisonnement simple montre qu'un accroissement de l'énergie dans le puits de potentiel engendre nécessairement (au moins au-delà d'une certaine valeur), une diminution du recouvrement vibrationnel, donc des couplages moyens.

Cette étude, dans laquelle le champ magnétique joue un rôle majeur en permettant d'ajuster énergétiquement des états triplets et de les amener en coïncidence avec des états singulets excités, s'inscrit dans une lignée de travaux parmi lesquels nous citerons, tout d'abord, l'étude de la molécule de glyoxal (Dupré, 1983). L'étude de la molécule de méthylglyoxal (CH_3–C_2HO) en champ magnétique a montré l'existence d'un «trou» de corrélation sur la transformée de Fourier du spectre d'anticroisements (Leviandier *et al.*, 1986). On notera que ce dernier résultat a, par ailleurs, fait l'objet d'une étude théorique détaillée par Weidenmüller et ses collaborateurs (Guhr and Weidenmüller, 1990 ; Hartmann *et al.*, 1991). La molécule de propynal (C_2H–CHO) a, elle aussi, fait l'objet d'une étude en champ magnétique qui a montré une croissance linéaire du produit de la densité d'états triplets par le couplage moyen en fonction de la densité d'états triplets (Lombardi *et al.*, 1991). Cette molécule semble, aussi, manifester une transition d'un système régulier vers un système irrégulier lorsque l'on accroît l'énergie d'excitation singulet (Lombardi, non publié). Enfin, la molécule de dioxyde d'azote (NO_2) a fait l'objet d'une étude succincte sous champ magnétique: elle comprend, d'une part l'acquisition de spectres d'anticroisements et, d'autre part, pour les anticroisements les plus larges, l'acquisition de spectres d'excitation (LIF) pour des valeurs de champ magnétique fixées (Delon, 1991). Le type de résultats obtenus permet de préciser l'origine d'un certain nombre de perturbations observées à champ nul et, ainsi, d'en déduire la valeur de l'énergie de l'état non-perturbé qui peut alors

être prise en compte dans l'analyse rotationnelle des bandes vibrationnelles. Une interaction de type *spin-orbite* au second ordre est responsable des couplages les plus intenses alors que la distribution des éléments de matrice de couplage et les densités d'états rovibroniques couplés observées, amènent à supposer l'existence de couplages d'ordre supérieur (Delon *et al.*, 1992).

Chapitre 2

Modèle moléculaire

Nous allons, au cours de ce chapitre, préciser, tout d'abord, les notations que nous emploierons, puis les types d'hamiltonien autour desquels nous entendons discuter afin d'établir leurs règles de sélection et leurs éléments de matrice de couplage. Nous axerons notre développement sur les couplages entre états singulet et triplet, et triplet et triplet. L'hamiltonien *spin-orbite* tiendra une place un peu privilégiée, dans la mesure où il sera au centre des analyses des résultats expérimentaux. Nous aurons systématiquement à l'esprit le rôle du champ magnétique externe appliqué.

2.1 Moments cinétiques

Un molécule est un assemblage de noyaux de charges positives que des électrons, de beaucoup plus faible masse et de charge électrique négative, viennent lier ; cet assemblage est caractérisé par des opérateurs moments cinétiques que l'on considère, tout d'abord, indépendants[1] :

$\vec{\mathbf{R}}$ le moment cinétique créé par la rotation nucléaire,

$\vec{\mathbf{L}}$ le moment cinétique orbital total créé par la rotation de chacun des électrons (i) $\left(\vec{\mathbf{L}} = \sum_i \vec{\mathbf{l}}_i\right)$,

$\vec{\mathbf{N}}$ le moment cinétique rovibronique $\left(\vec{\mathbf{N}} = \vec{\mathbf{R}} + \vec{\mathbf{L}}\right)$,

$\vec{\mathbf{S}}$ le moment cinétique total de spin des électrons non «appariés» $\left(\vec{\mathbf{S}} = \sum_i \vec{\mathbf{s}}_i\right)$,

$\vec{\mathbf{I}}$ le moment cinétique total de spin nucléaire $\left(\vec{\mathbf{I}} = \sum_K \vec{\mathbf{i}}_K\right)$,

$\vec{\mathbf{l}}_v$ le moment cinétique vibrationnel créé par les vibrations dégénérées (Nielsen, 1951).

[1] Les notations adoptées sont, dans l'ensemble, identiques à celles utilisées par l'ouvrage de Lefebvre-Brion et Field (1986), et par l'article fondateur de Van Vleck (1951).

Les différents modes possibles de couplage des moments cinétiques entre eux définissent des degrés d'approximations différents et permettent un premier classement des états moléculaires : cas de Hund (Herzberg I, 1960, p. 221). Assez généralement, les petites molécules polyatomiques sont régies par le cas *b*) de Hund (Lefebvre-Brion and Field, 1986). Nous en retiendrons seulement que contrairement au cas *a*), le moment cinétique orbital électronique n'est pas couplé à l'axe de quantification interne de la molécule, ceci permettant de «jongler» avec les moments cinétiques de façon analogue à ce que l'on peut faire avec un atome. Dans le cas *b*) de Hund, les moments cinétiques $\vec{\mathbf{R}}$ et $\vec{\mathbf{L}}$ ne sont pas des bons nombres quantiques, seule leur résultante $\vec{\mathbf{N}}$ l'est $\left(\vec{\mathbf{N}} = \vec{\mathbf{R}} + \vec{\mathbf{L}}\right)$. Cependant, dans le cas d'une molécule non linéaire le moment cinétique $\vec{\mathbf{L}}$ est généralement «étouffé» (ou «*quenché*»),[2] la rotation des électrons étant bloquée sur le squelette de la molécule (Van Vleck, 1951). On définit le moment cinétique total $\vec{\mathbf{J}}$ $\left(\vec{\mathbf{J}} = \vec{\mathbf{N}} + \vec{\mathbf{S}}\right)$ et éventuellement $\vec{\mathbf{F}}$ $\left(\vec{\mathbf{F}} = \vec{\mathbf{J}} + \vec{\mathbf{I}}\right)$ si l'on doit tenir compte du moment cinétique de spin nucléaire.

Nous serons amenés à associer à ces moments cinétiques leur projection sur l'axe de quantification intra-moléculaire K ($K = \Omega + \Lambda$) sera la projection de $\vec{\mathbf{N}}$ sur cet axe (Ω projection de $\vec{\mathbf{R}}$, Λ projection de $\vec{\mathbf{L}}$), et en présence d'un axe de quantification externe (dirigé suivant la direction z) les nombres m_N, m_J et m_I seront respectivement les projections de $\vec{\mathbf{N}}$, $\vec{\mathbf{J}}$ et $\vec{\mathbf{I}}$ sur l'axe z.

2.2 Hamiltonien moléculaire général

Tout modèle d'hamiltonien ne prend en considération qu'une partie de la réalité physique qu'il prétend décrire, soit par ignorance, soit que sa complexité est telle qu'elle dicte de se limiter à un certain ordre d'approximations. Ainsi pour une molécule polyatomique nous nous limiterons au développement quantique suivant :

$$\mathbb{H} = \mathbb{H}_0 + \mathbb{H}_1 + \mathbb{H}_2 + \mathbb{H}_3 + \mathbb{H}_4 \tag{2.1}$$

où :

- $\mathbb{H}_0$ inclut l'énergie cinétique des noyaux et des électrons, et les termes d'énergie coulombienne,
- $\mathbb{H}_1$ inclut l'interaction des spins électroniques avec les champs magnétiques intra-moléculaire dans lesquels ils se déplacent,
- $\mathbb{H}_2$ inclut les interactions spin-spin dipolaires électroniques,
- $\mathbb{H}_3$ inclut les interactions hyperfines,
- et $\mathbb{H}_4$ inclut les termes de couplages paramagnétiques (linéaires) liés à la présence d'un champ magnétique extérieur uniforme.

[2] Les éléments de matrice diagonaux de $\vec{\mathbf{L}}$ sont nuls dans un état électronique donné.

Dans les expressions suivantes des hamiltoniens $\mathbb{H}_i$ ($i = 0$–4) les opérateurs sont exprimés en fonction des coordonnées d'un référentiel fixe (référentiel du laboratoire).

$$\mathbb{H}_0 = \frac{1}{2}\sum_{r=1}^{\mathcal{L}} \frac{\vec{\mathbf{P}}_r^2}{m_r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{r>s=1}^{\mathcal{L}} \frac{Z_s Z_r}{r_{sr}} \tag{2.2}$$

où :

- $\vec{\mathbf{P}}_r$ est l'opérateur quantité de mouvement $\left(\vec{\mathbf{P}}_r = -i\hbar\nabla_r\right)$,
- $\mathcal{L}$ est le nombre de particules (électrons et noyaux),
- m_r est la masse de la particule r,
- Z_s, Z_r sont les nombres d'unités de charge respectifs des particules s et r,
- r_{sr} sont les distances entre particules,
- e est la charge électrique élémentaire,
- h est la constante de Planck $\left(\hbar = \frac{h}{2\pi}\right)$,
- et ϵ_0 est la permittivité du vide.

$$\mathbb{H}_1 = -\frac{\mu_0}{4\pi} g\,\mu_B \left\{ \sum_K \sum_i \frac{Z_K}{r_{iK}^3}\left[(\vec{r}_i - \vec{r}_K) \times \left(\frac{\vec{v}_i}{2} - \vec{v}_K\right)\right]\cdot\vec{\mathbf{s}}_i - \sum_{k>i}\frac{1}{r_{ik}^3}\left[(\vec{r}_i - \vec{r}_k) \times \left(\frac{\vec{v}_i}{2} - \vec{v}_k\right)\right]\cdot\vec{\mathbf{s}}_i \right\} \tag{2.3}$$

où :

- les indices majuscules portent sur les noyaux et les indices minuscules portent sur les électrons (sauf précisions contraires),
- r_{iK} sont les distances électrons-noyaux, r_{ik} les distances inter-électroniques (les différentes vitesses et positions sont référencées par rapport à un repère fixe),
- $g \simeq 2.0023$ est le facteur de Landé électronique,
- μ_B est le magnéton de Bohr $\left(-\frac{he}{m_e}\right)$,
- Z_K est le nombre d'unités de charge du noyau K,
- m_e est la masse électronique,
- μ_0 est la perméabilité du vide,
- le facteur $\frac{1}{2}$ (facteur correctif de Thomas) figurant devant les vitesses électroniques permet de tenir compte des effets relativistes (précession).

$$\mathbb{H}_2 = -\frac{\mu_0}{4\pi}\left(\frac{g\,\mu_B}{\hbar}\right)^2 \sum_{k>i} \frac{1}{r_{ik}^5}\left\{(\vec{s}_i\cdot\vec{s}_k)\,r_{ik}^2 - 3\,[\vec{s}_i\cdot(\vec{r}_i-\vec{r}_k)]\cdot[\vec{s}_k\cdot(\vec{r}_i-\vec{r}_k)]\right\} \tag{2.4}$$

$$\mathbb{H}_3 = -\frac{\mu_0}{4\pi}\frac{g\,\mu_B\,g_N\,\mu_N}{\hbar^2}\sum_{K,j}\left[\frac{\vec{i}_K\cdot\left(\vec{l}_j-\vec{s}_j\right)}{r_{Kj}^3} + \frac{3\left(\vec{i}_K\cdot\vec{r}_{Kj}\right)\left(\vec{s}_j\cdot\vec{r}_{Kj}\right)}{r_{Kj}^5} + \frac{8\pi}{3}\delta(\vec{r}_{Kj})\,\vec{i}_K\cdot\vec{s}_j\right] \tag{2.5}$$

où :

- $M = \sum_{r=1}^{\mathcal{L}} m_r$ (masse de la molécule),
- $M_N = \sum_{R=1}^{\mathcal{N}} m_R$ (masse nucléaire),
- $\mathcal{N}$ est le nombre de noyaux,
- $\mu_N = \frac{q_N\,\hbar}{2M_N} = \frac{\hbar\,\gamma_N}{g_N\,\mu_N}$ (q_N : charge du noyau N, γ_N : rapport magnétogyrique du noyau),
- g_N est un facteur sans dimension (facteur de Landé nucléaire) dépendant du type de noyau et voisin de l'unité (Weissbluth, 1978, § 18.1 ; Judd, 1975, § 7.8).

Les deux premiers termes de la sommation de $\mathbb{H}_3$ contiennent les interactions dipolaires : *spin-nucléaire–orbite-électronique* et *spin-nucléaire–spin-électronique* alors que le dernier terme est le terme de contact de Fermi intégrant les interactions à très courte distance (entre électron et noyau).

$$\mathbb{H}_4 = -\frac{\mu_B}{\hbar}\left(\vec{L}+g\vec{S}\right)\cdot\vec{B} + \frac{\mu_N}{\hbar}g_N\left(\vec{N}+\vec{I}\right)\cdot\vec{B} \tag{2.6}$$

Expression dans laquelle nous avons supposé un découplage intra-moléculaire complet des moments cinétiques, ils se couplent alors individuellement au champ magnétique. Nous avons négligé le terme de couplage diamagnétique. $\vec{B}$ est une constante qui commute avec toutes les observables, et non un opérateur.

La détermination des énergies propres d'un tel Hamiltonien moléculaire passe par la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps : $\mathbb{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$. L'équation générale, telle qu'elle a été proposée, n'a pas de solution analytique et les solutions numériques passent par des approximations. Nous nous efforcerons dans les paragraphes suivants de justifier les approximations que nous mettrons en place en commençant par étudier le terme d'ordre zéro.

2.3 Approximations de l'hamiltonien moléculaire $\mathbb{H}_0$

Nous allons dans ce paragraphe nous intéresser à la partie de l'hamiltonien moléculaire précédemment décrit par le terme $\mathbb{H}_0$ (relation 2.2) qui est constitué de deux termes : un terme d'énergie cinétique (non relativiste) et un terme d'interactions coulombiennes.

Le terme $\mathbb{H}_0$ peut être séparé dans le cadre d'une approximation de Born-Oppenheimer en plusieurs parties : une partie incluant l'énergie de translation (du centre de masse) dont nous

nous soucierons peu (les fonctions propres étant des ondes planes $e^{i\vec{k}\vec{r}}$), une partie incluant l'énergie électronique, une partie incluant l'énergie de vibrations et enfin une partie incluant l'énergie de rotation.

Nous nous plaçons dans l'hypothèse où normalement $E_{élec} \gg E_{vib} \gg E_{rot} \gg E_{trans}$.

$E_{élec}$ énergie électronique propre de l'hamiltonien : les modifications de la configuration électronique moléculaire mettent en jeu des énergies de quelques dizaines de milliers de cm^{-1},

E_{vib} énergie propre de vibration des noyaux : dizaines à milliers de cm^{-1},

E_{rot} énergie propre de rotation de la molécule : quelques cm^{-1}. Nous discuterons, essentiellement, l'hypothèse où la molécule est identifiable à un rotateur rigide asymétrique défini par trois constantes de rotation A, B et C, avec $A > B > C$, suivant les axes principaux d'inerties respectifs a, b, et c (voir figure 2.1), ($X \leftrightarrow b$, $Y \leftrightarrow c$, $Z \leftrightarrow a$: représentation I^r (King *et al.*, 1943)).

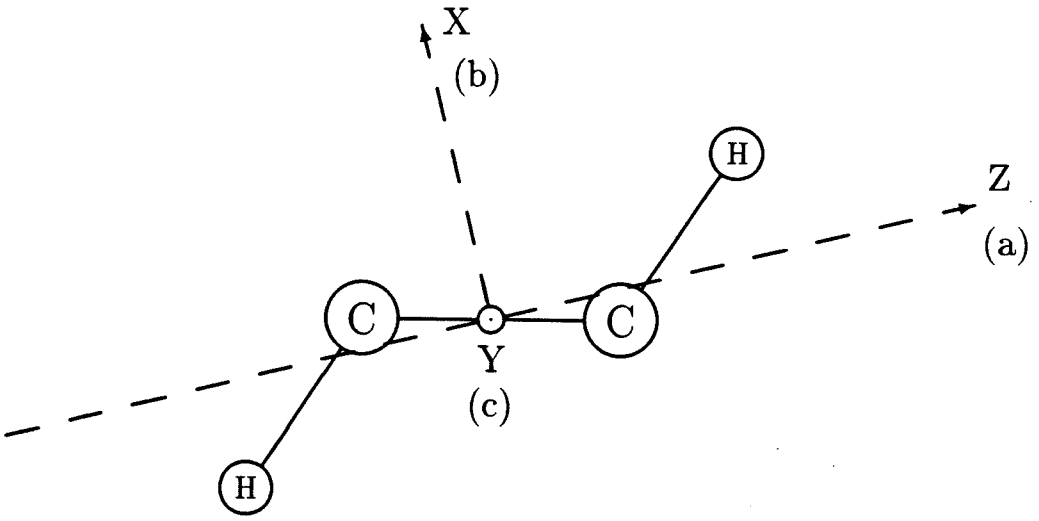


FIG. 2.1 - RÉFÉRENTIEL MOLÉCULAIRE ET AXES DE MOINDRE INERTIE

2.3.1 Séparation des parties électronique et rotation-vibration

Le système de coordonnées de nous avons utilisé jusqu'à présent pour écrire les différents opérateurs était un repère cartésien fixe dans l'espace dit «référentiel du laboratoire». En effectuant un changement de variables de type translation qui fait apparaître les coordonnées du centre de masse moléculaire nous avons éliminé le terme d'énergie cinétique de translation du centre de masse $\mathbb{H}_{cm}$ (ceci permet d'éliminer trois coordonnées spatiales) :

$$\mathbb{H}_{cm} = \frac{\vec{\mathbf{P}}_{cm}^2}{2M} \tag{2.7}$$

où $\vec{\mathbf{P}}_{cm}^2$ est l'opérateur quantité de mouvement du centre de masse de la molécule exprimé par rapport au référentiel du laboratoire (Bunker, 1979, chapitre 6).

D'où la nouvelle expression de $\mathbb{H}_0$ exprimé en fonction du centre de masse moléculaire :

$$\mathbb{H}_0' = \mathbb{H}_0 - \mathbf{H}_{cm} \tag{2.8}$$

où :

$$\mathbb{H}_0' = \frac{1}{2}\sum_{r=2}^{\mathcal{L}} \frac{\vec{\mathbf{P}}_r^2}{m_r} - \frac{1}{2M}\sum_{r,s=2}^{\mathcal{L}} \vec{\mathbf{P}}_r \cdot \vec{\mathbf{P}}_s + \mathbf{U} \tag{2.9}$$

Dans cette expression les termes croisés d'énergie cinétique proviennent du changement de repère alors que le terme U représente les énergies d'interactions électrostatiques.

$$\mathbf{U} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{r>s=1}^{\mathcal{L}} \frac{Z_s Z_r}{r_{sr}} \tag{2.10}$$

expression qui peut s'écrire, en séparant les diverses interactions électrostatiques :

$$\mathbf{U} = \mathbf{U}_{ee} + \mathbf{U}_{ne} + \mathbf{U}_{nn} \tag{2.11}$$

avec ($\mathcal{L}$ nombre de particules, $\mathcal{N}$ nombre de noyaux) :

$$\mathbf{U}_{ee} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{i>j=1}^{\mathcal{L}-\mathcal{N}} \frac{1}{r_{ij}} \tag{2.12}$$

$$\mathbf{U}_{ne} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{i=1}^{\mathcal{L}-\mathcal{N}}\sum_{K=1}^{\mathcal{N}} \frac{Z_K}{r_{iK}} \tag{2.13}$$

$$\mathbf{U}_{nn} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{J>K=1}^{\mathcal{N}} \frac{Z_J Z_K}{r_{JK}} \tag{2.14}$$

2.3.1.1 Méthode d'approximations

L'expression (2.9) est une expression exacte qui prend en compte les énergies cinétiques (non relativistes) et les potentiels électrostatiques des différentes particules composant la molécule, elle n'est, cependant, pas exploitable directement et c'est la raison pour laquelle nous allons faire usage de méthodes d'approximation. La première, dite méthode de Born ou approximation adiabatique (Born and Huang, 1968), que nous présenterons est bien adaptée aux calculs numériques alors que la seconde, approximation de Born-Oppenheimer (Born and Oppenheimer,

1927), est plus sommaire mais adaptée à notre raisonnement. Ainsi, l'expression (2.9) peut-être décomposée en deux parties :

$$\mathbb{H}_{élec} = \frac{1}{2m_e} \sum_{r=\mathcal{N}+1}^{\mathcal{L}} \mathbf{P}_r^2 + \mathbf{U} \tag{2.15}$$

$$\mathbb{H}_{nucl} = \frac{1}{2} \sum_{R=2}^{\mathcal{N}} \frac{\mathbf{P}_R^2}{m_R} - \frac{1}{2M} \sum_{R,S=2}^{\mathcal{L}} \vec{\mathbf{P}}_R \cdot \vec{\mathbf{P}}_S \tag{2.16}$$

$H_{élec}$ est fonction des coordonnées électroniques $(\vec{r})$ et des coordonnées nucléaires $\left(\vec{R}\right)$ puisque le terme $\mathbf{U}$ fait intervenir l'ensemble des coordonnées électrostatiques, l'approximation consiste à figer les positions des noyaux pour calculer les fonctions d'onde électroniques. Le terme $\mathbb{H}_{nucl}$ inclut, lui, des termes d'énergie cinétique couplant les mouvements électroniques et nucléaires. L'approximation consiste à résoudre, en premier lieu, l'équation de Schrödinger portant sur la partie électronique (les positions des électrons s'adaptant à celle des noyaux) :

$$\mathbb{H}_{élec} \left| \psi_{élec_n} \left(\vec{r}, \vec{R}\right) \right\rangle = E_n \left(\vec{R}\right) \left| \psi_{élec_n} \left(\vec{r}, \vec{R}\right) \right\rangle \tag{2.17}$$

Les fonctions propres $\left| \psi_{élec_n} \left(\vec{r}, \vec{R}\right) \right\rangle$ sont ainsi paramétrées en fonction des coordonnées nucléaires $\left(\vec{R}\right)$, elles forment un ensemble complet dans l'espace des positions électroniques $(\vec{r})$. On recherche alors les fonctions d'onde propres totales sous la forme suivante (l'approximation adiabatique consistant à n'inclure qu'un seul terme dans la somme : Kolos, 1978) :

$$\left| \Psi \left(\vec{r}, \vec{\mathbf{R}}\right) \right\rangle = \sum_n \left| \psi_{élec_n} \left(\vec{r}, \vec{R}\right) \right\rangle \cdot \left| \chi_n \left(\vec{\mathbf{R}}\right) \right\rangle \tag{2.18}$$

La résolution complète de l'équation de Schrödinger :

$$\mathbb{H}_0' \left| \Psi_n \left(\vec{r}, \vec{\mathbf{R}}\right) \right\rangle = E_n' \left| \Psi_n \left(\vec{r}, \vec{\mathbf{R}}\right) \right\rangle \tag{2.19}$$

s'effectue en introduisant la relation (2.18) dans l'expression (2.19), puis en multipliant à gauche par $\left\langle \psi_n^* \left(\vec{r}, \vec{\mathbf{R}}\right) \right|$ ce qui donne :

$$\left[E_n \left(\vec{\mathbf{R}}\right) + \mathbb{H}_{nucl} + \sum_{n'} \left\langle \mathbf{H}_{nucl_{nn'}} \right\rangle \right] \cdot \left| \chi_n \left(\vec{\mathbf{R}}\right) \right\rangle = E_n' \left| \chi_n \left(\vec{\mathbf{R}}\right) \right\rangle \tag{2.20}$$

où :

$$\left\langle \mathbf{H}_{nucl_{nn'}} \right\rangle = \left\langle \psi_n^* \left(\vec{r}, \vec{R}\right) | \mathbf{H}_{nucl} | \psi_{n'} \left(\vec{r}, \vec{R}\right) \right\rangle \tag{2.21}$$

On observe que le terme d'énergie potentielle $E_n \left(\vec{\mathbf{R}}\right)$ est modifié par le terme $\left\langle \mathbf{H}_{nucl_{nn'}} \right\rangle$ qui introduit des couplages électrons-noyaux. Dans le cas de l'approximation adiabatique la sommation se réduit à un seul terme. Dans le cas de l'approximation de Born-Oppenheimer ce terme est négligé, ou bien, s'il n'est pas négligé, il est pris en compte par des méthodes perturbatives.

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, l'expression (2.9) peut aussi être traitée un peu différemment, en se plaçant dans le référentiel lié au centre de masse nucléaire (O,X,Y,Z) ce qui permet de découpler totalement les mouvements des noyaux de ceux des électrons ; d'où, en suivant Bunker, l'expression de l'hamiltonien rovibronique :

$$\mathbf{H}_{rve} = \mathbb{H}_e + \mathbb{H}_N + \mathbf{U} \tag{2.22}$$

où :

$$\mathbb{H}_e = \frac{1}{2m_e} \sum_{i=\mathcal{N}+1}^{\mathcal{L}} \vec{\mathbf{P}}_i^2 + \frac{1}{2M_N} \sum_{i,j=\mathcal{N}+1}^{\mathcal{L}} \vec{\mathbf{P}}_i \cdot \vec{\mathbf{P}}_j \tag{2.23}$$

$$\mathbb{H}_N = \frac{1}{2} \sum_{K=2}^{\mathcal{N}} \frac{\vec{\mathbf{P}}_K^2}{m_K} - \frac{1}{2M_N} \sum_{J,K=2}^{\mathcal{N}} \vec{\mathbf{P}}_J \cdot \vec{\mathbf{P}}_K \tag{2.24}$$

2.3.1.2 Rotation moléculaire

Une fois séparées les coordonnées nucléaires de vibration et de rotation par l'introduction du système d'axes lié au référentiel moléculaire (O,X,Y,Z), il reste à déterminer la matrice de changement de repère permettant de passer au référentiel fixe (O,x,y,z). Les angles d'Euler (θ,φ,χ) permettent d'établir cette relation (Wilson *et al.*, 1955), ils définissent l'orientation du système d'axe (O,X,Y,Z) par rapport au référentiel de l'espace fixe. Pour toutes les particules de la molécule on peut ainsi exprimer leurs coordonnées (X_i,Y_i,Z_i) dans le référentiel moléculaire comme une fonction de leurs coordonnées dans le référentiel fixe (x_i,y_i,z_i) à l'aide de la matrice des cosinus directeurs :

$$\begin{pmatrix} X_i \\ Y_i \\ Z_i \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda_{Xx} & \lambda_{Xy} & \lambda_{Xz} \\ \lambda_{Yx} & \lambda_{Yy} & \lambda_{Yz} \\ \lambda_{Zx} & \lambda_{Zy} & \lambda_{Zz} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} \tag{2.25}$$

où $\lambda_{Kk} = \cos\left(\widehat{KOk}\right)$: éléments de matrice qui s'expriment en fonction des angles d'Euler (θ,φ,χ).

Si l'effet de ce changement de repère est nul sur le terme $\mathbb{H}_e$ d'énergie cinétique électronique, à l'opposé, l'effet sur le terme $\mathbb{H}_N$ d'énergie cinétique nucléaire est beaucoup moins simple. Pour étudier cet effet on définit, dans la cas d'une molécule non linéaire, les $(3\mathcal{N}-6)$ coordonnées normales Q_R (combinaisons des coordonnées nucléaires X_K,Y_K,Z_K), le moment cinétique rovibronique : $\vec{\mathbf{N}}$ ($\mathbf{N}_x = -i\hbar \sum_k \left(y_k \frac{\partial}{\partial z_k} - z_k \frac{\partial}{\partial y_k}\right)$, il est identique au moment cinétique rotationnel si $\vec{\mathbf{L}} = 0$) et $\mathcal{P}_R$ le moment conjugué de Q_R $\left(\mathcal{P}_R = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_R}\right)$. Pour une molécule linéaire on doit définir $3\mathcal{N}-5$ coordonnées normales puisque, compte tenu de la symétrie cylindrique, seuls deux angles d'Euler (θ,φ) sont définis.

Si l'on s'en tient à une molécule rigide, les couplages des mouvements de rotation et de vibration (couplages Coriolis) sont faibles, ce qui permet d'en déduire (après quelques approximations) une nouvelle expression de l'énergie cinétique nucléaire (Bunker, 1979 p. 141) :

$$\mathbb{H}_N = \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}\mu_{\alpha,\beta}\left(\vec{\mathbf{N}}_\alpha - \vec{\mathbf{l}}_{v_\alpha} - \vec{\mathbf{L}}_\alpha\right)\cdot\left(\vec{\mathbf{N}}_\beta - \vec{\mathbf{l}}_{v_\beta} - \vec{\mathbf{L}}_\beta\right) + \frac{1}{2}\sum_R \mathcal{P}_R^2 + U \tag{2.26}$$

où :

- les composantes de $\vec{\mathbf{N}}_\alpha$ sont exprimées en fonction des angles d'Euler,
- α, β sont les indices des axes de coordonnées internes,
- R sont les indices des $3\mathcal{N}-6$ coordonnées normales,
- $\mu_{\alpha\beta}$ sont les éléments de matrice du tenseur inverse d'inertie $\tilde{\tilde{I}}$ (Wilson, *et al.*, 1955, p. 278),
- $\vec{\mathbf{l}}_{v_\alpha} = \sum_{R,S=1}^{3\mathcal{N}-6}\zeta_{R,S}^{\alpha}Q_R\mathcal{P}_S$: moment cinétique de vibration ($\zeta_{R,S}^{\alpha}$ constante de couplage de Coriolis),
- $U = -\frac{\hbar^2}{8}\sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha}$ (constante),
- $\vec{\mathbf{L}} = \vec{R}\times\vec{\mathbf{P}}$, $\left(L_X = -i\hbar\sum_k\left(Y_k\frac{\partial}{\partial Z_k} - Z_k\frac{\partial}{\partial Y_k}\right)\right)$.

Les termes $\mu_{\alpha\beta}$ dépendent strictement des coordonnées Q_R, cependant on peut traiter cette dépendance comme une perturbation en les développant au voisinage de leur position d'équilibre ($\mu_{\alpha\beta}^e$). On obtient ainsi, au premier ordre :

$$\mathbb{H}_N = \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}\mu_{\alpha\beta}^e\vec{\mathbf{N}}_\alpha\vec{\mathbf{N}}_\beta + \frac{1}{2}\sum_{R=1}^{3\mathcal{N}-6}\mathcal{P}_R^2 - \mathbb{H}_{cor} \tag{2.27}$$

où $\mathbb{H}_{cor}$ inclut le couplage vibration-rotation. Ce terme, s'il est négligé permet la séparation complète de l'hamiltonien d'énergie cinétique nucléaire en un terme de vibration et un terme de rotation.

$$\mathbb{H}_N = \mathbb{H}_{rot} + \mathbb{H}_{vib} \tag{2.28}$$

On pourra se reporter au travail de Bramley et ses collaborateurs (Bramley, *et al.*, 1991) pour trouver une étude de l'opérateur d'énergie cinétique dans un système de coordonnées de vibration-rotation, elle fait appel aux propriétés de symétrie du groupe moléculaire de l'acétylène.

On aura aussi remarqué que les règles de commutation du moment cinétique $\vec{\mathbf{N}}$ dans le repère moléculaire sont différentes (signe opposé) à celle que l'on a dans le repère du laboratoire (Van Vleck, 1951 ; Cohen Tannoudji *et al.*, 1986), ceci résulte des propriétés de symétrie des cosinus directeurs :

$$\left[\vec{\mathbf{N}}_\alpha, \vec{\mathbf{N}}_\beta\right] = -i\hbar\sum_\gamma \epsilon_{\alpha\beta\gamma}\vec{\mathbf{N}}_\gamma \tag{2.29}$$

où : $\epsilon_{\alpha\beta\gamma} = 0, -1$ ou $+1$ suivant la «cyclicité» de $(\alpha,\beta,\gamma = x,y,z)$.

En nous plaçant dans l'approximation de Born-Oppenheimer nous avons considéré que les mouvements des électrons n'étaient pas affectés par le mouvement des noyaux, on en déduit la fonction d'onde électronique $|\psi_{élec}\rangle$ obtenue comme solution de l'équation de Schrödinger après avoir négligé les termes d'énergie cinétique nucléaire et de répulsion coulombienne entre noyaux :

$$(\mathbb{H}_e + \mathbf{U})\,|\psi_{élec}\rangle = V_{élec}\,|\psi_{élec}\rangle \tag{2.30}$$

Dans cette équation, les coordonnées nucléaires apparaissent dans le terme $\mathbf{U}$ (voir équation (2.11)), mais ne sont pas des variables dynamiques, ce sont seulement des paramètres (à chaque géométrie nucléaire correspond une énergie et une fonction d'onde électronique). Du point de vue des noyaux, le terme d'énergie $V_{élec}$ agit comme une énergie potentielle. L'équation de Schrödinger pour le mouvement des noyaux est ainsi donnée par :

$$(\mathbb{H}_{vib} + \mathbb{H}_{rot} + V_{élec})\,|\psi_{rv}\rangle = E_{rve}\,|\psi_{rv}\rangle \tag{2.31}$$

Pour un état lié la valeur de la fonction ($V_{élec}$) possède un minimum d'énergie (que l'on appellera $E_{élec}$) et l'on peut obtenir l'équation de Schrödinger de rotation-vibration (de manière à avoir un zéro de la fonction de rotation-vibration en son minimum) :

$$(\mathbb{H}_{vib} + \mathbb{H}_{rot} + \mathbf{U}_N)\,|\psi_{rv}\rangle = E_{rv}\,|\psi_{rv}\rangle \tag{2.32}$$

où :

$$\mathbf{U}_N = V_{élec} - E_{élec} \tag{2.33}$$

$$E_{rv} = E_{rve} - E_{élec} \tag{2.34}$$

L'approximation de Born-Oppenheimer a donc permis de réduire la complexité, transformant le problème initial de résoudre une équation de Schrödinger à $3\mathcal{L} - 3$ dimensions, en celui de résoudre deux équations aux dérivées partielles : une équation électronique impliquant les $3(\mathcal{L} - \mathcal{N})$ coordonnées électroniques et une équation de rotation-vibration impliquant $3\mathcal{N} - 3$ coordonnées.

2.3.2 Equation de Schrödinger de rotation-vibration

D'après l'équation (2.26) nous tirons, dans la cadre de l'approximation déjà discutée (cas d'une molécule non linéaire mais aisément transposable au cas d'une molécule linéaire) :

$$\left(\frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}\mu_{\alpha\beta}\left(\vec{\mathbf{N}}_\alpha - \vec{\mathbf{l}}_{v_\alpha}\right)\cdot\left(\vec{\mathbf{N}}_\beta - \vec{\mathbf{l}}_{v_\beta}\right) + \frac{1}{2}\sum_{R=1}^{3\mathcal{N}-6}\mathcal{P}_R^2 + \mathbf{U}_N\right)|\psi_{rv}\rangle = E_{rv}\,|\psi_{rv}\rangle \tag{2.35}$$

$\mathbf{U}_N$ est une fonction des coordonnées internes qui est nulle si les noyaux sont à leur position d'équilibre. Elle peut être développée suivant une série de Taylor des $3\mathcal{N} - 6$ coordonnées de

déplacements internes ($3\mathcal{N}-5$ pour une molécule linéaire) qui peuvent s'exprimer en fonction des $3\mathcal{N}-6$ coordonnées normales Q_R (Bunker, 1979, p. 171). En se limitant aux termes de second ordre dans l'expression (2.35) les termes se regroupent pour donner l'approximation harmonique (oscillateurs indépendants):

$$\mathbb{H}_{rv} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha}\mu^{e}_{\alpha\alpha}\vec{\mathbf{N}}^2_{\alpha} + \frac{1}{2}\sum_{R}\left(\mathcal{P}^2_R + \lambda_R Q^2_R\right) \tag{2.36}$$

où l'on a fait le choix de prendre les axes de coordonnées (X,Y,Z) comme axes principaux d'inertie (pour l'expression complète voir relation (8-28) in Bunker, 1979).

Après séparation des variables on obtient:

$$E_{rv} \;=\; E_{rot} + E_{vib}$$

où:

$$\left(\frac{1}{2}\sum_{\alpha}\mu^{e}_{\alpha\alpha}\vec{\mathbf{N}}^2_{\alpha}\right)|\psi_{rot}(\theta,\varphi,\chi)\rangle = E_{rot}\,|\psi_{rot}(\theta,\varphi,\chi)\rangle \tag{2.37}$$

$$\frac{1}{2}\left(\mathcal{P}^2_R + \lambda_R Q^2_R\right)|\psi_{vib}\,(Q_R)\rangle = E_{vib}\,|\psi_{vib}\,(Q_R)\rangle \tag{2.38}$$

2.3.3 Energie de vibration

Si nous considérons que tous les modes de vibrations sont découplés, et dans l'approximation harmonique (régie par l'équation (2.38)) nous obtenons une énergie de vibration qui dépend du nombre de quanta v_i dans chacun des n modes de vibrations ($\sum_{i=1}^{n} d_i = (3\mathcal{N}-6)$ ou $(3\mathcal{N}-5)$, d_i dégénérescence du mode i):

$$E_{vib}(v_1, v_2, ..., v_n) = \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{d_i}{2} + v_i\right)h\nu_i \tag{2.39}$$

où les ν_i sont les fréquences des modes i $\left(\nu_i = \frac{\sqrt{\lambda_i}}{2\pi}\right)$. Le tableau 2.1 donne les valeurs des différents modes de vibration pour la molécule d'acétylène.

2.3.4 Energie de rotation

Nous nous intéresserons au cas des molécules possédant une forme de toupies asymétriques de type «prolate» (forme ovoïdale). Dans ce cas, en exprimant les composantes du moment cinétique de rotation en fonction des angles d'Euler et, en faisant le choix de confondre les axes du référentiel moléculaire avec les axes principaux d'inertie, on obtient (adoption de la convention de choix d'axes I^r (King *et al.*, 1943), voir paragraphe 2.3):

$$\mathbb{H}_{rot} = A\vec{\mathbf{R}}_a^2 + B\vec{\mathbf{R}}_b^2 + C\vec{\mathbf{R}}_c^2 \tag{2.40}$$

où $\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b, \mathbf{R}_c$ sont les composantes du moment cinétique de rotation $\vec{\mathbf{R}}$ (en fait $\vec{\mathbf{R}} \sim \vec{\mathbf{N}}$).

En se limitant au cas d'une molécule faiblement asymétrique ($B \sim C$, $\bar{B} = \frac{B+C}{2}$) et ne possédant pas de mode vibrationnel dégénéré (Townes and Schawlow, 1975 p. 50), on peut calculer l'énergie de rotation en fonction des nombres quantiques N et K (K projection de $\vec{\mathbf{N}}$ sur l'axe moléculaire de moindre inertie, $K \leq N$).

$$E_{rot} = \bar{B}\, N(N+1) + (A - \bar{B})\, K^2 \pm \ldots \tag{2.41}$$

où :

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_{aa}} \tag{2.42}$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I_{bb}} \tag{2.43}$$

$$C = \frac{h}{8\pi^2 c I_{cc}} \tag{2.44}$$

et où I_{aa}, I_{bb}, I_{cc} sont les moments principaux d'inertie de la molécule.

Les termes supplémentaires de la formule (2.41) tiennent compte de l'écart à la symétrie qui peut être caractérisé par le coefficient κ ($\kappa = -1$ pour une toupie «prolate» ou aplatie). On notera que K n'est alors plus un bon nombre quantique: les états propres doivent être caractérisés par les nombres quantiques: K_a et K_c projections de $\vec{\mathbf{N}}$ sur les axes principaux d'inertie a et c dans les cas limites respectifs «prolate» et «oblate».

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \tag{2.45}$$

Si l'on s'intéresse au cas d'une molécule linéaire, certains de ses modes sont dégénérés (ce sont les modes ν_4 et ν_5 dans le cas d'une molécule du type YXXY). En l'absence de distorsion centrifuge et en négligeant les termes de couplage de type ℓ, il vient pour l'énergie rotationnelle :

$$E_{rot} = B_v \left(N(N+1) - l_{v_4}^2 - l_{v_5}^2\right) + g_{44}^0\, l_{v_4}^2 + g_{55}^0\, l_{v_5}^2 + \ldots \tag{2.46}$$

où :

- $B_v = B_0 +$ termes dépendants des v_i,
- $|l_{v_4}| = v_4,\ v_4 - 2, \ldots 1$ ou 0, $|l_{v_4}| \leq N$, l_{v_4} valeur propre de l'opérateur $\mathbf{l}_{v_4} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\alpha_4}$ (commute avec l'opérateur hamiltonien moléculaire), α_4 angle de rotation autour de l'axe moléculaire,
- $|l_{v_5}| = v_5,\ v_5 - 2, \ldots 1$ ou 0, $|l_{v_5}| \leq N$, l_{v_5} valeur propre de l'opérateur $\mathbf{l}_{v_5} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\alpha_5}$.

On observe que le coefficient g_{44}^0 de la relation (2.46) joue le rôle de la constante A de la formule (2.41), de même, $l_v = \sum_r l_{v_r}$ nombre quantique total de vibration joue un rôle similaire à K. Cependant, la matrice de rotation n'est pas diagonale (existence d'éléments de matrice non nuls entre les états l_{v_r} et $l_{v_r} \pm 2$), en conséquence, la dégénérescence de l'équation (2.46) est rapidement levée par interaction de Coriolis (résonances-ℓ) (Amat and Nielsen, 1958). La dégénérescence apparente $\pm l_{v_r}$ correspond aux deux sens de rotation possibles de la molécule autour de son axe (similarité avec les électrons d'une molécule diatomique), pour un développement complet le lecteur pourra se reporter aux travaux de Nielsen (Nielsen, 1951). Les valeurs (constantes) des différentes grandeurs caractéristiques de la molécule d'acétylène, dans ses deux états électroniques singulets de plus basse énergie, sont données dans le tableau 2.1.

2.4 Symétries, groupes et fonctions d'onde

A la suite des considérations portant sur les termes intervenant dans l'hamiltonien $\mathbb{H}_0$, il est nécessaire de porter son attention sur les opérations de symétrie laissant cet hamiltonien invariant. Nous ne nous intéresserons dans ce chapitre qu'aux termes constituant l'hamiltonien moléculaire interne, soit le terme $\mathbb{H}_{int} = \mathbb{H}_0 + \mathbb{H}_1 + \mathbb{H}_2 + \mathbb{H}_3$ (voir équation (2.1)). Ces symétries vont permettre de caractériser les états propres de l'hamiltonien, nous en ferons un abondant usage lorsque nous discuterons les règles de sélection.

On présentera un formalisme largement inspiré de l'ouvrage de Bunker en particularisant les résultats à la molécule d'acétylène lorsque cela facilite la compréhension.

2.4.1 Les groupes d'invariance

L'hamiltonien $\mathbb{H}_{int}$ est invariant pour :

- toutes les opérations de translation le long d'une direction fixe de l'espace (homogénéité), ces opérations génèrent le groupe des translations d'espace : $\mathbf{G}_T$ (groupe de Galilée),
- toutes les opérations de rotation de la molécule par rapport à un axe fixe passant par le centre de masse moléculaire (isotropie d'espace). Ces opérations génèrent le groupe des rotations de l'espace à trois dimensions dans l'espace fixe : $\mathbf{K}$(spatial),
- toutes les opérations de permutation des coordonnées électroniques d'espace et de spin (indiscernabilité des électrons), groupe généré : $\mathbf{S}^{(e)}_{\mathcal{L}-\mathcal{N}}$ ($\mathcal{L}-\mathcal{N}$: nombre d'électrons),
- toutes les opérations de permutation des coordonnées des noyaux identiques d'espace et de spin (indiscernabilité des particules identiques) : groupe généré : $\mathbf{G}^{CNP}$,

C_2H_2

$T_0 = 42197.57^{\dagger}$ cm^{-1} [3]

Etat fondamental $\tilde{X}$	Etat excité $\tilde{A}$
$\nu_1 = 3372.4$ cm^{-1} [1]	$\nu_1 = 3040.6$ cm^{-1} [2]
$\nu_2 = 1974.316$ cm^{-1} [5]	$\nu_2 = 1386.9$ cm^{-1} [3]
$\nu_3 = 3288.4$ cm^{-1} [4]	$\nu_3 = 1047.6$ cm^{-1} [3]
$\nu_4 = 609.016$ cm^{-1} [5]	$\nu_4 = 670^{\ddagger}$ cm^{-1} [6]
$\nu_5 = 729.172$ cm^{-1} [5]	$\nu_5 = 2985$ cm^{-1} [6]
	$\nu_6 = 809^{\ddagger}$ cm^{-1} [6]
$B_0 = 1.1766$ cm^{-1} [12]	$A = 13.1$ cm^{-1} [3]
$g^0_{44} = 0.782$ cm^{-1} [12]	$B = 1.12$ cm^{-1} [3]
$g^0_{45} = 6.5820$ cm^{-1} [12]	$C = 1.03$ cm^{-1} [3]
$g^0_{55} = 3.490$ cm^{-1} [12]	
$x^0_{44} = 3.059$ cm^{-1} [12]	r_e(CH) = 1.08 Å [10]
$x^0_{45} = -2.433$ cm^{-1} [12]	r_e(CC) = 1.38 Å [10]
$x^0_{55} = -2.336$ cm^{-1} [12]	$\widehat{\mathrm{CCH}} = 120°$ [10]

C_2D_2

$T_0 = 42270^{\dagger}$ cm^{-1} [8]

Etat fondamental $\tilde{X}$	Etat excité $\tilde{A}$
$\nu_1 = 2705.2$ cm^{-1} [7]	$\nu_1 = 2209.2$ cm^{-1} [8]
$\nu_2 = 1764.8$ cm^{-1} [7]	$\nu_2 = 1305.8$ cm^{-1} [8]
$\nu_3 = 2439.2$ cm^{-1} [7]	$\nu_3 = 845.3$ cm^{-1} [8]
$\nu_4 = 509.2$ cm^{-1} [9]	$\nu_4 = 526^{\ddagger}$ cm^{-1} [8]
$\nu_5 = 538.0$ cm^{-1} [9]	$\nu_5 = 2307$ cm^{-1} [8]
	$\nu_6 = 545$ cm^{-1} [11]
$B_0 = 0.847$ cm^{-1} [9]	$A = 10$ cm^{-1} [8]
$g^0_{44} = 0.45$ cm^{-1} [9]	$B = 0.88$ cm^{-1} [8]
$g^0_{45} = 3.18$ cm^{-1} [9]	$C = 0.78$ cm^{-1} [8]
$g^0_{55} = 2.27$ cm^{-1} [9]	

r_e(CH) = r_e(CD) = 1.06250 Å [7]
r_e(CC) = 1.20241 Å [7]

[1] Kostyk and Welsh (1980a)
[2] Van Craen *et al.* (1985)
[3] Watson *et al.* (1982)
[4] Smith and Winn (1988)
[5] Herman *et al.* (1991b)
[6] Vander Auwera *et al.* (1989)
[7] Kostyk and Welsh (1980b)
[8] Huet and Herman (1989)
[9] Huet *et al.* (1991)
[10] Innes (1954)
[11] Hamilton *et al.* (1989)
[12] Kabbadj *et al.* (1991)

†écart entre énergies de point zéro
‡tentative

TAB. 2.1 - PRINCIPALES CONSTANTES CARACTÉRISANT LA MOLÉCULE D'ACÉTYLÈNE

- l'opération d'inversion des coordonnées de toutes les particules dans le centre de masse de la molécule E^* (les signes des vecteurs polaires sont changés par cette opération alors que les signes des vecteurs axiaux sont inchangés : les interactions faibles sont négligées), groupe généré : $\mathcal{E} = \{E, E^*\}$,
- l'opération de renversement du temps.

On notera que l'échange de deux particules identiques à l'intérieur de la molécule nécessite de distinguer entre deux types de particules : les bosons possédant un spin entier et les fermions possédant un spin demi-entier. Nous prendrons comme une loi empirique, (une démonstration peut être faite sur la base arguments relativistes), le fait que la fonction d'onde moléculaire ne soit pas affectée par l'échange d'une paire de bosons identiques alors que son signe est changé par l'échange d'une paire de fermions identiques (principe d'exclusion de Pauli).

Le groupe de symétrie total ($\mathbf{G}^{tot}$) est le groupe constitué par le produit direct de chacun des ces six groupes.

Les différentes opérations des groupes décrits ci-dessus se distinguent des opérations d'autres groupes qui sont souvent utilisés et auxquels nous ferons aussi référence par la suite (groupe moléculaire ponctuel, groupe de rotation moléculaire). Ce sont des quasi-groupes de symétries dont les opérations ne laissent l'Hamiltonien $\mathbb{H}_{int}$ invariant que sous certaines conditions de faibles couplages, généralement.

Groupe de translation

Ce groupe est sous-tendu par les fonctions d'ondes planes Ψ_{cm}, $\Psi_{cm} = e^{i\vec{k}\vec{r}}$ avec $k^2 = \frac{2ME_{cm}}{\hbar^2}$ ($\vec{P}_{cm} = \hbar\vec{k}$). Comme nous l'avons déjà souligné au paragraphe 2.3.1, nous excluons cette fonction d'onde de la fonction d'onde interne ψ_{int}.

Groupe de rotation

Les représentations irréductibles de ce groupe infini (constitué des opérations de rotations d'angles d'Euler (θ, φ, χ)) sont les «$\mathcal{D}^{[j]}$». L'hamiltonien moléculaire commute avec les opérateurs $\vec{\mathbf{F}}^2$ et $\mathbf{F}_z$ (carré et composante suivant l'axe z du moment cinétique total incluant les noyaux et les électrons).

$$\vec{\mathbf{F}}^2 \,|\psi_{int}(F, m_F)\rangle = F(F+1)\,\hbar^2\,|\psi_{int}(F, m_F)\rangle \tag{2.47}$$

$$\mathbf{F}_z \,|\psi_{int}(F, m_F)\rangle = m_F\,\hbar\,|\psi_{int}(F, m_F)\rangle \tag{2.48}$$

Les fonctions d'onde moléculaires $\psi_{int}(F, m_F)$ se transforment dans le groupe $\mathbf{K}$(spatial) selon la représentation $\mathcal{D}^{[F]}$.

Chaque état propre $|\psi_{int}(F, m_F)\rangle$ possède un dégénérescence de $2F + 1$.

Ce groupe, véritable groupe de symétrie, ne doit pas être confondu avec le groupe des rotations moléculaires dont les éléments ne commutent qu'avec l'hamiltonien d'un rotateur

rigide, pour une toupie sphérique: **K**(mol), pour une toupie symétrique: $\mathbf{D}_\infty$, pour une toupie asymétrique: $\mathbf{D}_2$ (Bunker, 1979, p. 270). Cependant, en l'absence de couplage de Coriolis ou hyperfin par exemple, on pourra confondre les deux groupes (isomorphisme).

Groupe de permutation électronique $\mathbf{S}^{(e)}$

Comme conséquence du principe d'exclusion de Pauli, la fonction d'onde ψ_{int} est nécessairement antisymétrique dans un nombre impair de permutations d'électrons (fermions) et symétrique dans l'autre cas.

Groupe complet de permutation nucléaire $\mathbf{G}^{CNP}$

Pour la molécule d'acétylène C_2H_2, la fonction d'onde ψ_{int} est nécessairement antisymétrique dans l'échange (permutation) des deux protons (fermions) et symétrique dans l'échange des deux atomes de carbone (bosons), alors que pour la molécule deutérée C_2D_2, ψ_{int} reste toujours inchangée dans l'échange des deux deutériums (bosons) et des deux atomes de carbone.

Groupe d'inversion $\mathcal{E}$

Ce groupe possède deux représentations irréductibles Γ_1 et Γ_2, respectivement associées aux valeurs du caractère $+1$ et -1 de l'opération d'inversion E^*. Une fonction d'onde moléculaire ψ_{int} est identifiable par la symétrie d'inversion $(+)$ ou $(-)$ appelée «parité».

Renversement du temps

Un système conservatif (invariant par renversement du temps) possède un hamiltonien réel, dans ce cas, s'il est constitué d'un nombre pair de particules de spin 1/2 ces états propres sont réels, s'il est constitué d'un nombre impair, chaque vecteur propre est au moins deux fois dégénéré (dégénérescence de Kramers); cette dégénérescence peut être levée par un champ magnétique externe (Messiah, 1964, chapitre XV). En fait, si le système possède d'autre propriétés de symétrie (de rotation notamment), ces caractéristiques perdent beaucoup de leur intérêt et cette opération de symétrie ne donne pas naissance à une classification des niveaux différente de celle issue de la théorie des groupes (Wigner, 1960, chapitre 26; Hougen, 1963): il n'y a pas de nombre quantique supplémentaire. On admettra, ici, qu'en présence d'un champ magnétique externe, l'invariance est conservée en changeant le signe du champ magnétique.

2.4.2 Classification des fonctions d'onde dans l'échange des spins

2.4.2.1 Symétrie de la fonction d'onde totale

Nous avons montré, au cours du paragraphe 2.3, comment l'on pouvait séparer les termes d'énergie électronique, vibrationnelle, rotationnelle et translationnelle dans l'hamiltonien $\mathbb{H}_0$ qui

ne fait pas intervenir de moment magnétique de spin ce qui permet la séparation des fonctions d'onde propres de $\mathbb{H}'_0$.

$$|\psi_{rve}\rangle = |\psi_{élec}\rangle \otimes |\psi_{vib}\rangle \otimes |\psi_{rot}\rangle \tag{2.49}$$

Si nous considérons maintenant les termes $\mathbb{H}_1$, $\mathbb{H}_2$ et $\mathbb{H}_3$ comme partie intégrante de l'hamiltonien moléculaire, nous devons considérer les spins électroniques et nucléaires. Nous introduisons le moment cinétique électronique de spin total $\vec{\mathbf{S}}$ ($\vec{\mathbf{S}} = \vec{\mathbf{s}}_1 + \vec{\mathbf{s}}_2$, puisque seuls sont couplés les spins des deux électrons périphériques «appariés», les douze autres électrons formant des couches complètes de spin total nul) et le moment cinétique nucléaire de spin total $\vec{\mathbf{I}}$ $\left(\vec{\mathbf{I}} = \vec{\mathbf{i}}_A + \vec{\mathbf{i}}_B\right.$, seul les deux noyaux d'hydrogène (ou de deutérium) étant porteur de spin non nul). Nous sommes ainsi ramenés à traiter le cas de la molécule d'hydrogène (nous oublierons le rôle des moments magnétiques de spin des atomes de carbone). Les espaces de spin étant disjoints de espace tri-dimensionnel dans le cas de faibles couplages *spin-spin*, et *spin-orbite* ($\mathbb{H}_0 \gg \mathbb{H}_i$, $i = 1$-3), nous pouvons maintenant factoriser la fonction d'onde $|\psi_{int}\rangle$, comme il suit :

$$|\psi_{int}\rangle = |\psi_{élec}\rangle \otimes |\psi_{vib}\rangle \otimes |\psi_{rot}\rangle \otimes \left|\psi_{\vec{\mathbf{S}}}\right\rangle \otimes \left|\psi_{\vec{\mathbf{I}}}\right\rangle \tag{2.50}$$

Avant d'examiner le comportement individuel de chacune des fonctions d'onde composant ce produit sous l'effet des différentes opérations de symétries nous pouvons déjà déduire quelques comportements par rapport à la permutation des noyaux et des électrons puisque la symétrie de la fonction $|\psi_{int}\rangle$ par rapport à ces échanges (groupes $\mathbf{S}^{(e)}$ et $\mathbf{G}^{CNP}$) a été discutée au paragraphe 2.4.1.

Soit $\Gamma^{(e)}_{int}$ la représentation irréductible de la fonction $|\psi_{int}\rangle$ dans le groupe de permutation des électrons et $\Gamma^{(N)}_{int}$ la représentation irréductible dans le groupe de permutation des noyaux identiques. On doit avoir les relations (voir paragraphe 2.4.1 pour la définition de Γ_1 et Γ_2) :

$$\Gamma^{(e)}_{int} = \Gamma^{(e)}_2 \tag{2.51}$$

$$\begin{aligned} \Gamma^{(N)}_{int} &= \Gamma^{(N)}_2 \text{ pour } C_2H_2 \\ \Gamma^{(N)}_{int} &= \Gamma^{(N)}_1 \text{ pour } C_2D_2 \end{aligned} \tag{2.52}$$

avec :

$$\Gamma^{(e)}_{int} = \Gamma^{(e)}_{élec} \otimes \Gamma^{(e)}_{vib} \otimes \Gamma^{(e)}_{rot} \otimes \Gamma^{(e)}_{\vec{\mathbf{S}}} \otimes \Gamma^{(e)}_{\vec{\mathbf{I}}} \tag{2.53}$$

$$\Gamma^{(N)}_{int} = \Gamma^{(N)}_{élec} \otimes \Gamma^{(N)}_{vib} \otimes \Gamma^{(N)}_{rot} \otimes \Gamma^{(N)}_{\vec{\mathbf{S}}} \otimes \Gamma^{(N)}_{\vec{\mathbf{I}}} \tag{2.54}$$

Les fonctions d'onde $|\psi_{rot}\rangle$ et $|\psi_{vib}\rangle$ sont des fonctions des seules coordonnées nucléaires et sont donc invariantes par permutation des électrons, par contre, la fonction $|\psi_{élec}\rangle$ est une fonction des coordonnées électroniques et nucléaires. De même, la fonction $\left|\psi_{\vec{\mathbf{S}}}\right\rangle$ est totalement symétrique dans l'échange des noyaux. Nous en déduisons à l'aide des relations (2.51) à (2.54) :

$$\Gamma_{élec}^{(e)} \otimes \Gamma_{\vec{S}}^{(e)} = \Gamma_2^{(e)} \tag{2.55}$$

$$\Gamma_{élec}^{(N)} \otimes \Gamma_{rot}^{(N)} \otimes \Gamma_{vib}^{(N)} \otimes \Gamma_{\vec{I}}^{(N)} = \Gamma_2^{(N)} \text{ pour } C_2H_2 \tag{2.56}$$

$$\Gamma_{élec}^{(N)} \otimes \Gamma_{rot}^{(N)} \otimes \Gamma_{vib}^{(N)} \otimes \Gamma_{\vec{I}}^{(N)} = \Gamma_1^{(N)} \text{ pour } C_2D_2 \tag{2.57}$$

2.4.2.2 Symétrie des fonctions d'onde rovibroniques

Pour les deux électrons il est facile de voir que le produit direct des deux espaces individuels de spin électronique donne ($s_1 = s_2 = 1/2$) :

$$\begin{array}{lcl} |S \;\; m_S\rangle & & |m_{s_1} \;\; m_{s_2}\rangle \\ |1 \;\; +1\rangle & = & |1/2 \;\; 1/2\rangle \\ |1 \;\; -1\rangle & = & |-1/2 \;\; -1/2\rangle \\ |1 \;\; 0\rangle & = & \dfrac{|1/2 \;\; -1/2\rangle + |-1/2 \;\; 1/2\rangle}{\sqrt{2}} \\ |0 \;\; 0\rangle & = & \dfrac{|1/2 \;\; -1/2\rangle - |-1/2 \;\; 1/2\rangle}{\sqrt{2}} \end{array} \tag{2.58}$$

Les états $S = 1$ (triplets) se transforment comme la représentation $\Gamma_1^{(e)}$ alors que l'état $S = 0$ (singulet) se transforme comme la représentation $\Gamma_2^{(e)}$.

Par des considérations similaires sur les noyaux (isomorphisme), pour la molécule C_2H_2 on obtient des états de spin nucléaire total $I = 0$ (de poids statistique égal à 1) qui se transforment selon la représentation $\Gamma_2^{(N)}$ et les états de spin nucléaire $I = 1$ (de poids statistique égal à 3) qui se transforment selon la représentation $\Gamma_1^{(N)}$.

Nous en déduisons que nécessairement :

- la fonction d'onde électronique $|\psi_{élec}\rangle$ est antisymétrique (a) dans l'échange des électrons pour les états triplets et symétrique (s) dans le même échange pour les états singulets,

- la fonction d'onde rovibronique $|\psi_{rve}\rangle$ de C_2H_2 est antisymétrique (a) dans l'échange des noyaux identiques ($i_1 = i_2 = 1/2$) pour les états de poids statistique égal à 3 et symétrique (s) dans le même échange pour les états de poids statistique égal à 1,

- la fonction d'onde rovibronique $|\psi_{rve}\rangle$ de C_2D_2 est antisymétrique (a) dans l'échange par paire des noyaux identiques ($i_1 = i_2 = 1$) pour les états de poids statistique égal à 3 ($I = 1$) et symétrique (s) pour le même échange pour les états de poids statistique égal à 6 ($I = 0,2$).

2.4.3 Groupe de symétrie moléculaire

L'intérêt de ce groupe est de permettre de classer les fonctions d'onde rovibroniques, les opérations du groupe de symétrie moléculaire ($\mathbf{G}^{MS}$) commutant avec $\mathbb{H}_{int}$. Il se différentie du groupe de symétrie ponctuel dans la mesure où ce dernier ne concerne que les variables vibroniques (déplacements vibrationnels, coordonnées électroniques), le système d'axe de la molécule étant fixe. Cependant, en l'absence de couplage rotation-vibration (cas d'une molécule rigide) ces deux groupes sont isomorphes (Bunker, 1979, p. 275 ; Hougen, 1962 ; Hougen, 1963).

Le groupe de symétrie moléculaire est un sous-groupe du groupe produit : $\mathbf{G}^{CNP} \otimes \mathcal{E}$ que l'on note $\mathbf{G}^{CNPI}$. Il s'obtient en éliminant les opérations du groupe $\mathbf{G}^{CNPI}$ donnant des résultats redondants liés à la non prise en compte d'un certain nombre d'opérations de permutation des noyaux de carbone, par exemple.

Pour ce qui concerne la molécule d'acétylène le groupe de symétrie moléculaire est constitué ainsi : $\{E, p, E^*, p^*\}$, où p est l'opération de permutation des noyaux identiques. La molécule d'acétylène est susceptible d'être observée dans trois géométries différentes auxquelles sont associées les groupes de symétries moléculaires suivants (voir tables de caractères en annexe) :

- $D_{\infty h}(M)$ lorsque la molécule est linéaire,
- $C_{2v}(M)$ lorsque la molécule est planaire pliée *cis*,
- $C_{2h}(M)$ lorsque la molécule est planaire pliée *trans*.

Chaque opération du groupe de symétrie moléculaire (transformant les coordonnées vibroniques, les angles d'Euler et les spins nucléaires) peut-être écrite sous la forme d'un produit de trois opérateurs portant sur les coordonnées vibroniques (groupe de symétrie ponctuel), les angles d'Euler (groupe de symétrie des rotations moléculaires), la permutation des spins nucléaires. Exemple, pour la molécule d'acétylène dans une conformation centro-symétrique) :

$$p^* = [(1,2)(3,4)]^* = \hat{O}_i \; R^0 \; P(1,2)(3,4) \tag{2.59}$$

où :

- $\hat{O}_i$ est l'opération d'inversion du groupe ponctuel,
- R^0 est l'opération de rotation d'angle nul du groupe de rotation,
- $P(12)(34)$ est l'opération de permutation des spins nucléaires (1,2) et (3,4) : les noyaux 1 et 2 correspondent aux deux atomes d'hydrogènes (ou aux isotopes) et les noyaux 3 et 4 correspondent aux deux atomes de carbones.

On remarquera qu'en ce qui concerne les molécules centro-symétriques ($D_{\infty h}$, C_{2h}), l'opération d'inversion $\left(\hat{O}_i\right)$ du groupe ponctuel est une vraie symétrie de l'hamiltonien rovibronique

(et pas seulement vibronique comme les autres opérations des groupes centro-symétriques). Si les effets de couplages dus aux termes de spins nucléaires sont faibles alors l'opération d'inversion ($\widehat{O}_i$) sera une quasi-opération de symétrie pour l'hamiltonien $\mathbb{H}_{int}$[3] qui donne les caractéristiques *g, u* (symétrie, antisymétrie), laquelle est brisée s'il existe des interactions nucléaires.

2.4.4 Classification des fonctions d'onde (moléculaires) dans le groupe de symétrie moléculaire

2.4.4.1 Symétrie des fonctions d'onde internes

La fonction d'onde $|\psi_{int}\rangle$ est antisymétrique dans l'échange des protons pour l'isotopomère C_2H_2 (on ne tient pas compte de l'échange des atomes de carbone), elle est symétrique dans l'échange des deutérium pour C_2D_2. En tenant compte des tables de caractères pour chacune des géométries moléculaires on établit le tableau suivant :

Configurations	Représentation	Parité
C_2H_2	B_1	$(-)$
(cis)	B_2	$(+)$
C_2D_2	A_1	$(+)$
(cis)	A_2	$(-)$
C_2H_2	B_g	$(-)$
$(trans)$	B_u	$(+)$
C_2D_2	A_g	$(+)$
$(trans)$	A_u	$(-)$
C_2H_2	X_g	$(-)$
$(linéaire)$	X_u	$(+)$
C_2D_2	X_g	$(+)$
$(linéaire)$	X_u	$(-)$

X est mis à la place de Σ, Π, Δ, ...

TAB. 2.2 - PARITÉS ET SYMÉTRIES DE DE LA FONCTION D'ONDE INTERNE (ψ_{int}) POUR LES DIFFÉRENTES GÉOMÉTRIES DE LA MOLÉCULE

2.4.4.2 Symétrie des fonctions d'onde rovibroniques

Au vu du tableau 2.2 et des relations (2.56) et (2.57) nous en déduisons le tableau 2.3.

[3]Cette opération est différente de l'opération E^* qui elle donne la symétrie de parité

	$\Gamma_{rve}^{(N)}$	Γ_{rve}	$\Gamma_{\vec{J}}$	Γ_{int}	Parité	Poids statistique
C_2H_2	s	A_1	B_2	B_2	(+)	1
(cis)	a	A_2	B_2	B_1	(−)	1
C_{2v}	s	B_1	A_1	B_1	(−)	3
	a	B_2	A_1	B_2	(+)	3
C_2D_2	s	A_1	A_1	A_1	(+)	6
(cis)	s	A_2	A_1	A_2	(−)	6
C_{2v}	a	B_1	B_2	A_2	(−)	3
	a	B_2	B_2	A_1	(+)	3
C_2H_2	s	A_g	B_u	B_u	(+)	1
$(trans)$	s	A_u	B_u	B_g	(−)	1
C_{2h}	a	B_g	A_g	B_g	(−)	3
	a	B_u	A_g	B_u	(+)	3
C_2D_2	s	A_g	A_g	A_g	(+)	6
$(trans)$	s	A_u	A_g	A_u	(−)	6
C_{2h}	a	B_g	B_u	A_u	(−)	3
	a	B_u	B_u	A_g	(+)	3
C_2H_2	s	Σ_g^+	Σ_u^+	Σ_u^+	(+)	1
$(linéaire)$	a	Σ_g^-	Σ_g^+	Σ_g^-	(−)	3
$D_{\infty h}$	a	Σ_u^+	Σ_g^+	Σ_u^+	(+)	3
	s	Σ_u^-	Σ_u^+	Σ_g^-	(−)	1
C_2D_2	s	Σ_g^+	Σ_g^+	Σ_g^+	(+)	6
$(linéaire)$	a	Σ_g^-	Σ_u^+	Σ_u^-	(−)	3
$D_{\infty h}$	a	Σ_u^+	Σ_u^+	Σ_g^+	(+)	3
	s	Σ_u^-	Σ_g^+	Σ_u^-	(−)	6

TAB. 2.3 - REPRÉSENTATIONS IRRÉDUCTIBLES DES GROUPES DE SYMÉTRIE MOLÉCULAIRE DE LA MOLÉCULE D'ACÉTYLÈNE

La classification des fonctions d'onde vibrationnelles et rotationnelles nécessite de distinguer le cas où la molécule se trouve dans une géométrie linéaire du cas où elle se trouve dans une géométrie seulement planaire, cette distinction était déjà apparue au paragraphe 2.3.4 lors du traitement des énergies, nous traiterons donc, ces deux géométries séparément, dans les paragraphes suivants.

2.4.5 Classification des fonctions d'onde rotationnelle et vibrationnelle dans les géométries planaires

2.4.5.1 Classification des fonctions d'onde vibrationnelles

A partir de l'expression de l'énergie propre (2.39) nous pouvons calculer l'expression des fonctions d'onde propres. Dans l'approximation des oscillateurs harmoniques non couplés (de fréquence ν_R), celles-ci s'expriment sous la forme d'un produit de fonctions d'onde associées chacune à un oscillateur. Ces dernières s'exprimant sous la forme de polynômes d'Hermite. Pour l'état fondamental ($v_1 = v_2 = \ ... \ = v_{3\mathcal{N}-6} = 0$) :

$$\psi_{vib}^{(0)} = \prod_{R=1}^{3\mathcal{N}-6} \left(\frac{2\,\nu_R}{\hbar}\right)^{1/4} e^{-\frac{\nu_R}{2\hbar}Q_R^2} \tag{2.60}$$

où les Q_R sont les coordonnées normales (voir paragraphe 2.3.2). La figure 2.2 donne les symétries des différents modes de vibration.

On observe que cette fonction est totalement symétrique (état vibrationnel fondamental) dans le groupe de symétrie moléculaire. Pour un état possédant v_R quanta de vibration dans le mode de fréquence ν_R on exprimera la fonction d'onde vibrationnelle sous la forme :

$$\psi_{vib} = \prod_{R=1}^{3\mathcal{N}-6} N_{v_R} H_{v_R}\left(\frac{\nu_R}{\hbar}Q_R^2\right) e^{-\frac{\nu_R}{2\hbar}Q_R^2} = \prod_{R=1}^{3\mathcal{N}-6} \psi_{\nu_R}^{(v_R)} \tag{2.61}$$

où :

$$N_{v_R} = \frac{\left(\frac{\nu_R}{\hbar}\right)^{1/4}}{\sqrt{\sqrt{\pi}\ 2^{v_R}\ (v_R)!}} \tag{2.62}$$

et $H_{v_R}\left(\frac{\nu_R}{\hbar}Q_R^2\right)$ sont des polynômes d'Hermite, voir appendice III in (Wilson *et al.*, 1955).

Les coordonnées Q_R se transforment selon l'une des représentations irréductibles du groupe de symétrie moléculaire (voir tableau 2.3), ceci permet de déterminer la symétrie des fonctions d'onde vibrationnelles $\psi_{\nu_R}^{(v_R)}$ puis celle de la fonction d'onde ψ_{vib}.

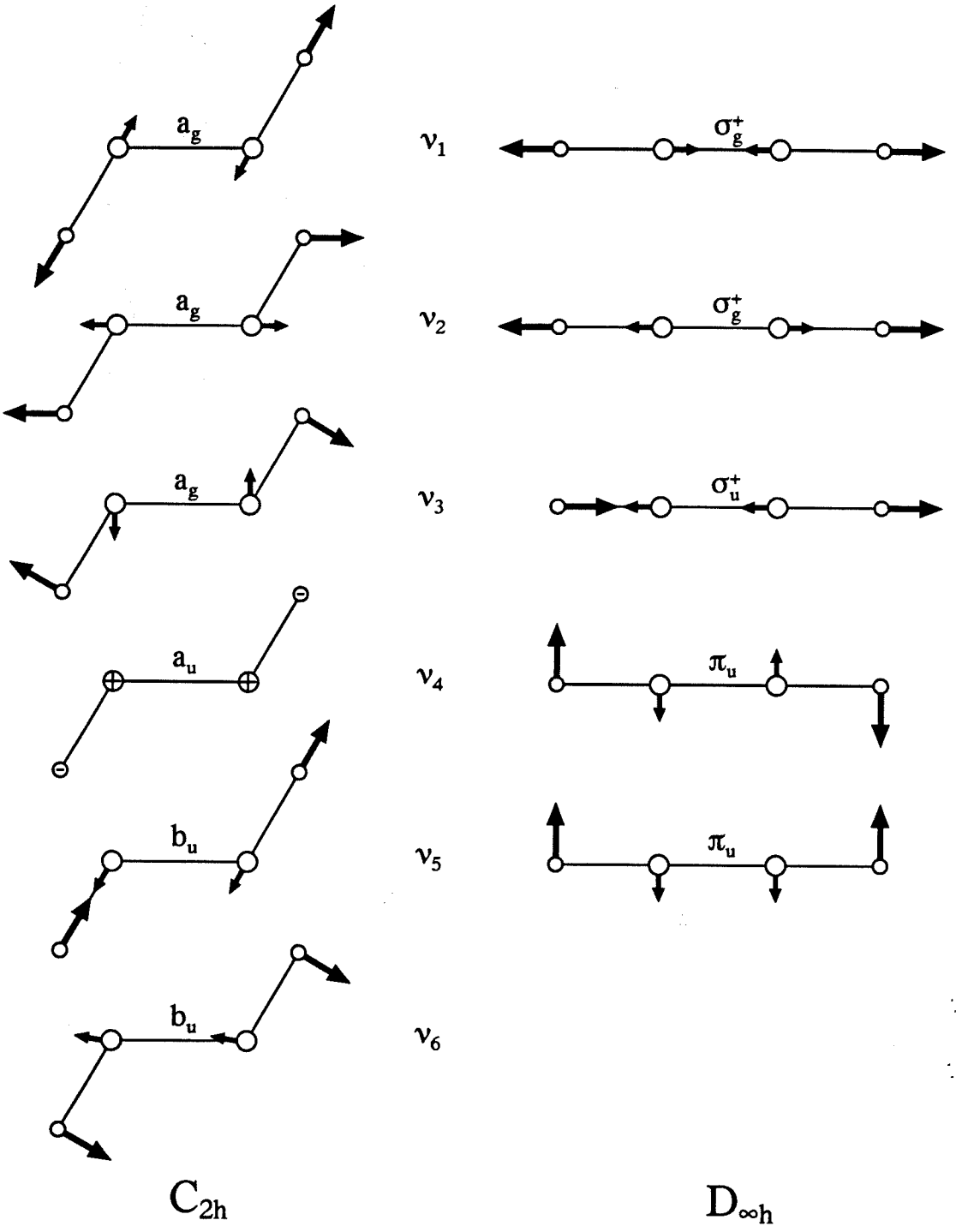


FIG. 2.2 - MODES DE VIBRATION ET SYMÉTRIES DE LA MOLÉCULE D'ACÉTYLÈNE DANS LES ÉTATS ÉLECTRONIQUES SINGULETS DE PLUS BASSE ÉNERGIE S_0 ET S_1

2.4.5.2 Classification des fonctions d'onde rotationnelles

La résolution de l'équation de Schrödinger de l'hamiltonien rotationnel tel qu'il est donné par la relation (2.40), permet normalement d'exprimer les fonctions d'onde de rotation pour un rotateur asymétrique rigide. Pour y parvenir il faut exprimer l'hamiltonien considéré dans la base du rotateur symétrique, puis diagonaliser la matrice obtenue pour tenir compte de l'asymétrie. Il n'est pas question de présenter, ici, les détails de ce formalisme, de plus il n'est absolument pas nécessaire pour discuter la symétrie des fonctions d'onde. Dans le cas d'une toupie symétrique, dans l'approximation «prolate», nous avons vu que les états propres étaient dégénérés si $K \neq 0$ ($K \simeq K_a$)[4], ce qui donne pour fonction d'onde propre (on pourra se reporter au paragraphe 2.3.1 pour la définition du moment cinétique de rotation $\vec{\mathbf{N}}$) :

$$|\psi_{rot}^{sy}\rangle = |N\ K_{\pm}\ m_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|N\ K\ m_N\rangle \pm |N\ -K\ m_N\rangle] \tag{2.63}$$

L'expression complète des fonctions d'onde $|N\ K\ m_N\rangle$ est assez complexe (voir expression (8-67) in Bunker, 1979), dans le cas d'une toupie sphérique elles s'expriment en fonctions des harmoniques sphériques $Y^N_{m_N}(\theta,\varphi)$, dans l'approximation de la toupie symétrique elles peuvent être exprimées en fonction des éléments de matrice $\mathcal{D}^{(N)}_{m_N,K}(\theta,\varphi,\chi)$:

$$\mathcal{D}^{(N)}_{K,m_N}(\theta,\varphi,\chi) = \left\langle N\ K \left| \mathcal{D}^{[N]} \right| N\ m_N \right\rangle \tag{2.64}$$

de l'opérateur générateur des rotations associé aux l'angles d'Euler (θ,φ,χ).

Selon les définitions de Messiah (Messiah, 1964) et Bowater (Bowater *et al.*, 1973) qui adoptent un point de vue actif (on pourra se reporter à la référence (Bouten, 1969) pour examiner quelques points de discussion portant sur les points de vue actif ou passif) :

$$\mathcal{D}^{[N]} = e^{-i\varphi \mathbf{N}_z} \cdot e^{-i\theta \mathbf{N}_y} \cdot e^{-i\chi \mathbf{N}_z} \tag{2.65}$$

Finalement (après normalisation) :

$$|N\ K\ m_N\rangle = \sqrt{\frac{2N+1}{8\pi^2}}\, \mathcal{D}^{(N)*}_{m_N,K}(\theta,\varphi,\chi) \tag{2.66}$$

On remarque que la notation des angles d'Euler (θ,φ,χ) est compatible avec celle de Messiah (1964), Edmonds (1960) et Wilson *et al.*, (1955), qui utilisent les angles (α,β,γ), si l'on pose $\alpha = \varphi$, $\beta = \theta$ et $\gamma = \chi$; elle est alors aussi compatible avec la notation des harmoniques sphériques que nous avons adoptée. Dans ces conditions, nous avons la compatibilité des notations de la matrice de rotation avec Messiah :

$$\mathcal{D}^{(N)*}_{m_N,K}(\theta,\varphi,\chi) = R^{(N)}_{K\,m_N}(\alpha,\beta,\gamma) \tag{2.67}$$

[4] dans le cas oblate $K \simeq K_c$.

Nous nous contenterons de ce formalisme pour le cas d'un toupie faiblement asymétrique, il permet d'utiliser toute les règles liées à l'algèbre des opérateurs moments cinétiques. Nous retiendrons, tout de même, que K n'est pas strictement un bon nombre quantique et que les règles de sélection qui lui seront dévolues ne seront donc pas absolues.

Les fonctions d'onde rotationnelles $|\psi_{rot}\rangle$ doivent, bien entendu, se transformer selon l'une des représentations irréductibles du groupe moléculaire. La symétrie des fonctions dépend des angles d'Euler (θ,φ,χ), pour déterminer les propriétés de transformation de ces fonctions $|N\ K\ m_N\rangle$ on doit d'abord déterminer les propriétés de symétrie des angles d'Euler. Pour chacune des opérations du groupe de symétrie moléculaire on peut trouver une rotation équivalente. Nous nous contenterons, ici de déterminer l'effet de ces rotations sur les fonctions d'onde propres de rotation (en adoptant un point de vue passif). Le groupe est engendré par deux types de rotation : les rotations d'un angle β autour de l'axe Z notées : R_Z^β, et les rotations d'un angle π autour d'un axe dans le plan (X,Y) faisant un angle α avec l'axe X notée : R_α^π (voir table des caractères en annexe). Les opérations R_Z^β et R_α^π commutent avec l'hamiltonien $\mathbb{H}_{int}$ ainsi qu'avec les composantes $\vec{\mathbf{F}}^2$ et $\mathbf{F}_z$ du moment cinétique total. On en déduit (pour un spin entier) :

$$R_Z^\beta\ |N\ K\ m_N\rangle = e^{iK\beta}\ |N\ K\ m_N\rangle \tag{2.68}$$

$$R_\alpha^\pi\ |N\ K\ m_N\rangle = (-1)^N\ e^{-2iK\alpha}\ |N\ -K\ m_N\rangle \tag{2.69}$$

$$R_Z^\beta\ |N\ 0\ 0\rangle = |N\ 0\ 0\rangle \tag{2.70}$$

$$R_\alpha^\pi\ |N\ 0\ 0\rangle = (-1)^N\ |N\ 0\ 0\rangle \tag{2.71}$$

Les symétries des vecteurs d'état $|N\ K_a\ m_N\rangle$ et $|N\ K_c\ m_N\rangle$ sont obtenues en examinant leur comportement dans chacune des opérations du groupe de symétrie considéré. A celles-ci sont associées des rotations équivalentes dont les propriétés dépendent des angles d'Euler, et donc du type de représentation I^r pour les états $|N\ K_a\ m_N\rangle$ et III^r pour les états $|N\ K_c\ m_N\rangle$ (voir début du paragraphe 2.3). On en déduit le tableau 2.4.

K_a/K_c		Γ_{rot} (C_{2v})	Γ_{rot} (C_{2h})
0	N pair	A_1	A_g
	N impair	B_1	B_g
pair		$A_1 \oplus B_1$	$A_g \oplus B_g$
impair		$A_2 \oplus B_2$	$A_g \oplus B_g$

TAB. 2.4 - SYMÉTRIES ROTATIONNELLES DES TOUPIES PROLATE ET OBLATE

Connaissant l'énergie de rotation des états dans les deux cas limites de forme «prolate» et «oblate» :

$$E_{rot}^{pro} = C\,N\,(N+1) + (A-C)\,K_a^2 \tag{2.72}$$

$$E_{rot}^{obl} = A\,N\,(N+1) - (A-C)\,K_c^2 \tag{2.73}$$

où les quantités : A, B et C sont définies par les relations 2.42 à 2.44, nous pouvons tracer le diagramme d'énergies et y reporter les résultats du tableau 2.4 comme nous l'avons fait sur la figure 2.3 pour le groupe de symétrie C_{2h}.

La figure 2.3 permet d'établir une relation directe entre la parité des nombres rotationnels K_a et K_c, et la symétrie rotationnelle des états : voir tableau 2.5. Nous avons aussi distingué les combinaisons + et −, notées $\langle + \rangle$ et $\langle - \rangle$ associées aux états propres K_+ et K_- $\left(|K_\pm\rangle = \frac{|K\rangle \pm |-K\rangle}{\sqrt{2}}\right)$.

K_a	K_c	Γ_{rot} (C_{2v})	Γ_{rot} (C_{2h})
pair	pair	A_1	A_g
pair	impair	B_1	B_g
impair	pair	B_2	A_g
impair	impair	A_2	B_g

TAB. 2.5 - SYMÉTRIES ROTATIONNELLES DES TOUPIES ASYMÉTRIQUES

La figure 2.3 et le tableau 2.3 permettent alors de déduire les représentations irréductibles des fonctions d'onde rovibroniques connaissant évidemment les représentations des fonctions d'onde vibroniques ce qui permet d'associer, à chacun des états rotationnels dans le cas d'une toupie asymétrique, leur parité et leur poids statistique.

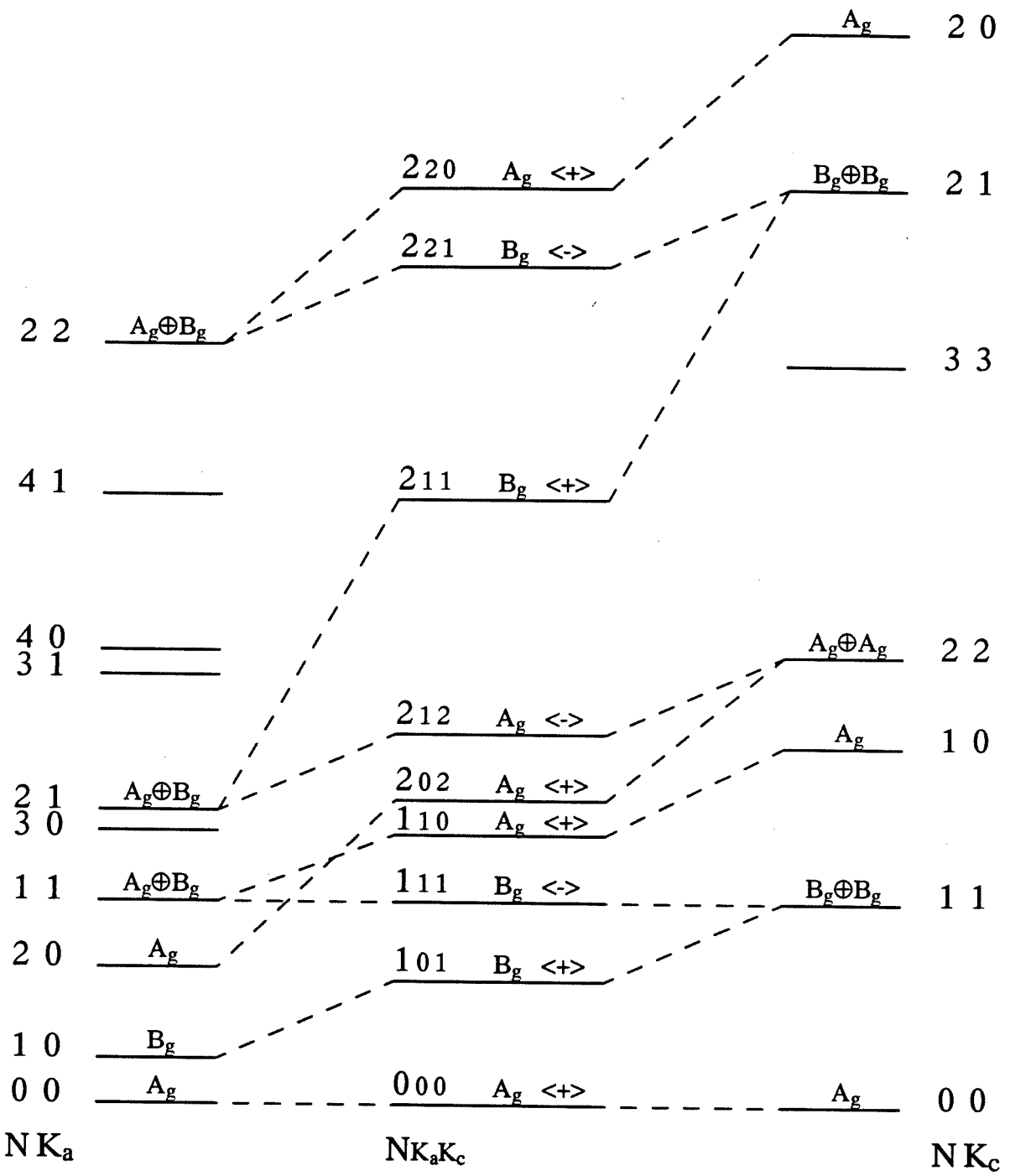
On peut aussi introduire la caractérisation standardisée (e, f) des états rovibroniques (Brown *et al.*, 1975) définie par :

- les états (e) sont ceux dont la parité est donnée par $(-1)^N$,
- les états (f) sont ceux dont la parité est donnée par $(-1)^{N+1}$.

2.4.6 Classification des fonctions d'onde rotationnelle et vibrationnelle dans le cas d'une géométrie linéaire

2.4.6.1 Oscillateur harmonique bi-dimensionnel

Dans le cas d'une molécule non linéaire nous avons séparé les fonctions d'onde électronique, vibrationnelle et rotationnelle en arguant de faible couplage des moments cinétiques angulaires. Dans le cas de molécules linéaires, nous devons nous montrer un peu plus prudent dans la mesure où le moment cinétique angulaire électronique $(\vec{\mathbf{L}})$ peut ne pas être nul (par rapport au référentiel moléculaire) et donner naissance à une projection Λ non nulle sur l'axe internucléaire.



Dans la partie gauche de la figure: les niveaux d'énergie dans l'approximation prolate ($E_{rot}^{pro} = C\,N(N+1) + (A-C)\,K_a^2$), dans la partie droite: les niveaux d'énergie dans l'approximation oblate $\left(E_{rot}^{obl} = A\,N(N+1) - (A-C)\,K_c^2\right)$.

FIG. 2.3 - SYMÉTRIES ROTATIONNELLES DES NIVEAUX D'ÉNERGIE (CAS D'UNE TOUPIE ASYMÉTRIQUE) DANS LE GROUPE DE SYMÉTRIE MOLÉCULAIRE $C_{2h}(M)$

Ayant calculé l'énergie propre au premier ordre (formule (2.46)) nous pouvons alors calculer la fonction d'onde propre dans le cas d'un rotateur rigide et dans le cas *b*) de Hund (voir Bunker, 1979 chapitre 12):

$$\psi_{rot}^{lin} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} Y_{m_N}^N(\theta,\varphi)\, e^{-iK\chi} \tag{2.74}$$

avec $N \geq K$ (voir le cas des molécules planaires paragraphe 2.4.4.2).

Concernant la fonction d'onde vibrationnelle, les $(\mathcal{N}-1)$ modes non dégénérés ne posent pas de problèmes particuliers, l'expression en est identique à la formule (2.61); par contre pour les $(\mathcal{N}-2)$ modes doublement dégénérés on doit considérer les fonctions propres d'un oscillateur harmonique (homogène) à deux dimensions, à l'ordre zéro:

$$\psi_{vib}^{(dg)} = \prod_{r=\mathcal{N}}^{2\mathcal{N}-3} \psi_{\nu_r}^{(v_r)}\, e^{il_{v_r}\alpha_r} \tag{2.75}$$

avec: $|l_{v_r}| = v_r,\ v_r-2,\ \ldots,\ 1$ ou 0, et:

$$l_v = \sum_{r=\mathcal{N}}^{2\mathcal{N}-3} l_{v_r} \tag{2.76}$$

La fonction d'onde électronique possède une symétrie cylindrique et s'exprime donc sous la forme:

$$\psi_{élec} = \Theta_{élec}\, e^{i\Lambda\chi_e} \tag{2.77}$$

χ_e étant un angle de rotation autour de l'axe Z (moment conjugué de $\mathbf{L}_Z$, voir figure 2.1).

Dans le cas le plus général où le nombre quantique Λ peut ne pas être nul et dans le cas *b*) de Hund, nous avons la relation: $K = \Lambda + l_v$. Du fait du couplage entre les états l_{v_r} et $l_{v_r} \pm 2$ (états propres d'un oscillateur harmonique à deux dimensions à l'ordre zéro) induit par des termes anharmoniques de second-ordre de l'hamiltonien $\mathbb{H}_{int}$ (Nielsen, 1951), les nombres quantiques l_{v_r} perdent leur caractère d'être de bons nombres quantiques et seule leur somme (l_v) est un bon nombre quantique. Ceci permet de regrouper les termes de dépendance angulaire des fonctions d'onde rotationnelle (2.74) et vibrationnelle dégénérée (2.75): voir paragraphe suivant.

2.4.6.2 Symétrie des fonctions d'onde

Le groupe de symétrie ponctuel d'une molécule linéaire centro-symétrique telle que l'acétylène est le groupe $D_{\infty h}$ possédant un nombre infini de représentations, le groupe de symétrie moléculaire à considérer est le groupe $D_{\infty h}(M)$ qui ne comprend que quatre éléments $\{E, p, E^*, p^*\}$ donnant naissance aux quatre représentations irréductibles Σ_g^+, Σ_u^+, Σ_g^- et Σ_u^-. Ce groupe n'est donc pas isomorphe au groupe ponctuel. Pour traiter les symétries des fonctions d'onde rovibroniques identiquement au cas des molécules planaires on définit le groupe moléculaire étendu $D_{\infty h}(EM)$: voir table de caractères en annexe.

K	Γ_{rot}
0 (J pair)	Σ_g^+
0 (J impair)	Σ_g^-
± 1	Π_u
± 2	Δ_g
..	...

TAB. 2.6 - REPRÉSENTATIONS IRRÉDUCTIBLES DANS LE GROUPE DE SYMÉTRIE MOLÉCULAIRE ÉTENDU $D_{\infty h}(EM)$

De façon identique à ce que l'on a pu faire avec les groupes de symétrie non linéaires on peut exprimer chacune des opérations du groupe $D_{\infty h}(EM)$ en fonction de rotations équivalentes et obtenir les symétries des fonctions d'onde rotationnelles et vibrationnelles dans ce même groupe.

Compte tenu du comportement des fonctions d'onde propres de vibration de l'oscillateur harmonique à deux dimensions il est préférable de séparer la partie des modes dégénérés de celle des modes non dégénérés. La symétrie des modes dégénérés est fixée par le nombre quantique l_v : $\Sigma_g^{\pm}$ pour $l_v = 0$, Π_u pour $l_v = \pm 1$, Δ_g pour $l_v = \pm 2$, etc. Ces résultats sont obtenus en observant le comportement des opérations du groupe moléculaire étendu qui peuvent être exprimées sous la forme d'un produit d'opérations du groupe ponctuel n'affectant pas les coordonnées vibroniques, d'une opération de rotation n'affectant que les angles d'Euler et d'une opération de permutation des spins nucléaires dans le cas où l'on néglige les interactions de rotation-vibration et de spin nucléaire (voir paragraphe 2.4.3). Une représentation des différents modes de vibration, accompagnée de leur symétrie, est donnée sur la figure 2.2.

Les symétries des fonctions d'onde rotationnelles peuvent aussi être déterminées à partir du groupe de symétrie moléculaire étendu, d'où l'on déduit le tableau 2.6 :

Les symétries des fonctions d'onde rovibroniques sont obtenues en effectuant le produit des caractères des représentations irréductibles des fonctions d'onde rotationnelles et vibroniques avec cependant la restriction que Γ_{rve} doive se transformer selon l'une des quatre représentations irréductibles Σ (Bunker, 1979, p. 342). D'où nous déduisons la figure 2.4.

De la figure 2.4 et du tableau 2.6 nous pouvons déduire les symétries de parité (a, s) ainsi que (e, f) (voir paragraphe 2.4.5.2) de chacun des états rotationnels. On remarquera que l'on obtient directement la parité par le produit du signe de la symétrie par inversion ($\pm$) et de la symétrie u, g.

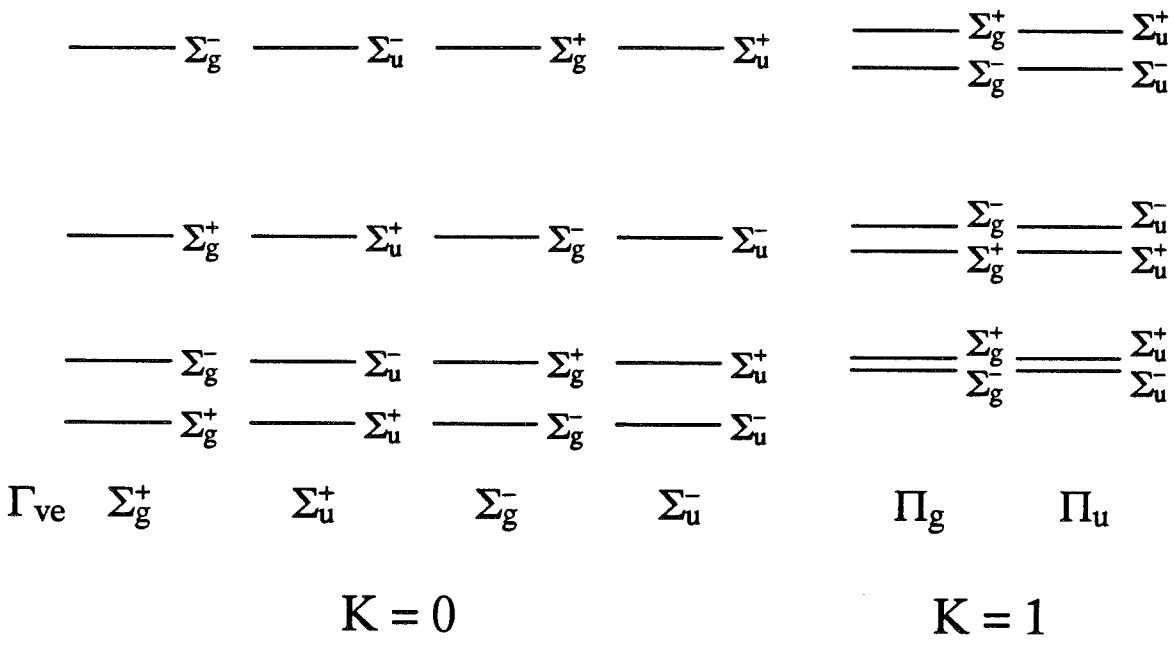


FIG. 2.4 - NIVEAUX D'ÉNERGIE ET SYMÉTRIES ROVIBRONIQUES (Γ_{rve}) POUR UNE MOLÉCULE LINÉAIRE

2.4.7 Classification des fonctions d'onde électroniques

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, les fonctions d'onde électroniques résultent de la résolution de l'équation de Schrödinger exprimée par la relation (2.30). Sa résolution passe par de nouvelles approximations telles que la séparation des variables électroniques et nucléaires pour chacun des électrons ce qui aboutit à l'expression :

$$|\psi_{élec}\rangle = \sum \left|\psi_a\left(\vec{R}_1\right)\right\rangle \left|\psi_b\left(\vec{R}_2\right)\right\rangle ... \left|\psi_\lambda\left(\vec{R}_n\right)\right\rangle \tag{2.78}$$

où les $\left|\psi_K\left(\vec{R}_i\right)\right\rangle$ sont les orbites moléculaires qui donnent la configuration électronique suivant le nombre d'électrons dans chacune des orbitales (principe d'exclusion de Pauli). Les fonctions d'ondes $|\psi_{élec}\rangle$ s'expriment (approximation SCF-LCAO) comme des combinaisons linéaires d'orbitales moléculaire (elles-même combinaisons d'orbitales atomiques) obtenues après antisymétrisation (déterminant de Slater).

La symétrie des fonctions d'onde électroniques est naturellement déduite des symétries des orbitales moléculaires $\left|\psi_K\left(\vec{R}_i\right)\right\rangle$ par multiplication des représentations irréductibles correspondantes.

Les molécules du type HXXH peuvent posséder essentiellement trois types de géométrie : linéaire, planaire pliée *trans* (caractérisée par un centre d'inversion) ou planaire pliée *cis* (caractérisée par deux plans de symétrie) ; la géométrie d'équilibre dépend du remplissage des orbitales moléculaires, donc du nombre d'électrons de valence. Approximativement, les orbitales σ ont tendance à donner des géométries linéaires alors que les orbitales π auraient plutôt tendance à plier la molécule. Pour la molécule d'acétylène avec 14 électrons (dont 10 de valence) on peut constituer l'état de plus basse énergie par remplissage successifs des couches, on obtient la configuration : $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4$ (Demoulin, 1975). Un telle configuration suggère une géométrie linéaire conformément au diagramme de Walsh (Walsh, 1953) de symétrie Σ ou Δ (voir figure 2.5), l'état fondamental est en fait de symétrie $^1\Sigma_g^+$. Ce même diagramme permet de prédire assez intuitivement que si l'on amène un électron depuis la configuration fondamentale à une configuration excitée : $(1\pi_u)^4 \rightarrow (1\pi_u)^3(1\pi_g)^{1^*}$ la molécule doit se plier. En fait, la configuration réellement obtenue est planaire et correspond à l'une des symétries *cis* ou *trans* produisant une levée de dégénérescence des états Δ et Π. Le premier état électronique excité $\tilde{A}$ possède une symétrie *trans* $\left((3b_u)^2(1a_u)^1(4a_g)^1 \rightarrow^1 A_u\right)$ conforme au diagramme ; la symétrie *cis* $\left((4a_1)^2(1b_1)^1(3b_2)^1 \rightarrow^1 A_2\right)$ de ce même état n'a pas été observée expérimentalement. Pour une description plus générale des orbitales moléculaires on pourra se reporter à l'ouvrage de Howard et King (Howard and King, 1959).

De façon plus intuitive, nous pouvons comprendre la géométrie de la molécule en recourant aux orbitales atomiques. L'atome de carbone, dans son état fondamental, possède 6 électrons qui devraient se repartir en $(1s)^2\ (2s)^2\ (2p)^2$, mais, l'un des électrons $2s$ peut quitter sa sous-couche et venir sur une orbitale $2p$ inoccupée, les 4 électrons, alors disponibles, créent une liaison

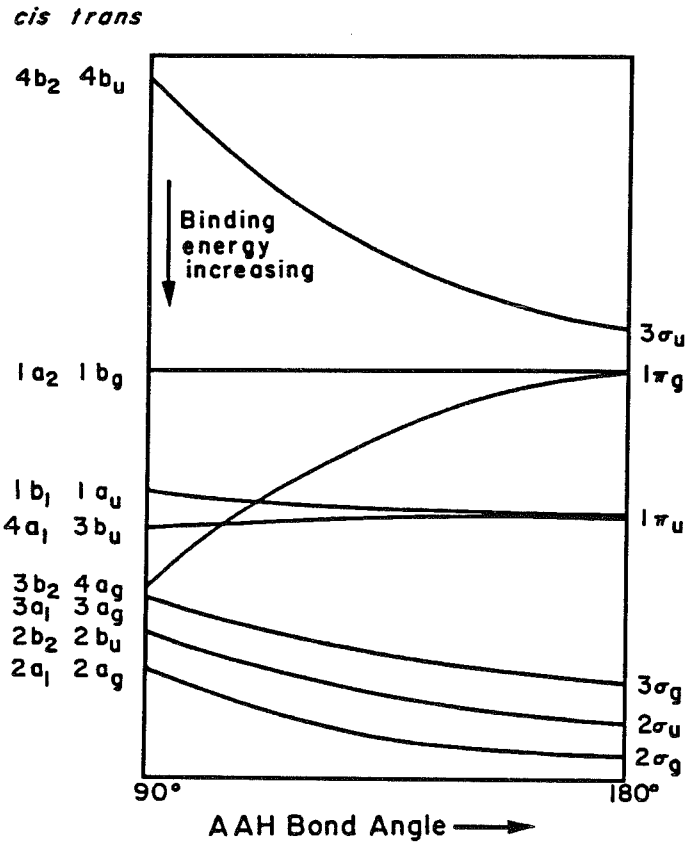


FIG. 2.5 - DIAGRAMME DE WALSH POUR UNE MOLÉCULE HAAH

chimique hybridée entre les orbitales $2s\ 2p_x\ 2p_y\ 2p_z$ $\left((2sp_z)^2\ 2p_x\ 2p_y\right)$. Les deux liaisons $(2sp_z)$ participent aux liaisons CH et CC (à 180° l'un de l'autre) donnant une orbitale linéaire. Les deux orbitales $2p_x$ et $2p_y$ sont perpendiculaires entre elles et aux orbitales hybrides $2sp_z$, elles contribuent (entre les deux atomes de carbone) à renforcer la liaison chimique de la molécule en formant une triple liaison: 1 liaison σ et deux liaisons π (Cohen Tannoudji *et al.*, 1986, CEVII). L'excitation électronique amène la molécule dans une symétrie u (inversion par rapport au centre de symétrie) en portant un électron d'un couche $2p$ dans un état $3p$, la nouvelle liaison (π_u) est anti-liante, les interactions électrostatiques des nuages électroniques entraînent une brisure de la cylindricité (les liaisons $2p_x$ et $2p_y$) et le pliage des deux liaisons CH par rapport à la liaison C=C qui devient double (d'où le nom parfois utilisé dans la littérature de *diméthyne* pour les états excités de l'acétylène).

Des calculs théoriques permettent de prédire les configurations électroniques et les conformations des différents états électroniques singulets et triplets, cependant, peu d'entre eux ont été observés : la figure 2.6 permet de disposer d'une vue exhaustive des états électroniques (Demoulin, 1975). La figure 1.1 présente, elle, les états électroniques de plus basse énergie issus d'une compilation des travaux plus ou moins récents (Wetmore and Schaefer III, 1978 ; Demoulin, 1975 ; Lischka and Karpfen, 1986 ; Peric *et al.*, 1984).

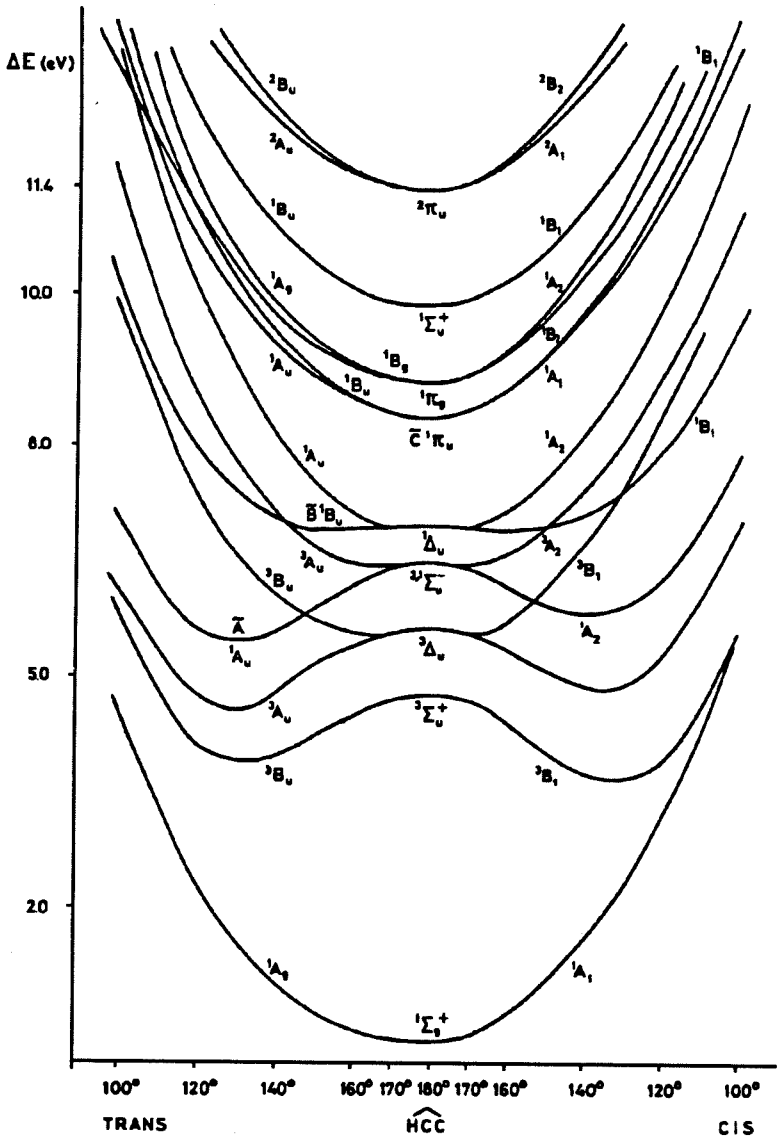


FIG. 2.6 - COURBES DE POTENTIEL EN FONCTION DE L'ANGLE DE PLIAGE $\widehat{CCH}$ (LES AUTRES COORDONNÉES ÉTANT MAINTENUES CONSTANTES)

2.5 Transitions optiques et règles de sélection

Ce paragraphe permettra d'établir les règles de sélection fondamentales entre états rovibroniques pour les transitions optiques, elles s'appuient sur les propriétés de symétrie des fonctions d'onde discutées au paragraphe 2.4).

2.5.1 Règles portant sur la parité et sur le moment cinétique total

Nous considérerons le cas d'une molécule isolée et en l'absence de champ externe. Le cas où la molécule se trouve en présence d'un champ magnétique externe statique ne nécessitera pas de revoir le raisonnement puisque, même en présence d'un champ magnétique dit «intense», les énergies magnétiques qui sont alors mises en jeu restent, somme toute, faibles (quelques cm^{-1}), par rapport aux énergies électroniques moléculaires d'états liés (ceci serait bien évidemment incorrect si l'on s'intéressait à des états de Rydberg où les énergies électroniques sont de l'ordre de grandeur des énergies magnétiques). En fait, nous nous restreignons aux seuls effets d'un champ magnétique externe résultant des couplages avec les moments cinétiques internes de la molécule (voir paragraphe 2.1).

Nous nous placerons dans l'approximation où le champ électromagnétique est traité classiquement, les transitions de type dipolaires électriques apparaissent sous forme d'absorption ou d'émission de radiation entre paires de niveaux d'états rovibroniques différents (c'est sur ces niveaux que porteront les règles de sélection). Des règles rigoureuses portent sur les vraies caractéristiques de symétrie des fonctions d'onde ψ_{int}, ce qui nécessite de se placer dans le groupe de symétrie moléculaire $\mathbf{G}^{MS}$ (voir paragraphe 2.4.1) en plus du groupe de rotation K(spatial). Cependant, dans le cadre de certaines approximations on pourra établir des règles portant sur des quasi nombres quantiques ou sur des quasi caractéristiques de symétrie. Des transitions non strictement permises peuvent néanmoins exister (transitions interdites) et devenir permises généralement en cas de brisure des approximations précédemment considérées. Tel sera le cas des transitions *singulet-triplet* que nous traiterons dans le paragraphe suivant. Celle-ci sont interdites par les considérations faites au cours de ce paragraphe puisque nous faisons l'approximation que les termes autres que ceux figurant dans $\mathbb{H}_0$ (voir la relation (2.1) sont négligeables.

Une transitions entre états $|\psi'_{int}\rangle$ et $|\psi''_{int}\rangle$ (voir relation 2.50) apparaîtra en absorption, ou en émission, d'une radiation électromagnétique d'amplitude $\mathcal{E}$ si l'élément de matrice de l'opérateur moment dipolaire $\vec{\mathcal{M}}_{dip}$ le long d'une direction fixe η de l'espace $\left(\mathcal{M}_{dip_\eta}\right)$ pris entre ces deux états n'est pas nul (Cohen-Tannoudji *et al.*, 1986, p.1300) :

$$\left\langle \psi'_{int} \left| \mathcal{M}_{dip_\eta} \right| \psi''_{int} \right\rangle \neq 0 \tag{2.79}$$

$$\vec{\mathcal{M}}_{dip} = \sum_{j=1}^{\mathcal{L}} e_j.\vec{\eta}_j \tag{2.80}$$

où e_j est la charge de la particule j ($\mathcal{L}$: nombre de particules),

L'élément de matrice de l'équation (2.79) est non-nul si, et seulement si, le produit des représentations irréductibles : $\Gamma'_{int} \otimes \mathcal{M}_{dip_\eta} \otimes \Gamma''_{int}$ (produit des représentations irréductibles de la fonction d'onde ψ'_{int}, de l'opérateur $\mathcal{M}_{dip_\eta}$ et de la fonction d'onde ψ''_{int}) contient la représentation irréductible totalement symétrique dans chacun des deux groupes $\mathbf{G}^{MS}$ et $\mathbf{K}$(spatial) (les champs électromagnétique et magnétique externes sont considérés comme ne produisant qu'un effet perturbatif).

L'examen de la relation (2.80) montre que l'opérateur $\mathcal{M}_{dip_\eta}$ est invariant sous l'effet des permutations des électrons et des noyaux identiques (possédant même charge) alors qu'il change de signe dans l'opération d'inversion E^* ($E^*(\eta_j) = -\eta_j$) : transformation identique à une translation (vecteur polaire). L'opérateur $\mathcal{M}_{dip_\eta}$ se transforme donc comme les représentations antisymétriques du groupe de symétrie moléculaire et dans le groupe spatial $\mathbf{K}$(spatial). On en déduit que le produit des représentations $\Gamma'_{int} \otimes \Gamma''_{int}$ doit nécessairement inclure la représentation antisymétrique dans le groupe de symétrie moléculaire donnant la règle de transition portant sur la parité :

$$+ \leftrightarrow - \quad (+ \not\leftrightarrow +, \; - \not\leftrightarrow -) \tag{2.81}$$

De même le produit $\mathcal{D}^{[F'']}_{int} \otimes \mathcal{D}^{[F']}_{int}$ doit inclure la représentation $\mathcal{D}^{[1]}$ ce qui donne les règles de sélection :

$$\Delta F = 0, \; \pm 1 \quad (0 \not\leftrightarrow 0) \tag{2.82}$$

$$\Delta m_F = 0, \; \pm 1 \tag{2.83}$$

L'opérateur dipolaire $\mathcal{M}_{dip_\eta}$ se transforme comme les coordonnées η (vecteur polaire) combinaison linéaire des coordonnées (x, y, z) celle-ci peuvent-être exprimées en fonction des composantes standards d'un tenseur d'ordre un :

$$x = -\frac{r^{(1)}_+ - r^{(1)}_-}{\sqrt{2}} \tag{2.84}$$

$$y = i\frac{r^{(1)}_+ + r^{(1)}_-}{\sqrt{2}} \tag{2.85}$$

$$z = r^{(1)}_0 \tag{2.86}$$

Compte tenu des modes d'action de ces composantes d'opérateur sur les fonctions d'onde $|F \; m_F\rangle$ les éléments de matrice de transition, tels que $\Delta m_F = 0$, sont associés à la composante z (axe de quantification), c'est à dire à la composante de champ électromagnétique parallèle à cet axe (polarisation linéaire appelée polarisation π). Par contre, les éléments de matrice de transition tels que $\Delta m_F = \pm 1$ sont associés aux composantes x et y (perpendiculaire à l'axe de quantification) dont la polarisation est une superposition des polarisations σ^+ et σ^-.

Ces trois règles de sélection (2.81) (2.82) et (2.83) sont très rigoureuses pour un molécule isolée (en l'absence de champ externe) ; cependant on considérera généralement que la présence

d'un champ magnétique externe ne modifie pas l'hamiltonien interne et que ces règles ne sont donc pas modifiées dans de telles conditions.

2.5.2 Règles portant sur les moments cinétiques $\vec{\mathbf{I}}$ et $\vec{\mathbf{S}}$

Nous pouvons maintenant examiner les règles de transitions en tenant compte de quelques approximations, notamment de la séparabilité de la fonction d'onde interne, ainsi, d'après la relation (2.79) :

$$\left\langle \psi'_{\vec{\mathbf{I}}}\, \psi'_{rot}\, \psi'_{vib}\, \psi'_{élec}\, \psi'_{\vec{\mathbf{S}}} \left| \mathcal{M}_{dip_\eta} \right| \psi''_{\vec{\mathbf{I}}}\, \psi''_{rot}\, \psi''_{vib}\, \psi''_{élec}\, \psi''_{\vec{\mathbf{S}}} \right\rangle \neq 0 \tag{2.87}$$

L'opérateur moment dipolaire est indépendant des coordonnées de spin, on peut donc séparer les variables de spin à l'intérieur de l'intégrale, d'où :

$$\left\langle \psi'_{\vec{\mathbf{I}}} \middle| \psi''_{\vec{\mathbf{I}}} \right\rangle \left\langle \psi'_{\vec{\mathbf{S}}} \middle| \psi''_{\vec{\mathbf{S}}} \right\rangle \left\langle \psi'_{rve} \left| \mathcal{M}_{dip_\eta} \right| \psi''_{rve} \right\rangle \neq 0 \tag{2.88}$$

L'opérateur $\mathcal{M}_{dip_\eta}$ peut être exprimé en fonction des coordonnées du référentiel moléculaire $\mathcal{M}_{d_Q}$ à l'aide des cosinus directeurs (voir formule (2.25)), d'où :

$$\mathcal{M}_{dip_\eta} = \lambda_{X\eta}\mathcal{M}_{d_X} + \lambda_{Y\eta}\mathcal{M}_{d_Y} + \lambda_{Z\eta}\mathcal{M}_{d_Z} \tag{2.89}$$

En introduisant l'expression (2.89) dans la relation (2.88) on obtient :

$$\left\langle \psi'_{\vec{\mathbf{I}}} \middle| \psi''_{\vec{\mathbf{I}}} \right\rangle \left\langle \psi'_{\vec{\mathbf{S}}} \middle| \psi''_{\vec{\mathbf{S}}} \right\rangle \sum_{Q=X,Y,Z} \left\langle \psi'_{rot} \left| \lambda_{Q\eta} \right| \psi''_{rot} \right\rangle \left\langle \psi'_{vib} \left| \left\langle \mathcal{M}_{d_Q}(e', e'') \right\rangle \right| \psi''_{vib} \right\rangle \neq 0 \tag{2.90}$$

La fonction d'onde électronique $|\psi_{élec}\rangle$ dépend paramétriquement de la position des noyaux (voir paragraphe 2.3.1) dans l'approximation de Born-Oppenheimer. L'intégrale de $\mathcal{M}_{d_Q}$ sur les fonctions d'onde électroniques laissent donc une dépendance en fonction des coordonnées nucléaires, d'où :

$$\left\langle \mathcal{M}_{d_Q}(e', e'') \right\rangle = \left\langle \psi'_{élec} \left| \mathcal{M}_{d_Q} \right| \psi''_{élec} \right\rangle \tag{2.91}$$

Cette expression peut-être développée en fonction des $3\mathcal{N}-6$ (ou $3\mathcal{N}-5$ pour une molécule linéaire) coordonnées normales Q_R autour d'une position d'équilibre en faisant apparaître les anharmonicités électroniques :

$$\left\langle \mathcal{M}_{d_Q}(e', e'') \right\rangle = \left\langle \mathcal{M}_{d_Q}(e', e'') \right\rangle^{(0)} + \sum_R \left\langle \mathcal{M}^{(R)}_{d_Q}(e', e'') \right\rangle^{(1)} Q_R + \ldots \tag{2.92}$$

Finalement en introduisant (2.92) dans (2.90) on obtient :

$$\left\langle \psi'_{\vec{\mathbf{I}}} \middle| \psi''_{\vec{\mathbf{I}}} \right\rangle \left\langle \psi'_{\vec{\mathbf{S}}} \middle| \psi''_{\vec{\mathbf{S}}} \right\rangle \cdot \left[\left\langle \psi'_{vib} \middle| \psi''_{vib} \right\rangle \sum_Q \left\langle \psi'_{rot} \left| \lambda_{Q\eta} \right| \psi''_{rot} \right\rangle \left\langle \mathcal{M}_{d_Q}(e', e'') \right\rangle^{(0)} \right.$$
$$\left. + \sum_Q \left\langle \psi'_{rot} \left| \lambda_{Q\eta} \right| \psi''_{rot} \right\rangle \sum_R \left\langle \psi'_{vib} \left| Q_R \right| \psi''_{vib} \right\rangle \cdot \left\langle \mathcal{M}^{(R)}_{d_R}(e', e'') \right\rangle^{(1)} \right] \neq 0 \tag{2.93}$$

Compte tenu de l'orthogonalité des fonctions d'onde de spin ($\psi'_{\vec{S}} = \psi''_{\vec{S}}$, $\psi'_{\vec{I}} = \psi''_{\vec{I}}$) on en déduit deux relations de conservation des spins nucléaires et électroniques :

$$\Delta S = 0 \tag{2.94}$$

$$\Delta m_S = 0 \tag{2.95}$$

$$\Delta I = 0 \tag{2.96}$$

$$\Delta m_I = 0 \tag{2.97}$$

En associant les relations (2.94) et (2.96) à la relation (2.82), puis en associant les relations (2.95) et (2.97) à la relation (2.83) on obtient les nouvelles règles de sélection :

$$\Delta N = 0,\ \pm 1\ (0 \not\to 0) \tag{2.98}$$

$$\Delta m_N = 0,\ \pm 1 \tag{2.99}$$

2.5.3 Règles de sélections électroniques et vibrationnelles

Si l'on s'intéresse au seules transitions inter-électroniques on peut ne considérer que le premier terme entre crochets de la formule (2.93), celui-ci n'est pas nul si et seulement si les relations suivantes sont vérifiées (d'après la relation (2.88)) :

$$\Gamma'_{élec} \otimes \Gamma''_{élec} \supset \Gamma\left(\mathcal{M}_{d_Q}\right) \tag{2.100}$$

$$\Gamma'_{vib} = \Gamma''_{vib} \tag{2.101}$$

La relation (2.101) implique que les symétries des fonctions d'onde vibrationnelles soient identiques. S'il existe des interactions vibroniques couplant les parties électroniques et vibrationnelles des fonctions d'onde, ou bien s'il existe une dépendance du moment dipolaire de transition électronique $\mathcal{M}_{d_Q}(e', e'')$ avec les coordonnées nucléaires, les règles de sélection portent alors sur la symétrie vibronique ; nous appellerons fonction d'onde vibronique ψ_{ev} le produit des fonction d'onde $\psi_{élec}$ et ψ_{vib} ($\Gamma_{ev} = \Gamma_{élec} \otimes \Gamma_{vib}$) d'où la condition :

$$\Gamma'_{ve} \otimes \Gamma''_{ve} \supset \Gamma\left(\mathcal{M}_{d_Q}\right) \tag{2.102}$$

Dans le cas où les fonctions d'onde $\psi'_{élec}$ et $\psi''_{élec}$ sont très semblables, les fonctions d'onde vibrationnelles sont orthogonales ce qui n'autorise que les transitions de type $\Delta v_i = 0$, ($\psi'_{vib} = \psi''_{vib}$). Dans le cas contraire (comme l'acétylène) où les puits de potentiels électroniques sont significativement différents des transitions de type $\Delta v_i \neq 0$ sont favorisées ; le terme : $\langle \psi'_{vib} | \psi''_{vib} \rangle$ est l'intégrale de recouvrement vibrationnelle, son carré est le facteur de Franck-Condon. C'est ce terme qui gouverne l'activité optique des transitions, au cours de celles-ci les géométries d'équilibre peuvent subir une distorsion non négligeables le long des coordonnées normales (Watson *et al.*, 1982 ; Stephenson *et al.*, 1984).

2.5.4 Règles de transitions rotationnelles

Les fonctions d'onde rotationnelles, suivant la relation (2.93), doivent vérifier :

$$\langle \psi'_{rot} | \lambda_{Q\eta} | \psi''_{rot} \rangle \neq 0 \tag{2.103}$$

Dans le groupe de symétrie moléculaire, les cosinus directeurs se transforment selon des vecteurs axiaux :

$$\Gamma(\lambda_{Q\eta}) = \Gamma(\mathbf{J}_Q) \tag{2.104}$$

Pour une toupie asymétrique (dans le cas d'une forme «prolate» où le nombre K_a est un quasi bon nombre quantique : $K_a \approx K$), il vient ($\Delta K_a = K'_a - K''_a$):

$$\Delta K_a = 0 \text{ si } Q = a \text{ (ou } Z) \tag{2.105}$$

$$\Delta K_a = \pm 1 \text{ si } Q = b \text{ ou } c \text{ (ou } X,\ Y) \tag{2.106}$$

avec :

$$\Delta J = 0,\ \pm 1\ (0 \not\to 0) \tag{2.107}$$

et, pour les transitions entre états électroniques singulets :

$$\Delta N = 0,\ \pm 1\ (0 \not\to 0) \tag{2.108}$$

Pour obtenir ces règles nous avons dû tenir compte des propriétés de transformation des angles d'Euler dans le groupe de rotation moléculaire D_2 fixant le caractère des composante de $\mathbf{J}_Q$ dans chacune des opérations du groupe (Bunker, 1979, tableaux 7-1 et 11-2) pour les représentations du type I^r (King *et al.*, 1943) ; pour une toupie symétrique nous avons considéré le groupe de symétrie D_∞, (Bunker, 1979, tableaux 7-1 et 11-1) ainsi que pour le groupe produit des représentations ($\Gamma'_{rot} \otimes \mathbf{J}_Q \otimes \Gamma''_{rot}$) (Herzberg III, 1966, p. 572).

On appelle branches $P_{J''}, Q_{J''}$ et $R_{J''}$, les transitions respectives entre niveaux rotationnels $\Delta J = -1,\ 0,\ +1$ ($\Delta J = J' - J''$) et branches $p_{K''}, q_{K''}$ et $r_{K''}$ les transitions respectives entre niveaux $\Delta K = -1,\ 0,\ +1$. On appellera sous-bande l'ensemble des transitions possédant une même valeur de ΔK. Les indices doublement primés se réfèrent à l'état de plus basse énergie.

Compte tenu des relations (2.105) et (2.106) qui associent à la valeur de ΔK une composante du moment dipolaire électrique et de la relation (2.100) qui conditionne les transitions permises à la symétrie des représentations irréductibles des états électroniques (ou vibroniques : relation (2.102)) des états de départ et d'arrivée, l'observation d'un certain type de transitions (transitions parallèles : $\Delta K = 0$, ou transitions perpendiculaires : $\Delta K = \pm 1$) peut permettre de déterminer au moins partiellement, la symétrie de l'état excité si l'on considère, par exemple, des transitions depuis l'état fondamental totalement symétrique.

Dans le cas d'une molécule linéaire c'est le nombre quantique l_v qui joue le rôle du nombre K d'une toupie symétrique.

Pour les transitions entre états électroniques de configurations différentes (tel l'acétylène) on doit avoir recours à des tables de corrélation entre groupes de symétrie. Nous donnons en annexe, la table de corrélation des représentations irréductibles des groupes C_{2h} et C_{2v} avec le groupe $D_{\infty h}$. Cependant, compte tenu du rôle équivalent des nombres l_v et K_a, nous avons, dans ce cas précis, en prenant en compte la relation (2.107) :

$$\Delta K = K'_a - l''_v = 0, \pm 1 \tag{2.109}$$

Dans le cas d'une molécule centro-symétrique (comme l'acétylène dans les états $\tilde{X}$ (linéaire) et $\tilde{A}$ (planaire pliée *trans*)) la représentation irréductible des translations ($\Gamma(T_Q)$) est toujours antisymétrique (u) puisque l'opération p^* inverse les coordonnées vibroniques dans le système d'axes fixé à la molécule. Ainsi, les transitions électroniques (ou vibroniques) permises doivent vérifier la règle de sélection $u \leftrightarrow g$ entre états rovibroniques.

2.5.5 Le phénomène d'«axis switching»

Si les géométries d'équilibre des deux états électroniques ($\psi'_{élec}$ et $\psi''_{élec}$) participant à la transition diffèrent, les axes (X, Y, Z) fixés à la molécule peuvent être orientés de façon différente dans chacune des géométries, le réarrangement des noyaux intervenant lors de la transition. Ce phénomène est connu sous le nom d'«axis switching» décrit par Hougen et Watson (Hougen and Watson, 1965). Les deux systèmes d'axes sont alors reliés de nouveau par une matrice de rotation. Il en résulte des règles de sélection moins strictes sur le nombre K, en effet des transitions de type $\Delta K = 0, \pm 2$ sont alors permises en plus des transitions $\Delta K = \pm 1$ (entre les états $\tilde{X}$ et $\tilde{A}$ de l'acétylène de symétrie a_g par exemple). On notera que les règles de sélection liées à ce phénomène sont du même type que celles liées à une perturbation de type Coriolis ; cependant, Hougen et Watson concluent à l'existence réelle d'un phénomène d'«axis switching» en calculant les intensités des sous-bandes $\Delta K = \pm 1$ relativement à celles des sous-bandes $\Delta K = 0, \pm 2$ et par comparaison avec les résultats expérimentaux. L'angle d'«axis switching» est de $\sim 2.57°$ entre les états $S_0\left(\tilde{X}\right)$ et $S_1\left(\tilde{A}\right)$ pour la molécule C_2H_2.

L'application de la relation (2.103) aux transitions optiques de l'acétylène entre l'état fondamental $\tilde{X}\ \left({}^1\Sigma_g^+\right)$ dépourvu d'énergie de vibration et l'état excité $\tilde{A}\ \left({}^1A_u\right)$ dans des modes de vibration a_g (comme le mode ν'_3) interdit les transitions du type $\Delta K = 0$, $\Delta N = 0$ (voir figure 2.3 et 2.4), mais l'«axis switching» lève cette restriction.

2.5.6 Intensité des transitions

Ce paragraphe trouve naturellement sa place ici, cependant il fait appel à un changement de référentiel dont le formalisme est présenté au paragraphe 2.6.3 auquel on pourra se reporter.

Soient deux états propres $|\psi'_{int}\rangle$ et $|\psi''_{int}\rangle$ de parité opposée et tels que $S' = S''$, $I' = I''$ et $\Gamma'_{ev} = \Gamma''_{ev}$. L'intensité des transitions entre ces états est donnée par (la valeur du paramètre v_η dépendant de l'efficacité de détection dans la direction η, si la détection est isotrope on peut ne pas tenir compte de ce terme):

$$I_{dip} \propto \left| \sum_{\eta=x,y,z} v_\eta \left\langle \psi'_{rve} \left| \mathcal{M}_{dip_\eta} \right| \psi''_{rve} \right\rangle \right|^2 \tag{2.110}$$

ou encore:

$$I_{dip} \propto \left| \sum_{\eta=x,y,z} v_\eta \langle \psi'_{rve} | \eta | \psi''_{rve} \rangle \right|^2 \tag{2.111}$$

Les coordonnées x, y et z peuvent bien évidemment être exprimées en fonction des composantes standards d'un tenseur d'ordre un (voir relations (2.84), (2.85) et (2.86)):

Ainsi, d'après le théorème de Wigner-Eckart:

$$I_{dip} \propto \left| \sum_{q=-1}^{+1} (-)^{N'-m'_N} v_q \begin{pmatrix} N' & 1 & N'' \\ -m'_N & q & m''_N \end{pmatrix} \left\langle \psi'_{rve} \left\| r^{(1)} \right\| \psi''_{rve} \right\rangle \right|^2 \tag{2.112}$$

En l'absence de couplage rovibronique on obtient, 1° en introduisant la valeur du spin nucléaire de l'état $|\psi'_{rve}\rangle$ (voir paragraphe 2.4.2.2 et le tableau 2.3), 2° en utilisant, d'une part les expressions des fonctions d'onde de rotation (voir formule (2.63)) et, d'autre part, la relation (4-6-2) de Edmonds (Edmonds, 1960), et 3° , en effectuant un changement de base (tenseur d'ordre un), l'expression habituelle des fonctions d'onde:

$$\begin{aligned} I_{dip} \propto\ & (2N'+1)\cdot(2N''+1)\cdot(2I+1) \\ & \left| \sum_{q=-1}^{+1} (-1)^{N'-m'_N} v_q \begin{pmatrix} N' & 1 & N'' \\ -m'_N & q & m''_N \end{pmatrix} \sum_{K',K''} \sum_{Q=-1}^{+1} (-1)^{N'-K'} \begin{pmatrix} N' & 1 & N'' \\ -K' & Q & K'' \end{pmatrix} \right. \\ & \left. \cdot \left\langle \psi'_{ev} \left| R_Q^{(1)} \right| \psi''_{ev} \right\rangle \right|^2 \end{aligned} \tag{2.113}$$

où la sommation sur les nombres K' et K'' est introduite pour tenir compte du fait qu'un état $|N\ K\rangle$ et en fait un superposition d'états $|N\ +K\rangle$ et $|N\ -K\rangle$ si $K \neq 0$.

Cette relation donne l'expression des intensités en fonction des nombres quantiques rotationnels, on y retrouve les règles de sélection sur N (branches R, P, Q), sur K (sous-bandes $r(\perp)$, $p(\perp)$, $q(/\!/)$) et sur m_N (transitions en polarisation σ^+, σ^- et π). Elle peut être réexplicitée afin de faire apparaître les coefficients de Hönl-London A_{KJ} (Herzberg III, 1966, p. 225) et la dégénérescence d_g de l'état $|\psi'_{int}\rangle$:

$$I_{dip} \propto d_g \sum_{q=-1}^{+1} \left| v_q \begin{pmatrix} N' & 1 & N'' \\ -m'_N & q & m''_N \end{pmatrix} \right|^2 \cdot \sum_{Q=-1}^{+1} A_{KJ} \left| \left\langle \psi'_{ev} \left| R_Q^{(1)} \right| \psi''_{ev} \right\rangle \right|^2 \tag{2.114}$$

Sous-bande	Branche	Facteur de Hönl-London
q	Q	$\frac{K^2}{N\,(N+1)}$
	R	$\frac{(N+1)^2-K^2}{(N+1)(2N+1)}$
	P	$\frac{N^2-K^2}{N(2N+1)}$
r p	Q	$\frac{(N\mp K)(N\pm K+1)}{2N(N+1)}$
	R	$\frac{(N\pm K+1)(N\pm K+2)}{2\,(2N+1)(N+1)}$
	P	$\frac{(N\mp K-1)(N\mp K)}{2N(2N+1)}$

N et K sont les nombres quantiques rotationnels de l'état électronique fondamental

TAB. 2.7 - DÉPENDANCE ROTATIONNELLE DE L'INTENSITÉ DES TRANSITIONS OPTIQUES

où :

$$d_g = (2I''+1)\cdot(2N''+1) \tag{2.115}$$

et :

$$A_{KJ} = (2N'+1)\cdot\sum_{K',K''}\left|\begin{pmatrix} N' & 1 & N'' \\ -K' & Q & K'' \end{pmatrix}\right|^2 \tag{2.116}$$

Les valeurs des coefficients A_{KJ} sont données dans le tableau 2.7.

2.6 Etude des termes perturbatifs

Après que nous ayons présenté au paragraphe 2.2 le type d'hamiltonien que nous souhaitions traiter nous nous sommes intéressés, au cours du paragraphe 2.3, au premier terme $\mathbb{H}_0$ pour en déduire les énergies et fonctions d'onde propres dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Nous allons maintenant nous attarder sur les termes autres que $\mathbb{H}_0$ soient $\mathbb{H}_1$, $\mathbb{H}_2$ et $\mathbb{H}_3$. Pour chacun d'entre eux, nous donnerons l'expression analytique des éléments de matrice déduits ainsi que les règles de sélection qu'ils engendrent, en champ magnétique faible (base couplée)

et en champ magnétique intense (base découplée). Les règles de sélection *singulet-triplet* seront résumées dans le tableau 2.9 alors que les règles de sélection *triplet-triplet* seront elles résumées dans le tableau 2.10. Contrairement à ce qui est présenté dans le formalisme du paragraphe 2.2, nous choisirons ici un système d'unité où $\hbar = 1$.

2.6.1 Effet d'un champ magnétique externe et bases d'états

Avant de développer le formalisme, il est utile de s'attarder quelques instants sur le choix des bases d'états que nous utiliserons. En effet, nous avons à travailler avec essentiellement quatre moments cinétiques $\left(\vec{\mathbf{L}},\ \vec{\mathbf{R}},\ \vec{\mathbf{S}}\right.$ et $\left.\vec{\mathbf{I}}\right)$ (sans prendre en compte les moments cinétiques individuels des noyaux et électrons) qu'il va être nécessaire de recoupler dans le «bon ordre» sachant que $\vec{\mathbf{F}}$ est le moment cinétique total. Comme nous avons déjà vu nous supposons pour les états excités, l'hypothèse $\vec{\mathbf{L}} \sim 0$, nous avons donc essentiellement à tenir compte du couplage ou non de $\vec{\mathbf{N}}$ et de $\vec{\mathbf{S}}$ $\left(\vec{\mathbf{J}} = \vec{\mathbf{N}} + \vec{\mathbf{S}}\right)$. Un champ magnétique externe intense découple ces deux moments cinétiques (effet Paschen-Back), ce qui nous amène à utiliser la base $|N\ m_N,\ S\ m_S\rangle$ alors qu'à champ magnétique nul c'est la base $|(N\ S)\ J\ m_J\rangle$ qui est adaptée. La gamme des champs magnétiques intermédiaires ne sera pas traitée, cependant le découplage complet se produisant à des valeurs de champ assez faibles (faibles couplages *spin-orbite* et *spin-rotation*) cette zone de champ intermédiaire passera quasiment inaperçue dans nos observations. Nous aborderons ultérieurement le problème du couplage entre les moments cinétiques $\vec{\mathbf{I}}$ et $\vec{\mathbf{J}}$.

Pour ce qui est des couplages intra-moléculaires, nous nous placerons systématiquement dans le cas de couplage *b*) de Hund qui n'est réellement adapté que si les couplages *spin-orbite* sont faibles devant l'énergie de rotation. Ce choix est assez naturel pour une moléculaire planaire ou une molécule linéaire dans un état Σ (projection nulle de $\vec{\mathbf{L}}$ sur l'axe inter-nucléaire moléculaire) ; il est plus contestable pour les états où $\Lambda \neq 0$, le cas *a*) de Hund étant alors mieux adapté.

En choisissant l'axe z comme axe du champ magnétique supposé uniforme, l'équation (2.6) devient :

$$\mathbf{H}_4 = -\mu_B\ (\mathbf{L}_z + g\mathbf{S}_z)\ B_z + \mu_N\, g_N\ (\mathbf{N}_z + \mathbf{I}_z)\ B_z \tag{2.117}$$

Cette relation ne donne que des termes diagonaux en z, il est donc exclu qu'un champ magnétique externe puisse directement provoquer un «retournement» de spin, électronique ou nucléaire.

On déduit aisément de la formule (2.117), l'énergie Zeeman d'un état de nombres quantiques N, S, et I donnés (si nous supposons $L = 0$) :

$$E_t = -g\,\mu_B\, m_S\, B_z + \mu_N\, g_N\, (m_N + m_I)\ B_z \tag{2.118}$$

Le rapport $\frac{\mu_N}{\mu_B}$ est très faible puisque ce terme est proportionnel au rapport des masses électroniques et nucléaires (voir paragraphe 2.2), ceci permet de ne conserver qu'un seul terme

dans la relation (2.118), nous adoptons, finalement, pour expression de l'énergie Zeeman ($B = B_z$) :

$$E_t = -g\,\mu_B\,m_S\,(B - B_0) \tag{2.119}$$

Remarque : nous n'avons pas, jusqu'à présent, dans l'étude expérimentale de la molécule d'acétylène, observé de variation de l'énergie de l'état singulet (sur des transitions $S_0 \leftrightarrow S_1$) avec le champ magnétique qui pourrait mettre en évidence des couplages significatifs des moments cinétiques $\vec{\mathbf{L}}$, $\vec{\mathbf{I}}$ ou $\vec{\mathbf{N}}$ avec le champ magnétique externe.

2.6.2 Pré-étude du terme $\mathbb{H}_1$

2.6.2.1 Notion d'hamiltonien effectif

Le terme $\mathbb{H}_1$ (voir formule (2.3)) contient les interactions de type *spin-orbite* (exprimées dans le référentiel du laboratoire), interactions des spins des électrons (des couches extérieures) avec le champ magnétique créé par leurs propres mouvements $\left(\vec{B}_{int} = e\,\vec{v} \times \vec{r}\right)$: produit vectoriel des vecteurs position et des vecteurs vitesse de chacun des électrons relativement au mouvement des autres particules chargées (électrons et noyaux). Ce terme hamiltonien est d'un traitement assez délicat ; pour une molécule linéaire, un changement de repère permet d'exprimer ce terme dans le référentiel moléculaire et de faire apparaître le moment cinétique angulaire $\vec{\mathbf{L}}$ donnant les couplages *spin-orbite* bien connus (quelques dizaines de cm^{-1}). Dans le cas d'un cas d'une molécule non linéaire cette contribution est quasi nulle (blocage de la rotation des électrons) et les couplages entre états de spins différents doivent être cherchés dans des termes d'ordres supérieurs. Le traitement de ce type d'hamiltonien a donné lieu à de nombreuses publications, en premier lieu par Van Vleck (Van Vleck, 1951) qui a introduit la notion d'hamiltonien effectif et proposa un expression de $\mathbb{H}_1$ fonction de 14 «constantes» moléculaires qui se réduisent à trois pour une toupie symétrique. Certaines d'entre elles ont pu être évaluées expérimentalement, soit complètement, cas des molécules NO_2, CLO_2 (Curl Jr., 1962), NH_2, ND_2, H_2CO (Raynes, 1964), soit partiellement comme pour la molécule de glyoxal $C_2H_2O_2$ (Dupré *et al.*, 1984). En principe les interactions *spin-orbite* (composantes du terme $\mathbb{H}_1$) empêchent $\vec{\mathbf{S}}$ de rester un bon nombre quantique mais, l'effet de ce couplage restant faible pour les molécules légères (variation en Z), nous considérerons que $\vec{\mathbf{S}}$ reste donc un quasi bon nombre quantique.

2.6.2.2 Décomposition du terme $\mathbb{H}_1$

Dans une approximation de premier ordre, Van Vleck propose de décomposer $\mathbb{H}_1$ en trois termes :

- un terme de *spin-rotation* de premier ordre obtenu en remplaçant les composantes des vitesses des noyaux par des constantes $\left(\vec{v}_K = \vec{\omega} \times \vec{r}_R,\ \omega_X = \frac{\tilde{N}_X}{I_{bb}}, \omega_Y = \frac{\tilde{N}_Y}{I_{cc}}, \omega_Z = \frac{\tilde{N}_X}{I_{aa}}\right)$ ce

qui permet une mise en facteur de la vitesse angulaire, d'où l'expression (dans le référentiel moléculaire) :

$$\mathbb{H}_{sr} = \sum_{Q,Q'} a_{QQ'}\, \tilde{\mathrm{N}}_Q \cdot \tilde{\mathrm{S}}_{Q'} \tag{2.120}$$

où : $Q, Q' = X, Y, Z$ et où : $a_{QQ'} = a_{Q'Q}$ sont des constantes.

- un terme de *spin-orbite* provenant des termes proportionnels à la vitesse des électrons j :

$$\mathbb{H}_{so} = \sum_j a_j(\vec{R}) \left(\tilde{\mathrm{l}}_{X_j}\tilde{\mathrm{s}}_{X_j} + \tilde{\mathrm{l}}_{Y_j}\tilde{\mathrm{s}}_{Y_j} + \tilde{\mathrm{l}}_{Z_j}\tilde{\mathrm{s}}_{Z_j}\right) = \sum_j a_j(\vec{R}_j)\, \tilde{\mathrm{l}}_j.\tilde{\mathrm{s}}_j \tag{2.121}$$

où j parcourt les électrons non «appariés» et $a_j(\vec{R}_j)$ intègre la dépendance en $\frac{Z}{R^3}$ (voir relation (2.3).

- un terme de couplage de l'orbite électronique avec la rotation des noyaux :

$$\mathbb{H}_{or} = -2\left(A\,\tilde{\mathrm{L}}_X\tilde{\mathrm{N}}_X + B\,\tilde{\mathrm{L}}_Y\tilde{\mathrm{N}}_Y + C\,\tilde{\mathrm{L}}_Z\tilde{\mathrm{N}}_Z\right) \tag{2.122}$$

Le terme de couplage *spin-rotation* donne une contribution purement diagonale en N dans les bases $|(N\ S)\ J\ m_J\rangle$ et $|N\ m_N,\ S\ m_S\rangle$; la contribution de ces termes doit cependant rester faible comparée aux autres termes car les vitesses nucléaires auxquelles ils sont proportionnelles sont plus petites que les vitesses électroniques.

Sur la base $|(N\ S)\ J\ m_J\rangle$ nous obtenons donc pour le terme de *spin-rotation* :

$$\left\langle \mathbb{H}_{sr}^{(0)} \right\rangle = \frac{a_{sr}}{2}[N(N+1) + S(S+1) - J(J+1)] \tag{2.123}$$

où a_{sr} est la constante de *spin-rotation* (Van Vleck, 1951).

Et sur la base $|N\ m_N,\ S\ m_S\rangle$:

$$\langle \mathbb{H}_{sr} \rangle = a_{sr}\, m_N\, m_S \tag{2.124}$$

Les autres termes de $\mathbb{H}_1$ possèdent des éléments de matrice non-diagonaux dont la contribution peut être importante, Van Vleck développe un formalisme de perturbation pour en tenir compte ; il lui permet d'établir, finalement, un hamiltonien «effectif» de *spin-rotation* ($\mathbb{H}_{eff}$) dont le nom, compte tenu des moments cinétiques qu'il met en jeu, n'est pas parfaitement approprié.

Un certain nombre de travaux ont repris ce formalisme (Curl Jr. and Kinsey, 1971 ; Bowater *et al.*, 1973), ils ont montré que le terme de *spin-rotation* de second ordre $\left(\mathbb{H}_{sr}^{(2)}\right)$ pouvait être mis sous la forme d'une somme de produits tensoriels d'ordre k ($k = 0, 1, 2$). Nous préférons adopter pour les couplages *spin-rotation* de second ordre, le formalisme équivalent proposé par plusieurs auteurs (Ratner and Sundheim, 1971 ; Stevens and Brand, 1973) qui voient dans l'hamiltonien effectif de Van Vleck des couplages perturbatifs de *spin-orbite* et *orbite-rotation* :

$$\langle\varphi_1|\mathbb{H}_{so_or}|\varphi_2\rangle = \sum_i \frac{\langle\varphi_1|\mathbb{H}_{so}|\varphi_i\rangle\cdot\langle\varphi_i|\mathbb{H}_{or}|\varphi_2\rangle}{2\ (E_1-E_i)} + \sum_i \frac{\langle\varphi_1|\mathbb{H}_{or}|\varphi_i\rangle\cdot\langle\varphi_i|\mathbb{H}_{so}|\varphi_2\rangle}{2\ (E_2-E_i)} \quad (2.125)$$

où les termes E_1 et E_2 sont les énergies respectives des états $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ non perturbés (fonction d'onde interne).

De même, nous appellerons intégrale de *spin-orbite* de second ordre le terme :

$$\left\langle\varphi_1\left|\mathbb{H}_{so}^{(2)}\right|\varphi_2\right\rangle = \frac{1}{2}\sum_i \langle\varphi_1|\mathbb{H}_{so}|\varphi_i\rangle\cdot\langle\varphi_i|\mathbb{H}_{so}|\varphi_2\rangle\cdot\left[\left(\frac{1}{E_1-E_i}\right)+\left(\frac{1}{E_2-E_i}\right)\right] \quad (2.126)$$

Comme pour le terme hamiltonien effectif de *spin-rotation*, ce dernier peut être mis sous la forme d'une somme de produits tensoriels à la condition que les énergies vibronique du dénominateur soient grandes par rapport aux écarts d'énergies de rotation (Dupré *et al.*, 1984) :

$$\mathbb{H}_{so}^{(2)} \propto \sum_{k=0}^{2}(-1)^k\ \left[\vec{\mathbf{l}}_1\otimes\vec{\mathbf{l}}_2\right]^{(k)}\cdot[\vec{\mathbf{s}}_1\otimes\vec{\mathbf{s}}_2]^{(k)} \quad (2.127)$$

Les règles de sélection, portant sur les nombres quantiques N et K peuvent être déduites de ces différents types de couplages, au premier ordre et à des ordres plus élevés de perturbation, elles feront l'objet de développements au cours des prochains paragraphes.

2.6.2.3 Ordres de grandeurs

Il n'est pas inutile de regarder quelques ordres de grandeurs des couplages *spin-orbite*. Pour la molécule d'azote (N_2) dans l'état $B\ ^3\Pi_g$ le couplage *spin-orbite* vaut $\sim 40\,cm^{-1}$ (Lefebvre-Brion and Field, 1986, p. 91) alors que les valeurs de *spin-rotation* sont plutôt de l'ordre de $10^{-3}\,cm^{-1}$ pour des molécules diatomiques telle l'hydrogène H_2 (Lefebvre-Brion and Field, 1986, p. 100). La distinction expérimentale entre les différents type de couplages de premier et de second ordre n'est pas forcément une chose facile, cependant, on pourra rechercher le type de couplage mis en jeu par leur dépendance rotationnelle. Par exemple, Stevens et Brand (Brand and Stevens, 1973) ont analysé et identifié une perturbation (perturbations rotationnelle de différentes sous-bandes) dans la molécule de formaldéhyde (H_2CO) de l'ordre de $0.5\,cm^{-1}$ qu'ils attribuent à un couplage *spin-rotation* de second ordre sans, qu'hélas, ils ne puissent observer la dépendance rotationnelle (Stevens and Brand, 1973). Pour ce qui concerne les travaux sur la molécule de glyoxal (Dupré *et al.*, 1984), nous avons attribué les couplages de niveaux *singulet-triplet* observés en champ magnétique (au moins les plus larges) à des couplages mettant en jeu clairement des interactions *spin-orbite* vibroniques (couplages compris entre 150 et 500 MHz). Le même type d'interaction (observées sous champ magnétique intense) est aussi proposé pour expliquer les couplages *singulet-triplet* dans la molécule de propynal (CH≡C–COH) mais, l'intensité des couplages serait d'un facteur cinq supérieur à ceux observés dans la molécule de glyoxal (CHO–CHO) (Lombardi *et al.*, 1991).

Pour la molécule de dioxyde d'azote NO_2 (Delon, 1991) des couplages rovibroniques *doublet-doublet* compris entre 0.1 et 10 GHz ont été observés dans l'état excité $\tilde{A}\,^2B_2$. Il semble, là aussi, que les couplages soient attribuables à des interactions de type *spin-rotation* ou *spin-orbite* de second ordre. D'autre part, un certain nombre de coefficients de *spin-rotation* ont été déterminés dans l'état électronique fondamental à partir de l'évolution en N par doubles résonances optiques micro-ondes (Brown *et al.*, 1981) ou par spectroscopie haute résolution (Sams and Lafferty, 1987) ($0.025\,\mathrm{cm}^{-1}$).

Enfin, dans le radical C_2H on trouvera aussi une tentative d'évaluation de la constante de *spin-orbite* pour les deux états $\tilde{X}\,^2\Sigma$ ($0.022\,\mathrm{cm}^{-1}$) et $\tilde{A}\,^2\Pi$ ($0.0034\,\mathrm{cm}^{-1}$) (Carrick, 1982).

2.6.3 Changement de référentiel

Soit $\mathbf{T}^{(k)}$ un opérateur tensoriel d'ordre k, il peut être exprimé en fonction des coordonnées, soit du référentiel moléculaire, soit du référentiel fixe. Pour différencier ces deux représentations nous adopterons la notation suivante : $\mathbf{T}^{(k)}$ pour la représentation dans le référentiel fixe et $\tilde{\mathbb{T}}^{(k)}$ pour la représentation dans le référentiel moléculaire. L'expression en fonction de l'une ou de l'autre de ces deux bases (reliées par une rotation d'angles d'Euler) s'effectue par la formule suivante (où figurent les composantes q et Q des opérateurs, $|q| \leq k$, $|Q| \leq k$) :

$$\mathbf{T}^{(k)}_q = \sum_Q \mathcal{D}^{(k)*}_{qQ}(\theta,\varphi,\chi)\,\tilde{\mathbb{T}}^{(k)}_Q \tag{2.128}$$

En utilisant les expressions des fonctions d'onde de rotation $|N\ K\ m_N\rangle$ (voir formule (2.66)) et en utilisant la relation (4.6.2) de Edmonds on établit (on pourra aussi se reporter au travail de Wolf (Wolf, 1963) pour disposer des éléments d'une discussion plus approfondie) :

$$\begin{aligned}\left\langle \psi_{ev}\ N\ K \left\| \mathbf{T}^{(k)} \right\| \psi'_{ev}\ N'\ K' \right\rangle &= \sqrt{(2N'+1)(2N+1)} \\ \sum_{Q=-k}^{k} \begin{pmatrix} N & k & N' \\ -K & Q & K' \end{pmatrix} \cdot (-1)^{N-K} &\left\langle \psi_{ev} \left| \tilde{\mathbb{T}}^{(k)}_Q \right| \psi'_{ev} \right\rangle\end{aligned} \tag{2.129}$$

Dans les développements ultérieurs des termes hamiltoniens nous utiliserons systématiquement la base des états rotationnels $|N\ K\rangle$ et non pas la base propre de l'hamiltonien du rotateur symétrique $|N\ K_\pm\rangle$ (voir relation (2.63)), ceci dans le but de simplifier la présentation.

2.6.4 Termes hamiltoniens de $\mathbb{H}_1$

Sachant que le terme de *spin-rotation* est diagonal en N, nous ne nous intéresserons pas à ce terme, nous commencerons dans ce paragraphe par traiter les hamiltoniens de *spin-orbite* et *orbite-rotation*, puis nous terminerons par l'hamiltonien de *spin-orbite–orbite-rotation*. Deux tableaux résumerons les règles de sélection obtenues pour les couplages *singulet-triplet* et *triplet-triplet*.

2.6.4.1 Hamiltonien spin-orbite

Dans le but de faire apparaître plus clairement les composantes de l'hamiltonien *spin-orbite* participant spécifiquement aux énergies des états et celles participant aux couplages entre états, nous préférerons écrire celui-ci sous une forme faisant apparaître les symétries par permutation (cas de deux électrons découplés des mouvements nucléaires et couplés à leur propre orbite dans le référentiel fixe) :

$$\mathbf{H}_{so} = \frac{1}{2}\left[a_1(\vec{r}_1)\vec{l}_1 + a_2(\vec{r}_2)\vec{l}_2\right]\cdot(\vec{s}_1+\vec{s}_2) + \frac{1}{2}\left[a_1(\vec{r}_1)\vec{l}_1 - a_2(\vec{r}_2)\vec{l}_2\right]\cdot(\vec{s}_1-\vec{s}_2) \qquad (2.130)$$

Seul le premier terme de la relation (2.130) participe à l'énergie d'un état puisque c'est le seul terme totalement symétrique dans l'échange des coordonnées (spatiales et de spins) des deux électrons. Par contre, seul le second terme de cette relation donnera naissance à des couplages entre états singulet et triplet puisque les fonctions d'onde de ces deux états se comportent différemment dans l'échange des spins électroniques (voir paragraphe 2.4.2.2).

Energie en champ nul (base couplée)

Nous ne nous préoccuperons pas, ici, des nombres quantiques F ($F = J + I$) et m_F ($m_F = m_J + m_I$) dans la mesure où l'hamiltonien que nous considérons n'agit pas sur l'opérateur $\vec{I}$, ainsi on obtient :

$$E_{so}^{[0]} = \left\langle \psi_{ev}\ K\ (N\ S)\ J\ m_J \left| \left[\frac{a_1(\vec{r}_1)\vec{l}_1 + a_2(\vec{r}_2)\vec{l}_2}{2}\right]\cdot(\vec{s}_1+\vec{s}_2)\right| \psi_{ev}\ K\ (N\ S)\ J\ m_J \right\rangle \qquad (2.131)$$

En utilisant maintenant la relation (c91) de Messiah il vient :

$$E_{so}^{[0]} = (-1)^{J+N+S}\begin{Bmatrix} S & 1 & S \\ N & J & N \end{Bmatrix}\left\langle \psi_{ev}\ K\ N \left\| \frac{a_1(\vec{r}_1)\vec{l}_1 + a_2(\vec{r}_2)\vec{l}_2}{2}\right\| \psi_{ev}\ K\ N\right\rangle \cdot \langle (s_1\ s_2)\ S \| (\vec{s}_1+\vec{s}_2) \| (s_1\ s_2)\ S\rangle \qquad (2.132)$$

où le symbole $6j$ possède la forme analytique suivante (nulle si $S = 0$) :

$$\begin{Bmatrix} S & 1 & S \\ N & J & N \end{Bmatrix} = (-1)^{N+S+J+1}\frac{N(N+1)+S(S+1)-J(J+1)}{2\sqrt{N(2N+1)(N+1)S(2S+1)(S+1)}} \qquad (2.133)$$

et où le dernier élément de matrice réduit s'explicite :

$$\langle (s_1\ s_2)\ S \| (\vec{s}_1+\vec{s}_2) \| (s_1\ s_2)\ S\rangle = \sqrt{S(S+1)(2S+1)} \qquad (2.134)$$

En utilisant la formule (2.129), nous obtenons $\left(\mathbf{T}^{(k)} = \vec{I}\right)$:

$$E_{so}^{[0]} = \frac{J(J+1) - N(N+1) - S(S+1)}{2} \cdot \sqrt{\frac{2N+1}{N(N+1)}} (-1)^{N-K} \begin{pmatrix} N & 1 & N \\ -K & 0 & K \end{pmatrix} \cdot \left\langle \psi_{ev} \left| \frac{a_1\left(\vec{R}_1\right)\tilde{\mathrm{I}}_{1_a} + a_2\left(\vec{R}_2\right)\tilde{\mathrm{I}}_{2_a}}{2} \right| \psi_{ev} \right\rangle \tag{2.135}$$

et, en explicitant le symbole $3j$ et en tenant compte de la dégénérescence rotationnelle (voir relation (2.63)) :

$$E_{so}^{[0]} = K \, \frac{J(J+1) - S(S+1) - N(N+1)}{2N(N+1)} \left\langle \psi_{ev} \left| \frac{a_1\left(\vec{R}_1\right)\tilde{\mathrm{I}}_{1_a} + a_2\left(\vec{R}_2\right)\tilde{\mathrm{I}}_{2_a}}{2} \right| \psi_{ev} \right\rangle \tag{2.136}$$

On remarquera que les éléments de matrice donnés par la relation (2.136) sont nuls dans les groupes de symétrie C_{2v}, C_{2h} et $D_{\infty h}$ (symétrie des vecteurs axiaux), ce qui signifie qu'il n'y a pas de structure fine due à l'hamiltonien de *spin-orbite* (du moins au premier ordre).

Couplage à champ nul (base couplée)

Soit, d'après la relation (2.130) :

$$V_{so}^{[0]} = \left\langle \psi_{ev_s} \; K_s \; (N_s \; S_s) \; J_s \; m_{J_s} \left\| \left[\frac{a_1(\vec{r}_1)\vec{\mathrm{I}}_1 - a_2(\vec{r}_2)\vec{\mathrm{I}}_2}{2} \right] \cdot (\vec{\mathrm{s}}_1 - \vec{\mathrm{s}}_2) \right\| \psi_{ev_t} \; K_t \; (N_t \; S_t) \; J_t \; m_{J_t} \right\rangle \delta_{J,J'} \, \delta_{m_J,m'_J} \tag{2.137}$$

En utilisant la formule (c91) de Messiah, il vient :

$$V_{so_{st}}^{[0]} = (-1)^{J+N_t} \begin{Bmatrix} N_s & 1 & N_t \\ 1 & J & 0 \end{Bmatrix} \left\langle \psi_{ev_s} \; K_s \; N_s \left\| \frac{a_1(\vec{r}_1)\vec{\mathrm{I}}_1 - a_2(\vec{r}_2)\vec{\mathrm{I}}_2}{2} \right\| \psi_{ev_t} \; K_t \; N_t \right\rangle \cdot \langle (s_1 \; s_2) \; S_s = 0 \, \| (\vec{\mathrm{s}}_1 - \vec{\mathrm{s}}_2) \| \, (s_1 \; s_2) \; S_t = 1 \rangle \tag{2.138}$$

puis, en calculant le symbole $6j$ et en utilisant la formule (2.129) :

$$V_{so_{st}}^{[0]} = (-1)^{N_s - K_s} \sqrt{2N_t + 1} \sum_{Q=-1}^{+1} \begin{pmatrix} N_s & 1 & N_t \\ -K_s & Q & K_t \end{pmatrix} \cdot \left\langle \psi_{ev_s} \left| \frac{a_1\left(\vec{R}_1\right)\tilde{\mathrm{I}}_{1_Q} - a_2\left(\vec{R}_2\right)\tilde{\mathrm{I}}_{2_Q}}{2} \right| \psi_{ev_t} \right\rangle \tag{2.139}$$

D'où l'on déduit les règles de sélection :

$$\begin{aligned} \Delta N = N_t - N_s = 0, \; \pm 1 \; (0 \not\to 0) \\ \Delta K = K_t - K_s = 0, \; \pm 1 \end{aligned} \tag{2.140}$$

On trouvera dans le tableau 2.8 les formules développées du symbole $3j$ de la formule (2.139) pour les trois valeurs de ΔN et les trois valeurs de ΔK.

A chacune des valeurs de ΔK ($\Delta K = -Q$) est associée une composante des opérateurs moments cinétiques angulaires $\tilde{\vec{\mathrm{I}}}_i$ $\left(\tilde{\mathrm{I}}_{i_Q}\right)$; compte tenu des représentations irréductibles selon lesquelles se transforment les composantes de du vecteur $\vec{\mathrm{I}}$, il vient que la symétrie des états électroniques (éventuellement vibroniques) singulet et triplet fixe celle de ces composantes rendant des transitions permises ou interdites. En particulier, dans le groupe C_{2h} seules sont permises des transitions électroniques (ou vibroniques) de type $u \leftrightarrow u$ et $g \leftrightarrow g$. Nous en concluons que :

1. Les règles de sélection rotationnelles sont analogues aux règles des transitions optiques dipolaires,
2. les éléments de matrice de couplage possèdent la même dépendance (au carré près) que les transitions optiques (voir tableau 2.7).

Ceci résulte de ce que les ordres tensoriels des hamiltonien de couplage sont identiques. Par conséquent, la variation des éléments de matrice de couplage devient négligeable lorsque N est supérieur à quelques unités (faible dépendance rotationnelle).

Couplages triplet-triplet en champ nul

On déduit aisément de la relation (2.130) l'élément de matrice de couplage entre deux états triplets $|\psi_{ev_t}\rangle$ et $\left|\psi_{ev_{t'}}\right\rangle$:

$$V^{[0]}_{so_{tt'}} = (-1)^{J_t+N'_t+N_t-K_t+1}\sqrt{6\,(2N'_t+1)\cdot(2N_t+1)}\begin{Bmatrix} N_t & 1 & N'_t \\ 1 & J_t & 1 \end{Bmatrix}$$
$$\sum_{Q=-1}^{+1}\begin{pmatrix} N_t & 1 & N'_t \\ -K_t & Q & K'_t \end{pmatrix}\left\langle \psi_{ev_t}\left|\frac{a_1\left(\vec{R}_1\right)\tilde{\mathrm{I}}_{1_Q} - a_2\left(\vec{R}_2\right)\tilde{\mathrm{I}}_{2_Q}}{2}\right|\psi_{ev_{t'}}\right\rangle \qquad (2.141)$$

Et les règles de sélection :

$$\Delta N_t = N_{t'} - N_t = 0,\ \pm 1\ (0 \not\to 0)$$
$$\Delta K_t = K'_t - K_t = 0,\ \pm 1 \qquad (2.142)$$

Energie en champ magnétique intense (base découplée)

Soit :

$$E_{so} = \left\langle \psi_{ev}\ K\ N\ m_N\ S\ m_S\left|\left[\frac{a_1\left(\vec{r}_1\right)\vec{\mathrm{I}}_1 + a_2\left(\vec{r}_2\right)\vec{\mathrm{I}}_2}{2}\right]\cdot\left(\vec{\mathrm{s}}_1+\vec{\mathrm{s}}_2\right)\right|\psi_{ev}\ K\ N\ m_N\ S\ m_S\right\rangle \qquad (2.143)$$

En utilisant la formule (c87) de Messiah, puis en reportant dans la formule (2.135) on obtient :

$$E_{so} = (-1)^{J-m_S-m_N}\frac{\begin{pmatrix} N & 1 & N \\ -m_N & 0 & m_N \end{pmatrix}\begin{pmatrix} S & 1 & S \\ -m_S & 0 & m_S \end{pmatrix}}{\begin{Bmatrix} S & 1 & S \\ N & J & N \end{Bmatrix}}E^{[0]}_{so} \qquad (2.144)$$

ΔK	ΔN	$(-1)^{N_s-K_s}\sqrt{2N_t+1}\sum_{-\Delta K=-1}^{+1}\begin{pmatrix} N_s & 1 & N_t \\ -K_s & -\Delta K & K_t \end{pmatrix}$	$\left\langle \psi_{ev_s} \left\vert \frac{a_1(R_1)\tilde{\mathrm{I}}_1 - a_2(R_2)\tilde{\mathrm{I}}_2}{2} \right\vert \psi_{ev_t} \right\rangle$	Restrictions $u \not\leftrightarrow g$
0	0	$\frac{K_s}{\sqrt{N_s(N_s+1)}}$	$\left\langle \psi_{ev_s} \left\vert \frac{a_1(R_1)\tilde{\mathrm{I}}_{1_a} - a_2(R_2)\tilde{\mathrm{I}}_{2_a}}{2} \right\vert \psi_{ev_t} \right\rangle$	$a \not\leftrightarrow b$
	1	$-\sqrt{\frac{(N_s+K_s+1)(N_s-K_s+1)}{(N_s+1)(2N_s+1)}}$		
	−1	$\sqrt{\frac{N_s^2-K_s^2}{N_s(2N_s+1)}}$		
1	0	$\sqrt{\frac{(N_s-K_s)(N_s+K_s+1)}{2N_s(N_s+1)}}$	$\left\langle \psi_{ev_s} \left\vert \frac{-\left[a_1(R_1)\tilde{\mathrm{I}}_{1_b} - a_2(R_2)\tilde{\mathrm{I}}_{2_b}\right] - i\left[a_1(R_1)\tilde{\mathrm{I}}_{1_c} - a_2(R_2)\tilde{\mathrm{I}}_{2_c}\right]}{2\sqrt{2}} \right\vert \psi_{ev_t} \right\rangle$	
	1	$\sqrt{\frac{(N_s+K_s+1)(N_s+K_s+2)}{2(2N_s+1)(N_s+1)}}$		
	−1	$\sqrt{\frac{(N_s-K_s-1)(N_s-K_s)}{2N_s(2N_s+1)}}$		
−1	0	$\sqrt{\frac{(N_s-K_s+1)(N_s+K_s)}{2N_s(N_s+1)}}$	$\left\langle \psi_{ev_s} \left\vert \frac{\left[a_1(R_1)\tilde{\mathrm{I}}_{1_b} - a_2(R_2)\tilde{\mathrm{I}}_{2_b}\right] - i\left[a_1(R_1)\tilde{\mathrm{I}}_{1_c} - a_2(R_2)\tilde{\mathrm{I}}_{2_c}\right]}{2\sqrt{2}} \right\vert \psi_{ev_t} \right\rangle$	
	1	$\sqrt{\frac{(N_s-K_s+1)(N_s-K_s+2)}{2(2N_s+1)(N_s+1)}}$		
	−1	$\sqrt{\frac{(N_s-1+K_s)(N_s+K_s)}{2N_s(2N_s+1)}}$		

TAB. 2.8 - DÉPENDANCE ROTATIONNELLE DES COUPLAGES SPIN-ORBITE SINGULET-TRIPLET

ou, en explicitant les symboles $3j$ et $6j$:

$$E_{so} = \frac{-2\, m_S\, m_N}{N(N+1)+S(S+1)-J(J+1)} E_{so}^{[0]} \tag{2.145}$$

ou encore :

$$E_{so} = \frac{-m_S\, m_N\, K}{N\,(N+1)} \left\langle \psi_{ev} \left| \frac{a_1\left(\vec{R}_1\right)\tilde{\mathrm{I}}_{1_a} + a_2\left(\vec{R}_2\right)\tilde{\mathrm{I}}_{2_a}}{2} \right| \psi_{ev} \right\rangle \tag{2.146}$$

Couplage singulet-triplet en champ intense

Soit :

$$V_{so_{st}} = \left\langle \psi_{ev}\ K\ N\ m_N\ S\ m_S \left| \left[\frac{a_1\left(\vec{r}_1\right)\vec{\mathrm{I}}_1 - a_2\left(\vec{r}_2\right)\vec{\mathrm{I}}_2}{2} \right] \cdot \left(\vec{\mathrm{s}}_1 - \vec{\mathrm{s}}_2\right) \right| \psi'_{ev}\ K'\ N'\ m'_N\ S'\ m'_S \right\rangle \tag{2.147}$$

De façon analogue à ce qui a été présenté au paragraphe précédant, on établit :

$$V_{so_{st}} = (-1)^{J+N'+N-m_N-m'_S} \frac{\begin{pmatrix} N & 1 & N' \\ -m_N & m_N - m'_N & m'_N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S & 1 & S' \\ -m_S & m_S - m'_S & m'_S \end{pmatrix}}{\begin{Bmatrix} N & 1 & N' \\ S' & J & S \end{Bmatrix}} V_{so_{st}}^{[0]} \tag{2.148}$$

où la quantité $V_{so_{st}}^{[0]}$ est définie par la relation (2.139) pour le cas particulier des couplages *singulet-triplet*.

On tire les règles de sélection suivantes ($J = J' = N$, $m_J = m'_J = m_N$, $q = m'_S$) :

$$\begin{gathered} \Delta m_S = 0,\ \pm 1 \\ \Delta N = 0,\ \pm 1\ (0 \not\to 0) \\ \Delta m_N = 0,\ \pm 1 \\ \Delta K = 0,\ \pm 1 \end{gathered} \tag{2.149}$$

En explicitant les symboles $3j$ et $6j$, il vient de la relation (2.148) :

$$V_{so_{st}} = \sqrt{2N_s + 1}\ (-1)^{N_t - m_{N_s} + 1} \begin{pmatrix} N_s & 1 & N_t \\ m_{N_s} & -m_S & -m_{N_t} \end{pmatrix} V_{so_{st}}^{[0]} \tag{2.150}$$

Le symbole $3j$ peut être développé pour les trois valeurs de ΔN :

$\Delta N = -1$

$m_S = 0$

$$V_{so_{st}} = \sqrt{\frac{N_s^2 - m_{N_s}^2}{N_s\,(2N_s - 1)}}\, V_{so_{st}}^{[0]} \tag{2.151}$$

$m_S \neq 0$

$$V_{so_{st}} = \sqrt{\frac{(N_s - 1 + m_S m_{N_s})(N_s + m_S m_{N_s})}{2N_s(2N_s - 1)}} V^{[0]}_{so_{st}} \tag{2.152}$$

$\Delta N = 0$

$m_S = 0$

$$V_{so_{st}} = \frac{m_{N_s}}{\sqrt{N_s(N_s+1)}} V^{[0]}_{so_{st}} \tag{2.153}$$

$m_S \neq 0$

$$V_{so_{st}} = -m_S \sqrt{\frac{(N_s - m_S.m_{N_s} + 1)(N_s + m_S \cdot m_{N_s})}{2N_s(N_s+1)}} V^{[0]}_{so_{st}} \tag{2.154}$$

$\Delta N = -1$

$m_S = 0$

$$V_{so_{st}} = -\sqrt{\frac{(N_s + 1 + m_{N_s})(N_s - m_{N_s} + 1)}{(N_s+1)(2N_s+3)}} V^{[0]}_{so_{st}} \tag{2.155}$$

$m_S \neq 0$

$$V_{so_{st}} = \sqrt{\frac{(N_s - m_S \cdot m_{N_s} + 1)(N_s - m_S \cdot m_{N_s} + 2)}{2(N_s+1)(2N_s+3)}} V^{[0]}_{so_{st}} \tag{2.156}$$

Commentaires : l'évolution de ces différents éléments de matrice de couplage en fonction des nombres N et m_N est assez facilement déductible des différentes formules. Tout d'abord, compte tenu de l'inégalité $m_N \leq N$, il ressort clairement que $V_{so_{st}} \leq V^{[0]}_{so_{st}}$. D'autre part, les allures en fonction de m_N sont, soit des demi-ellipses symétriques par rapport à l'axe $m_N = 0$ pour $m_S = 0$ (excepté le cas où $\Delta N = 0$ pour lequel l'évolution est linéaire), soit symétrique par rapport à l'axe $m_N = 1/2$ pour $\Delta N = 0$ et $m_S = \pm 1$, soit des demi-hyperboles dans les autres cas. Ces demi-hyperboles sont rapidement assimilables à leur asymptotes (droite croissante avec m_N) si N est supérieur à quelques unités. Les allures de plusieurs de ces éléments de matrice sont présentées dans (Dupré, 1983).

Couplages triplet-triplet en champ magnétique intense

Un développement parfaitement analogue à celui précédemment effectué permet d'obtenir le couplage entre deux états triplets $|\psi_{ev_t}\rangle$ et $\left|\psi_{ev_{tt'}}\right\rangle$:

$$V_{so_{tt'}} = (-1)^{J_t + N'_t + N_t - m_{N_t} - m_{S_{t'}}} \frac{\begin{pmatrix} N_t & 1 & N'_t \\ -m_{N_t} & m_{N_t} - m'_{N_t} & m'_{N_t} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ -m_S & m_{S_t} - m'_{S_t} & m'_{S_t} \end{pmatrix}}{\begin{Bmatrix} N_t & 1 & N'_t \\ 1 & J_t & 1 \end{Bmatrix}} V^{[0]}_{so_{tt'}} \tag{2.157}$$

où $V^{[0]}_{so_{tt'}}$ est défini par la relation (2.141).

Ou bien encore, en développant l'expression (2.157) :

$$V^{[0]}_{so_{tt'}} = (-1)^{K_t+m'_{N_t}+m_{N_t}+1}\sqrt{6\,(2N'_t+1)\cdot(2N_t+1)}\begin{pmatrix} N_t & 1 & N'_t \\ -m_{N_t} & m_{N_t}-m'_{N_t} & m'_{N_t}\end{pmatrix}$$
$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ -m_{S_t} & m_{S_t}-m'_{S_t} & m'_{S_t}\end{pmatrix}\sum_{Q=-1}^{+1}\begin{pmatrix} N_t & 1 & N'_t \\ -K_t & Q & K'_t\end{pmatrix}$$
$$\left\langle \psi_{ev_t}\left|\frac{a_1\left(\vec{R}_1\right)\tilde{\mathrm{I}}_{1_Q}+a_2\left(\vec{R}_2\right)\tilde{\mathrm{I}}_{2_Q}}{2}\right|\psi_{ev_{t'}}\right\rangle \qquad (2.158)$$

D'où nous déduisons les règles de sélection :

$$\begin{aligned}\Delta m_{N_t} &= 0,\ \pm 1\\ \Delta m_{S_t} &= 0,\ \pm 1\\ \Delta N_t &= 0,\ \pm 1\ (0 \not\to 0)\\ \Delta K_t &= 0,\ \pm 1\end{aligned} \qquad (2.159)$$

2.6.4.2 Hamiltonien orbite-rotation

D'après la formule 2.122 nous adoptons pour hamiltonien *orbite-rotation* (par rapport à un système d'axes fixes) :

$$\mathbb{H}_{or} = \vec{\mathbf{N}}\cdot\vec{\mathbf{L}} = \sum_{q=-1}^{+1}(-1)^q \mathbf{N}_q \dot{\mathbf{L}}_{-q} \qquad (2.160)$$

avec comme composantes de l'opérateur moment cinétique électronique modifié (faisant intervenir les constantes de rotation) :

$$\vec{\mathbf{L}}\left|\begin{matrix}-2B\mathbf{L}_x\\ -2C\mathbf{L}_y\\ -2A\mathbf{L}_z\end{matrix}\right. \qquad (2.161)$$

Soit donc l'expression à calculer :

$$\langle \mathbb{H}_{or}\rangle = \langle \psi_{ev}\ K\ [(N\ S)\ J\ I]\ F\ m_F\,|\mathbb{H}_{or}|\,\psi'_{ev}K'\ [(N'\ S')\ J'\ I']\ F'\ m'_F\rangle \qquad (2.162)$$

Comme conséquence de l'invariance par rotation, nous avons bien évidemment : $F = F'$, $m_F = m'_F$. De plus, considérant que les opérateurs $\vec{\mathbf{L}}$ et $\vec{\mathbf{N}}$ n'agissent ni sur les spins électroniques ni sur les spins nucléaires, il vient : $J = J'$, $m_J = m'_J$, $S = S'$ et $m_S = m'_S$. En conséquence de quoi, nous n'aurons pas à distinguer les deux types de bases, couplée ou découplée. Il vient immédiatement, en utilisant le même formalisme que celui maintes fois employé :

$$\langle \mathbb{H}_{or}\rangle = (-1)^{N-K}\sqrt{N(N+1)(2N+1)}\sum_{Q=-1}^{+1}\begin{pmatrix} N & 1 & N \\ -K & Q & K'\end{pmatrix}\cdot\left\langle \psi_{ev}\left|\tilde{\mathbf{L}}_Q\right|\psi'_{ev}\right\rangle \qquad (2.163)$$

d'où nous en déduisons les règles de sélection pour l'hamiltonien *orbite-rotation* :

$$\Delta F = \Delta J = \Delta N = \Delta S = 0$$
$$\Delta m_F = \Delta m_J = \Delta m_N = \Delta m_S = 0$$
$$\Delta K = 0, \cdot \pm 1 \tag{2.164}$$

On remarque que cet hamiltonien ne donne d'éléments de matrice diagonaux ($\Delta K = 0$) que pour les molécules pour lesquelles la composante du moment cinétique électronique $\vec{\mathbf{L}}$ suivant l'axe moléculaire a (Z) se transforme suivant la représentation irréductible totalement symétrique, ce qui n'est le cas de l'acétylène que dans sa configuration pliée *trans*. Par contre, cet hamiltonien peut très bien coupler deux états électroniques triplets différents. On remarquera aussi que, contrairement aux éléments de matrice issus des couplages *spin-orbite*, ceux issus des couplages *spin-rotation*, croissent avec le nombre quantique N pour les éléments hors-diagonale en K, et sont approximativement indépendants de N pour les éléments diagonaux en K.

2.6.4.3 Couplages spin-orbite–orbite-rotation

Couplages en champ nul

Si nous considérons que, ni l'hamiltonien de *spin-orbite*, ni celui de *orbite-rotation* n'agissent sur le spin nucléaire, nous pouvons écrire :

$$\left\langle \mathbb{H}^{[0]}_{so_or} \right\rangle = \langle \psi_{ev}\ K\ (N\ S) J\ m_J \,|\mathbb{H}_{so_or}|\, \psi'_{ev}\ K'\ (N'\ S')\ J'\ m'_J \rangle \tag{2.165}$$

En introduisant la formule (2.125) dans l'expression (2.165), nous obtenons :

$$\left\langle \mathbb{H}^{[0]}_{so_or} \right\rangle = \frac{1}{4}\sum_{E''} \frac{\left\langle \mathbb{H}^{[0]}_{so} \right\rangle'' \cdot {}''\left\langle \mathbb{H}^{[0]}_{or} \right\rangle'}{E - E''} + \frac{1}{4}\sum_{E''} \frac{\left\langle \mathbb{H}^{[0]}_{so} \right\rangle'' \cdot {}''\left\langle \mathbb{H}^{[0]}_{or} \right\rangle'}{E' - E''} +$$
$$\frac{1}{4}\sum_{E''} \frac{\left\langle \mathbb{H}^{[0]}_{or} \right\rangle'' \cdot {}''\left\langle \mathbb{H}^{[0]}_{so} \right\rangle'}{E - E''} + \frac{1}{4}\sum_{E''} \frac{\left\langle \mathbb{H}^{[0]}_{or} \right\rangle'' \cdot {}''\left\langle \mathbb{H}^{[0]}_{so} \right\rangle'}{E' - E''} \tag{2.166}$$

avec :

$$\left\langle \mathbb{H}^{[0]}_{so} \right\rangle'' = \langle \psi_{ev}\ K\ (N\ S)\ J\ m_J \,|\mathbb{H}_{so}|\, \psi''_{ev}\ K''\ (N''\ S'')\ J''\ m''_J \rangle \tag{2.167}$$

et :

$${}''\left\langle \mathbb{H}^{[0]}_{or} \right\rangle' = \langle \psi''_{ev}\ K''\ (N''\ S'')\ J''\ m''_J \,|\mathbb{H}_{or}|\, \psi'_{ev}\ K'\ (N'\ S')\ J'\ m'_J \rangle \tag{2.168}$$

ou bien encore en utilisant le formalisme du paragraphe 2.6.4.1 :

$$\left\langle \mathbb{H}^{[0]}_{so} \right\rangle'' = (-1)^{J+S+N''+N-K} \begin{Bmatrix} N & 1 & N'' \\ S'' & J & S \end{Bmatrix} \sqrt{(2N+1)(2N''+1)} \cdot$$
$$\frac{1}{2} \langle S \,\|(\vec{\mathbf{s}}_1 \pm \vec{\mathbf{s}}_2)\|\, S'' \rangle \sum_{Q_1=-1}^{+1} \begin{pmatrix} N & 1 & N'' \\ -K & Q_1 & K'' \end{pmatrix} \cdot \left\langle \psi_{ev} \left| \left(a_1 \tilde{\mathbf{l}}_{1_{Q_1}} \pm a_2 \tilde{\mathbf{l}}_{2_{Q_1}} \right) \right| \psi''_{ev} \right\rangle \tag{2.169}$$

où le signe ± est utilisé pour tenir compte de la symétrisation dans l'échange des spins électroniques (voir relation (2.130).

Et en utilisant la relation (2.163), il vient pour (2.168):

$$''\left\langle \mathbb{H}_{or}^{[0]} \right\rangle' = (-1)^{N''-K''} \sqrt{N''(N''+1)(2N''+1)} \sum_{Q_2=-1}^{+1} \begin{pmatrix} N'' & 1 & N'' \\ -K'' & Q_2 & K' \end{pmatrix} \left\langle \psi''_{ev} \left| \tilde{\mathbf{L}}_{Q_2} \right| \psi'_{ev} \right\rangle \tag{2.170}$$

Si nous faisons l'hypothèse que la séparation entre les niveaux de K différents est faible devant les écarts entre états électroniques $(E - E'')$, nous pouvons effectuer une mise facteur des termes $\frac{1}{E-E''}$ et $\frac{1}{E-E'}$. Le produit des expressions (2.169) et (2.170) fait apparaître, une fois introduit dans la formule (2.166), le terme $(N = N'')$:

$$\sum_{K''} (-1)^{K''} \begin{pmatrix} N & 1 & N' \\ -K & Q_1 & K'' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N' & 1 & N' \\ -K'' & Q_2 & K' \end{pmatrix} \tag{2.171}$$

qui peut être calculé à l'aide de la formule (c34) de Messiah.

L'expression (2.166) peut alors être présentée sous la forme:

$$\begin{aligned} \left\langle \mathbb{H}_{so_or}^{[0]} \right\rangle = (-1)^{J+S+N'} \frac{\sqrt{(2N+1)(2N'+1)}}{2} \begin{Bmatrix} N & 1 & N' \\ S' & J & S \end{Bmatrix} \cdot \langle S \,\|(\vec{\mathbf{s}}_1 \pm \vec{\mathbf{s}}_2)\|\, S' \rangle \cdot \\ \sum_{k=0}^{2} (-1)^{k+N'-K} \sqrt{2k+1} \sum_{Q=-k}^{+k} \begin{pmatrix} N' & k & N \\ -K' & Q & K \end{pmatrix} \\ \left[\sqrt{N'(N'+1)(2N'+1)} \begin{Bmatrix} N' & N & k \\ 1 & 1 & N' \end{Bmatrix} \cdot \left\langle \psi_{ev} \left| \tilde{\mathbf{T}}_{-Q}^{(k)} \left(a_1 \tilde{\mathbf{l}}_1 \pm a_2 \tilde{\mathbf{l}}_2,\ \tilde{\mathbf{L}} \right) \right| \psi'_{ev} \right\rangle + \right. \\ \left. \sqrt{N(N+1)(2N+1)} \begin{Bmatrix} N' & N & k \\ 1 & 1 & N \end{Bmatrix} \cdot \left\langle \psi_{ev} \left| \tilde{\mathbf{T}}_{-Q}^{(k)} \left(\tilde{\mathbf{L}},\ a_1 \tilde{\mathbf{l}}_1 \pm a_2 \tilde{\mathbf{l}}_2 \right) \right| \psi'_{ev} \right\rangle \right] \end{aligned} \tag{2.172}$$

où la sommation sur l'indice Q se réduit à un seul terme et où les termes $\tilde{\mathbf{T}}_{-Q}^{(k)} \left(a_1 \tilde{\mathbf{l}}_1 \pm a_2 \tilde{\mathbf{l}}_2,\ \tilde{\mathbf{L}} \right)$ sont des pseudo-produits tensoriels $\left[\left(a_1 \tilde{\mathbf{l}}_1 \pm a_2 \tilde{\mathbf{l}}_2 \right) \otimes \tilde{\mathbf{L}} \right]_{-Q}^{(k)}$:

$$\begin{aligned} \left\langle \psi_{ev} \left| \tilde{\mathbf{T}}_{-Q}^{(k)} \left(a_1 \tilde{\mathbf{l}}_1 \pm a_2 \tilde{\mathbf{l}}_2,\ \tilde{\mathbf{L}} \right) \right| \psi'_{ev} \right\rangle = (-1)^Q \frac{\sqrt{2k+1}}{2} \sum_{Q_1,Q_2} \begin{pmatrix} k & 1 & 1 \\ Q & Q_1 & Q_2 \end{pmatrix} \\ \sum_{E''} \left(\frac{1}{E-E''} + \frac{1}{E'-E''} \right) \cdot \left\langle \psi_{ev} \left| a_1 \tilde{\mathbf{l}}_{1_{Q_1}} \pm a_2 \tilde{\mathbf{l}}_{2_{Q_1}} \right| \psi''_{ev} \right\rangle \cdot \left\langle \psi''_{ev} \left| \tilde{\mathbf{L}}_{Q_2} \right| \psi'_{ev} \right\rangle \end{aligned} \tag{2.173}$$

On en tire les règles de sélection suivantes:

$$\begin{gathered} \Delta J = 0 \\ \Delta m_J = 0 \\ \Delta N = 0,\ \pm 1\ (0 \not\to 0) \\ \Delta K = 0,\ \pm 1,\ \pm 2 \\ \Delta S = 0,\ \pm 1\ (0 \not\to 0) \end{gathered} \tag{2.174}$$

Terme d'énergie

De la relation (2.172), on tire :

$$E^{[0]}_{so_or} = \frac{1}{4}[N(N+1) + S(S+1) - J(J+1)]$$
$$\left\{ \frac{\left\langle E^{(0)}_{so_or} \right\rangle}{3} - \frac{K \left\langle E^{(1)}_{so_or} \right\rangle}{2N(N+1)} + \frac{[3 - 4N(N+1)]\,[3K^2 - N(N+1)]}{6(2N+3)(N+1)N(2N-1)} \left\langle E^{(2)}_{so_or} \right\rangle \right\} \tag{2.175}$$

où :

$$\left\langle E^{(0)}_{so_or} \right\rangle = \sum_{E''} \sum_{Q=-1}^{+1} \frac{\left\langle \psi_{ev} \left| \left(a_1 \tilde{\mathrm{I}}_{1_Q} + a_2 \tilde{\mathrm{I}}_{2_Q} \right) \right| \psi''_{ev} \right\rangle \cdot \left\langle \psi''_{ev} \left| \tilde{\tilde{\mathrm{L}}}_{-Q} \right| \psi_{ev} \right\rangle}{E - E''} \tag{2.176}$$

$$\left\langle E^{(1)}_{so_or} \right\rangle = \sum_{E''} \frac{1}{E - E''} \left[\left\langle \psi_{ev} \left| \left(a_1 \tilde{\mathrm{I}}_{1_+} + a_2 \tilde{\mathrm{I}}_{2_+} \right) \right| \psi''_{ev} \right\rangle \cdot \left\langle \psi''_{ev} \left| \tilde{\tilde{\mathrm{L}}}_{-} \right| \psi_{ev} \right\rangle \right.$$
$$\left. - \left\langle \psi_{ev} \left| \left(a_1 \tilde{\mathrm{I}}_{1_-} + a_2 \tilde{\mathrm{I}}_{2_-} \right) \right| \psi''_{ev} \right\rangle \cdot \left\langle \psi''_{ev} \left| \tilde{\tilde{\mathrm{L}}}_{+} \right| \psi_{ev} \right\rangle \right] \tag{2.177}$$

$$\left\langle E^{(2)}_{so_or} \right\rangle = \sum_{E''} \frac{1}{E - E''} \left[3 \left\langle \psi_{ev} \left| \left(a_1 \tilde{\mathrm{I}}_{1_Z} + a_2 \tilde{\mathrm{I}}_{2_Z} \right) \right| \psi''_{ev} \right\rangle \cdot \left\langle \psi''_{ev} \left| \tilde{\tilde{\mathrm{L}}}_{Z} \right| \psi_{ev} \right\rangle \right.$$
$$\left. - \sum_{Q=-1}^{+1} \left\langle \psi_{ev} \left| \left(a_1 \tilde{\mathrm{I}}_{1_Q} + a_2 \tilde{\mathrm{I}}_{2_Q} \right) \right| \psi''_{ev} \right\rangle \cdot \left\langle \psi''_{ev} \left| \tilde{\tilde{\mathrm{L}}}_{-Q} \right| \psi_{ev} \right\rangle \right] \tag{2.178}$$

Terme de couplage singulet-triplet

Des expressions (2.172) et (2.173) on déduit aussi les éléments de matrice de couplage entre états singulet et triplet.

$$V^{[0]}_{so_or_{st}} = \frac{(-1)^{N_t - K_s}}{4} \sqrt{2N_t + 1} \sum_{k=0}^{2} (-1)^k \sqrt{2k+1} \sum_{Q=-k}^{+k} \begin{pmatrix} N_t & k & N_s \\ -K_t & Q & K_s \end{pmatrix} \cdot$$
$$\left[\sqrt{N_t(N_t+1)(2N_t+1)} \begin{Bmatrix} N_t & N_s & k \\ 1 & 1 & N_t \end{Bmatrix} \left\langle \psi_{ev_s} \left| \tilde{\mathbb{T}}^{(k)}_{-Q} \left(\left(a_1 \tilde{\mathrm{I}}_1 - a_2 \tilde{\mathrm{I}}_2 \right), \tilde{\tilde{\mathrm{L}}} \right) \right| \psi_{ev_t} \right\rangle + \right.$$
$$\left. \sqrt{N_s(N_s+1)(2N_s+1)} \begin{Bmatrix} N_t & N_s & k \\ 1 & 1 & N_s \end{Bmatrix} \left\langle \psi_{ev_s} \left| \tilde{\mathbb{T}}^{(k)}_{-Q} \left(\tilde{\tilde{\mathrm{L}}}, \left(a_1 \tilde{\mathrm{I}}_1 - a_2 \tilde{\mathrm{I}}_2 \right) \right) \right| \psi_{ev_t} \right\rangle \right] \tag{2.179}$$

où la sommation sur Q se réduit à un seul terme et où les termes $\tilde{\mathbb{T}}^{(k)}_{-Q} \left(a_1 \tilde{\mathrm{I}}_1 \pm a_2 \tilde{\mathrm{I}}_2, \tilde{\tilde{\mathrm{L}}} \right)$ sont donnés par la relation (2.173).

Termes de couplage triplet-triplet

En adoptant le même formalisme que précédemment on obtient ($S_s = S_t = 1$):

$$V^{[0]}_{so_or_{tt'}} = \frac{(-1)^{J_t - K'_t + 1}}{4} \sqrt{6\,(2N_t+1)\,(2N'_t+1)} \begin{Bmatrix} N_t & 1 & N'_t \\ 1 & J_t & 1 \end{Bmatrix}$$
$$\sum_{k=0}^{2} (-1)^k \sqrt{2k+1} \sum_{Q=-k}^{+k} \begin{pmatrix} N'_t & k & N_t \\ -K'_t & Q & K_t \end{pmatrix}$$
$$\left[\sqrt{N_t\,(N_t+1)\,(2N_t+1)} \begin{Bmatrix} N_t & N_s & k \\ 1 & 1 & N_t \end{Bmatrix} \cdot \left\langle \psi_{ev_t} \left| \tilde{\mathbb{T}}^{(k)}_{-Q} \left(\left(a_1 \tilde{\mathbf{l}}_1 + a_2 \tilde{\mathbf{l}}_2 \right), \tilde{\mathbf{L}} \right) \right| \psi_{ev_{t'}} \right\rangle + \right.$$
$$\left. \sqrt{N_s\,(N_s+1)\,(2N_s+1)} \begin{Bmatrix} N_t & N_s & k \\ 1 & 1 & N_s \end{Bmatrix} \cdot \left\langle \psi_{ev_t} \left| \tilde{\mathbb{T}}^{(k)}_{-Q} \left(\tilde{\mathbf{L}}, \left(a_1 \tilde{\mathbf{l}}_1 + a_2 \tilde{\mathbf{l}}_2 \right) \right) \right| \psi_{ev_{t'}} \right\rangle \right] \tag{2.180}$$

Ces formules sont tout à fait voisines de celles proposées par Bowater et ses collaborateurs (Bowater *et al.*, 1973) pour les transitions intra-multiplet, par Stevens et Brand (Stevens and Brand, 1973) et par Lombardi (Lombardi, 1988) pour les transitions *singulet-triplet*.

Couplages en champ magnétique intense

Terme d'énergie

On obtient aisément en appliquant toujours le même formalisme:

$$E_{so_or} = \frac{-2\, m_S\, m_N}{N(N+1) + S(S+1) - J(J+1)}\, E^{[0]}_{so_or} \tag{2.181}$$

Terme de couplages singulet-triplet

On obtient aussi aisément:

$$V_{so_or_{st}} = (-1)^{N_t + m_{N_s} + m_S + 1} \sqrt{2N_s+1} \begin{pmatrix} N_s & 1 & N_t \\ -m_{N_t} & m_S & m_{N_t} \end{pmatrix} V^{[0]}_{so_or_{st}} \tag{2.182}$$

En découlent les règles de sélection:

$$\begin{gathered} \Delta J = 0 \\ \Delta N = 0,\ \pm 1\ (0 \not\to 0) \\ \Delta m_N = 0,\ \pm 1 \\ \Delta S = 0,\ \pm 1 \\ \Delta m_S = 0,\ \pm 1 \\ \Delta K = 0,\ \pm 1,\ \pm 2 \end{gathered} \tag{2.183}$$

Terme de couplages triplet-triplet

Le même formalisme que précédemment permet d'obtenir :

$$V_{so_or_{tt'}} = (-1)^{J_t+N'_t+N_t-m'_S+m_{N_t}} \frac{\begin{pmatrix} N_t & 1 & N'_t \\ -m_{N_t} & m_{N_t}-m'_{N_t} & m'_{N_t} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ -m_S & m_S-m'_S & m'_S \end{pmatrix}}{\begin{Bmatrix} N_t & 1 & N'_t \\ 1 & J_t & 1 \end{Bmatrix}} V^{[0]}_{so_or_{tt'}} \quad (2.184)$$

D'où découlent les règles de sélection suivantes :

$$\begin{aligned} \Delta J &= 0 \\ \Delta N &= 0,\ \pm 1\ (0 \not\to 0) \\ \Delta m_N &= 0,\ \pm 1 \\ \Delta m_S &= 0,\ \pm 1 \\ \Delta K &= 0,\ \pm 1,\ \pm 2 \end{aligned} \quad (2.185)$$

Ces derniers résultats sont assez semblables à ceux obtenus lors de l'étude des éléments de matrice de l'hamiltonien *spin-orbite*, il n'y a là aucun effet de surprise puisque, d'une part, les termes de couplage *orbite-rotation* sont essentiellement diagonaux et, d'autre part, ceux-ci possèdent la même expression dans la base couplée et dans la base découplée.

2.6.4.4 Couplage d'ordre supérieur

Nous ne traiterons pas le cas des termes hamiltoniens d'ordre supérieur à ceux que nous avons déjà présentés, ils seraient nombreux mais n'offriraient pas de comportements particulièrement nouveaux par rapport à ceux discutés jusqu'ici. Nous noterons toutefois, à titre d'exemple, le cas de l'hamiltonien *spin-orbite–spin-orbite* déjà présenté au paragraphe 2.6.2.2 qui génère de nouveaux couplages tels que $\Delta N = 2$. Ces couplages supplémentaires ne sont cependant pas absolus, en effet, ils disparaissent lorsque l'énergie de déplacement Zeeman des états intermédiaires est faible devant les autres énergies (de rotation notamment) (Dupré *et al.*, 1991).

2.6.5 Magnétisme orbital

Nous allons ici examiner l'effet du champ magnétique sur les états électroniques moléculaires dans la cas d'un configuration, d'abord linéaire, puis pliée dans le cas *b*) de Hund.

Soit l'élément de matrice dû à l'opérateur moment cinétique orbital électronique en champ magnétique nul :

$$\left\langle \mathbf{L}_Z^{[0]} \right\rangle = \langle \psi_{ev}\ K\ (N\ S)\ J\ m_J\, |\mathbf{L}_Z|\, \psi'_{ev}\ K'\ (N'\ S')\ J'\ m'_J \rangle \tag{2.186}$$

En utilisant les formules c84 puis c85 de Messiah il vient :

$$\left\langle \mathbf{L}_Z^{[0]} \right\rangle = (-1)^{J-m_J+J'+N+S+1} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{Bmatrix} N & 1 & N' \\ J' & S & J \end{Bmatrix} \cdot \left\langle \psi_{ev}\ K\ N \left\| \vec{\mathbf{L}} \right\| \psi'_{ev}\ K'\ N' \right\rangle \tag{2.187}$$

Expression de laquelle nous déduisons les règles de sélection :

$$\begin{aligned} \Delta m_J &= 0 \\ \Delta S &= 0 \\ \Delta J &= 0,\ \pm 1\ (0 \not\to 0) \\ \Delta N &= 0,\ \pm 1\ (0 \not\to 0) \end{aligned} \tag{2.188}$$

Puis, finalement, en effectuant les changements de repère habituels (en supposant l'absence de couplage vibronique) :

$$\left\langle \mathbf{L}_Z^{[0]} \right\rangle = (-1)^{J-m_J+J'+N+S+1} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{Bmatrix} N & 1 & N' \\ J' & S & J \end{Bmatrix} \cdot \sqrt{(2N'+1)(2N+1)} \sum_{Q=-1}^{+1} (-1)^{N-K} \begin{pmatrix} N & 1 & N' \\ -\Lambda & Q & \Lambda' \end{pmatrix} \cdot \left\langle \psi_{ev} \left| \tilde{\mathbf{L}}_Q \right| \psi'_{ev} \right\rangle \tag{2.189}$$

D'où l'on déduit les règles de sélection complémentaires :

$$\begin{aligned} \Delta N &= 0,\ \pm 1\ (0 \not\to 0) \\ \Delta \Lambda &= 0,\ \pm 1 \end{aligned} \tag{2.190}$$

On observe que les termes diagonaux de cet opérateur sont toujours nuls puisque seul une composante de l'opérateur moment cinétique totalement symétrique pourrait coupler les états $|\psi_{ev}\rangle$ et $|\psi'_{ev}\rangle$ et il n'en existe pas dans le groupe $D_{\infty h}$. Ainsi $\vec{\mathbf{L}}$ n'est pas un bon nombre quantique. Par contre, les états propres $\Lambda_\pm$ $\left(|\Lambda_\pm\rangle = \frac{|+\Lambda\rangle \pm |-\Lambda\rangle}{\sqrt{2}}\right)$ qui sont dégénérés pour une molécule linéaire en l'absence de champ magnétique extérieur, peuvent être couplés :

$$\left\langle \Lambda_+ \left| \tilde{\mathbf{L}}_Q \right| \Lambda_- \right\rangle = \hbar\Lambda \tag{2.191}$$

Cet élément de matrice lève la dégénérescence en Λ. Elle est levée de façon similaire si l'on choisi de calculer le même élément de matrice dans la base découplée. Ce couplage introduit une dépendance électronique de l'énergie Zeeman (voir relation (2.118)). Cet effet de dédoublement des états Λ devrait disparaître pour une géométrie non-linéaire puisque Λ ne doit plus, alors, être un bon nombre quantique. En fait, celui-ci est remplacé par un effet Renner-Teller lié au

couplage des moments cinétiques vibrationnel et électronique (Herzberg III, 1963) qui donne les états A et B (prenant la place de $\Lambda_\pm$), voir figure 2.6.

On remarquera aussi qu'un relation analogue à la relation (2.186) permet de coupler les états Σ et les états Π par l'intermédiaire des opérateurs $\widetilde{\mathbf{L}}_+$ et $\widetilde{\mathbf{L}}_-$. Ce couplage peut très bien exister dans la molécule d'acétylène et pourrait coupler au second ordre les états $T_1\,(\Sigma_u^+)$ et $T_2\,(\Delta_u)$ par l'intermédiaire d'un état Π_u. D'autre part, les configurations électroniques dominantes des états T_1 et T_2 ne différant que d'une orbitale ($\pi_u \rightarrow \sigma_u$) (Demoulin, 1975), le couplage entre ces deux états pourrait être assuré par un opérateur $\vec{\mathbf{l}}_\pm$.

2.6.6 Contribution du terme $\mathbb{H}_2$

La relation (2.4) donne l'expression des interactions dipolaires *spin-électronique–spin-électronique*. On peut exprimer ce terme en utilisant les relations de la page 146 de l'ouvrage de Judd (1975) et la notation tensorielle (deux électrons périphériques) :

$$\mathbb{H}_2 = \frac{\mu_0}{4\pi}\, g^2\, \mu_B^2\, \frac{3\sqrt{5}}{r_{12}^3} \left(\left[\frac{\vec{r}_{12}}{r_{12}} \otimes \frac{\vec{r}_{12}}{r_{12}} \right]^{(2)} \otimes [\vec{\mathbf{s}}_1 \otimes \vec{\mathbf{s}}_2]^{(2)} \right)^{(0)} \tag{2.192}$$

et en utilisant la relation (6.2-10) de Weissbluth, $\mathbb{H}_2$ peut s'écrire :

$$\mathbb{H}_2 = 3\, \frac{\mu_0}{4\pi}\, g^2\, \mu_B^2\, \frac{1}{r_{12}^3} \left[\frac{\vec{r}_{12}}{r_{12}} \otimes \frac{\vec{r}_{12}}{r_{12}} \right]^{(2)} \cdot [\vec{\mathbf{s}}_1 \otimes \vec{\mathbf{s}}_2]^{(2)} \tag{2.193}$$

2.6.6.1 Etude en champ magnétique faible

Soit :

$$\left\langle \mathbb{H}_2^{[0]} \right\rangle = \langle \psi_{ev}\ K\ (N\ S)\ J\ m_J\, |\mathbb{H}_2|\, \psi'_{ev}\ K'\ (N'\ S')\ J'\ m'_J \rangle \tag{2.194}$$

En introduisant la relation (2.193) dans (2.194) et en utilisant la relation (c91) de Messiah, on obtient (J = J', $m_J = m'_J$) :

$$\left\langle \mathbb{H}_2^{[0]} \right\rangle = \frac{\mu_0}{4\pi}\, g^2\, \mu_B^2\, \frac{3\sqrt{5}}{r_{12}^5}\, (-1)^{J+N'+S} \begin{Bmatrix} N & 2 & N' \\ S' & J & S \end{Bmatrix} \cdot \left\langle \psi_{ev}\ K\ N \left\| [\vec{r}_{12} \otimes \vec{r}_{12}]^{(2)} \right\| \psi'_{ev}\ K'\ N' \right\rangle$$
$$\cdot \left\langle (s_1\ s_2)\ S \left\| [\vec{\mathbf{s}}_1 \otimes \vec{\mathbf{s}}_2]^{(2)} \right\| (s'_1\ s'_2)\ S' \right\rangle \tag{2.195}$$

Le symbole $6j$ est nul si $S = S' = 0$, l'hamiltonien de couplage dipolaire *spin-électronique–spin-électronique* ne modifie donc pas l'énergie d'un état singulet. La partie spinorielle de la relation (2.193) peut-être calculée à l'aide de la relation (c88) de Messiah :

$$\left\langle (s_1\ s_2)\ S \left\| [\vec{\mathbf{s}}_1 \otimes \vec{\mathbf{s}}_2]^{(2)} \right\| (s'_1\ s'_2)\ S' \right\rangle = 2\sqrt{5} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & S' \\ 1 & 1 & 2 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & S \end{Bmatrix} \cdot \left\langle \frac{1}{2} \left\| \vec{\mathbf{s}}_1 \right\| \frac{1}{2} \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{2} \left\| \vec{\mathbf{s}}_2 \right\| \frac{1}{2} \right\rangle \tag{2.196}$$

Le symbole $9j$ de la relation (2.196) et le symbole $6j$ de la relation (2.195) sont nuls si $S = 0$, $S' = 1$; on en conclut que l'hamiltonien dipolaire de *spin-électronique–spin-électronique* ne saurait coupler des états singulet et triplet, il n'agit qu'à l'intérieur d'états de même multiplicité (triplets). En utilisant la formule (c41) de Messiah, il vient alors pour les couplages *triplet-triplet* :

$$\left\langle (1/2\ 1/2)\ 1 \left\| [\vec{s}_1 \otimes \vec{s}_2]^{(2)} \right\| (1/2\ 1/2)\ 1 \right\rangle = \sqrt{5} \tag{2.197}$$

Le traitement de l'autre élément de matrice réduit de la formule (2.195) passe, une nouvelle fois, par un changement de repère, en utilisant la formule (2.129), nous obtenons :

$$\left\langle \psi_{ev_t}\ K_t\ N_t \left\| [\vec{r}_{12} \otimes \vec{r}_{12}]^{(2)} \right\| \psi_{ev_{t'}}\ K'_t\ N'_t \right\rangle = \sum_{Q=-2}^{+2} (-1)^{N_t - K_t} \sqrt{(2N'_t + 1) \cdot (2N_t + 1)} \begin{pmatrix} N_t & 2 & N'_t \\ -K_t & Q & K'_t \end{pmatrix} \cdot \left\langle \psi_{ev_t} \left| R^2_Q \right| \psi_{ev_{t'}} \right\rangle \tag{2.198}$$

On déduit du symbole $3j$ et de la relation (2.196) la règle de sélection sur N (couplages *triplet-triplet*) :

$$\Delta N = 0,\ \pm 1,\ \pm 2\ (0 \not\to 0) \tag{2.199}$$

en plus des autres règles :

$$\begin{aligned} \Delta J &= 0 \\ \Delta m_J &= 0 \\ \Delta K &= 0,\ \pm 1,\ \pm 2 \end{aligned} \tag{2.200}$$

Pour ce que concerne les éléments de matrice diagonaux *triplet-triplet*, nous nous contenterons d'un expression en fonction des coordonnées inter-électroniques $\vec{R}_{12}$ ($K_\pm \neq 1$) :

$$E_2^{[0]} = \frac{\mu_0}{4\pi} g^2 \mu_B^2 \frac{\sqrt{5}}{4} (-1)^{N-K} \frac{[3X(X-1) - 8N(N+1)]\,[3K^2 - N(N+1)]}{\sqrt{(2N-1)N(N+1)(2N+3)}} \left\langle \psi_{ev} \left| \frac{3R^2_{Z_{12}} - R^2_{12}}{R^5_{12}} \right| \psi_{ev} \right\rangle \tag{2.201}$$

où : $X = N(N+1) - J(J+1) + 2$.

2.6.6.2 Etude en champ magnétique intense

Soit :

$$\langle \mathbb{H}_2 \rangle = \langle \psi_{ev}\ K\ N\ m_N\ S\ m_S \,|\mathbb{H}_2|\, \psi'_{ev}\ K'\ N'\ m'_N\ S'\ m'_S \rangle \tag{2.202}$$

En utilisant la formule (2.193) et en développant le produit scalaire il vient :

$$\langle \mathbb{H}_2 \rangle = \frac{\mu_0}{4\pi} g^2 \mu_B^2 \frac{3\sqrt{5}}{r_{12}^3} \sum_{q=-2}^{2} (-1)^q \left\langle \psi_{ev}\ K\ N\ m_N \left| [\vec{r}_{12} \otimes \vec{r}_{12}]_q^{(2)} \right| \psi'_{ev}\ K'\ N'\ m'_N \right\rangle$$
$$\left\langle (s_1\ s_2)\ S\ m_S \left| [\vec{s}_1 \otimes \vec{s}_2]_{-q}^{(2)} \right| (s'_1\ s'_2)\ S'\ m'_S \right\rangle \qquad (2.203)$$

Les éléments de matrice peuvent être exprimés en fonction des éléments de matrice réduits, ce qui permet d'obtenir :

$$\langle \mathbb{H}_2 \rangle = \sum_{q=-2}^{2} \frac{(-1)^{N'+S+m_S+m_N+q} \begin{pmatrix} S & 2 & S' \\ -m_S & -q & m'_S \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} N & 2 & N' \\ -m_N & q & m'_N \end{pmatrix}}{\begin{Bmatrix} N & 2 & N' \\ S' & J & S \end{Bmatrix}} \cdot \left\langle \mathbb{H}_2^{[0]} \right\rangle \qquad (2.204)$$

Nous avons vu que les éléments de matrice $\left\langle \mathbb{H}_2^{[0]} \right\rangle$ n'étaient pas nuls uniquement si : $S = S' = 1$, ce qui donne les règles de sélection *triplet-triplet* :

$$\Delta m_S = 0,\ \pm 1,\ \pm 2$$
$$\Delta m_N = 0,\ \mp 1,\ \mp 2 \qquad (2.205)$$

Et en se contentant du calcul des termes diagonaux ($K \neq 1$) triplets (si $K = 1$, on doit tenir compte des termes de couplage entre les -1 et $+1$ dus au tenseur d'ordre deux) :

$$E_2 = \frac{\mu_0}{4\pi} g^2 \mu_B^2 \frac{\sqrt{5}}{2} (-1)^{N-K} \frac{[3\,m'_S - 2] \cdot [3\,m'^2_N - N'(N'+1)] \cdot [3\,K'^2 - N'(N'+1)]}{\sqrt{(2N-1) \cdot (2N+1) N(N+1) \cdot (2N+3)}}$$
$$\left\langle \psi_{ev} \left| \frac{3R_{z_{12}}^2 - R_{12}^2}{R_{12}^5} \right| \psi_{ev} \right\rangle \qquad (2.206)$$

2.6.7 Termes hyperfins

La relation (2.5) donne l'expression des interactions hyperfines dues aux couplages des spins nucléaires avec les électrons (spins et mouvements orbitaux), en fait nous pourrons négliger l'interaction des spins nucléaires avec les mouvements électroniques orbitaux dans la mesure où l'on considère que l'effet de ce couplage est normalement faible. D'autre part, en effectuant la même transformation que lors du précédemment paragraphe (2.6.6), il vient :

$$\mathbb{H}_3 = \frac{\mu_0}{2\pi} \mu_B\, g_N\, \beta_N \sum_{K,i} \left\{ \frac{3\sqrt{5}}{r_{Ki}^5} \left[[\vec{r}_{Ki} \otimes \vec{r}_{Ki}]^{(2)} \otimes [\vec{s}_i \otimes \vec{s}_K]^{(2)} \right]^{(0)} + \frac{8\pi}{3} \delta(\vec{r}_{Ki})\, \vec{i}_K \cdot \vec{s}_i \right\} \qquad (2.207)$$

où $K = A, B$ et $i = 1, 2$ puisque que nous ne nous intéressons qu'aux deux électrons externes (1 et 2) interagissant avec les deux noyaux d'hydrogène (A et B).

Nous séparerons l'expression (2.207) en deux termes puisque l'on reconnaît un terme dipolaire *spin-nucléaire–spin-électronique* et un terme de contact de Fermi :

$$\mathbb{H}_3 = \mathbb{H}_{dip} + \mathbb{H}_{CF} \tag{2.208}$$

avec :

$$\mathbb{H}_{dip} = a_{dip} \sum_{K,i} \frac{1}{r_{Ki}^5} \left[[\vec{r}_{Ki} \otimes \vec{r}_{Ki}]^{(2)} \otimes [\vec{s}_i \otimes \vec{s}_K]^{(2)} \right]^{(0)} \tag{2.209}$$

et :

$$\mathbb{H}_{CF} = a_{CF} \sum_{K,i} \delta(\vec{r}_{Ki}) \vec{i}_K \cdot \vec{s}_i \tag{2.210}$$

où :

$$a_{dip} = \frac{3\mu_0}{2\pi} \sqrt{5}\, \mu_B\, g_N\, \beta_N \tag{2.211}$$

$$a_{CF} = \frac{4\mu_0}{3} \mu_B\, g_N\, \beta_N \tag{2.212}$$

2.6.7.1 Choix de la base

Il se pose la question du choix de la base dans laquelle nous allons pouvoir calculer les interactions hyperfines ; il dépend, bien évidemment, de l'ordre dans lequel les effets les couplages sont considérés. Nous nous placerons, ici, dans les deux cas limites qui sont, celui des faibles champs magnétiques où les opérateurs $\vec{N}$ et $\vec{S}$ ($\vec{S}$: résultat du couplage de $\vec{s}_1$ et $\vec{s}_2$) se couplent pour donner $\vec{J}$, lequel se couple à $\vec{I}$ (résultat du couplage de $\vec{i}_A$ et $\vec{i}_B$) pour donner $\vec{F}$. Puis celui des champs forts où $\vec{N}$, $\vec{S}$ et $\vec{I}$ ne sont pas couplés (ou faiblement) entre eux, mais le sont, seulement, avec le champ magnétique externe.

2.6.7.2 Couplage hyperfin dipolaire spin-nucléaire–spin-électronique

Couplage hyperfin dipolaire en champ faible

En considérant que les tenseurs composant l'hamiltonien hyperfin dipolaire suivent les mêmes règles de recouplage que les moments cinétiques (relation (c28) de Messiah) il vient pour la relation (2.209) :

$$\mathbb{H}_{dip} = a_{dip} \sum_{K,i} \frac{1}{r_{Ki}^5} \left[\left[[\vec{r}_{Ki} \otimes \vec{r}_{Ki}]^{(2)} \otimes \vec{s}_i \right]^{(1)} \otimes \vec{i}_K \right]_0^{(0)} \tag{2.213}$$

Soit l'élément de matrice :

$$\left\langle \mathbb{H}_{dip}^{[0]} \right\rangle = \langle \psi_{ev}\ K\ [(N\ S)\ J\ I]\ F\ m_F\, |\mathbb{H}_{dip}|\, \psi'_{ev}\ K'\ [(N'\ S')\ J'\ I']\ F'\ m'_F \rangle \tag{2.214}$$

En utilisant les formules (c91) puis (c88) de Messiah ($F' = F$, $m'_F = m_F$), nous pouvons réécrire la relation (2.214) :

$$\left\langle \mathbb{H}^{[0]}_{dip} \right\rangle = (-1)^{F+I+J'} \begin{Bmatrix} I & 1 & I' \\ J' & F & J \end{Bmatrix} \cdot \begin{Bmatrix} N' & S' & J' \\ 2 & 1 & 2 \\ N & S & J \end{Bmatrix} \sqrt{(2J+1)\cdot(2J'+1)} \left\langle \mathbf{T}^2(N,N') \cdot \mathbf{T}^2(S,I) \right\rangle \tag{2.215}$$

avec :

$$\left\langle \mathbf{T}^2(N,N') \cdot \mathbf{T}^2(S,I) \right\rangle = \sum_{K,i} \frac{1}{r^5_{Ki}} \left\langle \psi_{ev} N\ K \left\| (\vec{r}_{Ki} \otimes \vec{r}_{Ki})^{(2)} \right\| \psi'_{ev} N'\ K' \right\rangle \left\langle (s_1\ s_2)\ S \| \vec{\mathbf{s}}_i \| (s_1\ s_2)\ S' \right\rangle \cdot \left\langle (i_A\ i_B)\ I \left\| \vec{\mathbf{i}}_K \right\| (i_A\ i_B)\ I' \right\rangle \tag{2.216}$$

En utilisant les formules (c89) et (c90) de Messiah et en effectuant le changement de repère habituel, on peut écrire la relation (2.216) sous la forme ($i = 1/2$ pour l'isotopomère C_2H_2 et $i = 1$ pour l'isotopomère C_2D_2) :

$$\left\langle \mathbf{T}^2(N,N') \cdot \mathbf{T}^2(S,I) \right\rangle = \sqrt{(2N+1)(2N'+1)(2S+1)(2S'+1)(2I+1)(2I'+1)} \sqrt{\frac{3}{2}} \begin{Bmatrix} 1/2 & 1 & 1/2 \\ S' & 1/2 & S \end{Bmatrix} \cdot \begin{Bmatrix} i & 1 & i \\ I' & i & I \end{Bmatrix} \cdot \left\langle i \left\| \vec{\mathbf{i}} \right\| i \right\rangle (-1)^{N-K} \sum_{Q=-2}^{2} \begin{pmatrix} N & 2 & N' \\ -K & Q & K' \end{pmatrix} \left\langle R^{(2)}_Q \right\rangle \tag{2.217}$$

où :

$$\left\langle R^{(2)}_Q \right\rangle = (-1)^{S'+I'} \left\langle R^{(2)}_{A1_Q} \right\rangle + (-1)^{S'+I} \left\langle R^{(2)}_{A2_Q} \right\rangle + (-1)^{S+I'} \left\langle R^{(2)}_{B1_Q} \right\rangle + (-1)^{S+I} \left\langle R^{(2)}_{B2_Q} \right\rangle \tag{2.218}$$

avec :

$$\left\langle R^{(2)}_{Ki_Q} \right\rangle = \left\langle \psi_{ev}(R_A, R_B, R_1, R_2) \left| \frac{R^{(2)}_{Ki_Q}}{R^5_{Ki}} \right| \psi'_{ev}(R'_A, R'_B, R'_1, R'_2) \right\rangle \tag{2.219}$$

On peut ici discuter un certain nombre de propriétés de symétrie portées par le terme $\left\langle \mathbf{T}^2(N,N') \cdot \mathbf{T}^2(S,I) \right\rangle$, les fonctions d'onde de ce terme se transforment selon l'une des représentations irréductibles du groupe de permutations $\mathbf{S}^{(e)}_2$ pour ce qui concerne l'échange des électrons (coordonnées spatiales et de spin, voir paragraphe 2.4.1) et selon l'une des représentations irréductibles du groupe $\mathbf{G}^{CNP}$ pour ce qui concerne les échanges des noyaux. Cependant la discussion sera rendue plus aisée si l'hamiltonien $\mathbb{H}_{dip}$ est présenté sous une forme plus adaptée :

$$\mathbb{H}_{dip} = \frac{a_{dip}}{4} \cdot \left\{ \left[\frac{(\vec{r}_{A1} \otimes \vec{r}_{A1})^{(2)}}{r^5_{A1}} + \frac{(\vec{r}_{A2} \otimes \vec{r}_{A2})^{(2)}}{r^5_{A2}} + \frac{(\vec{r}_{B1} \otimes \vec{r}_{B1})^{(2)}}{r^5_{B1}} + \frac{(\vec{r}_{B2} \otimes \vec{r}_{B2})^{(2)}}{r^5_{B2}} \right]^{(2)} \cdot \left[\vec{\mathbf{S}}_+ \otimes \vec{\mathbf{I}}_+ \right]^{(2)} + \left[\frac{(\vec{r}_{A1} \otimes \vec{r}_{A1})^{(2)}}{r^5_{A1}} - \frac{(\vec{r}_{A2} \otimes \vec{r}_{A2})^{(2)}}{r^5_{A2}} + \frac{(\vec{r}_{B1} \otimes \vec{r}_{B1})^{(2)}}{r^5_{B1}} - \frac{(\vec{r}_{B2} \otimes \vec{r}_{B2})^{(2)}}{r^5_{B2}} \right]^{(2)} \cdot \left[\vec{\mathbf{S}}_- \otimes \vec{\mathbf{I}}_+ \right]^{(2)} +$$

$$\left[\frac{(\vec{r}_{A1}\otimes\vec{r}_{A1})^{(2)}}{r_{A1}^5}+\frac{(\vec{r}_{A2}\otimes\vec{r}_{A2})^{(2)}}{r_{A2}^5}-\frac{(\vec{r}_{B1}\otimes\vec{r}_{B1})^{(2)}}{r_{B1}^5}-\frac{(\vec{r}_{B2}\otimes\vec{r}_{B2})^{(2)}}{r_{B2}^5}\right]^{(2)}\cdot\left[\vec{\mathbf{S}}_+\otimes\vec{\mathbf{I}}_-\right]^{(2)}+$$
$$\left[\frac{(\vec{r}_{A1}\otimes\vec{r}_{A1})^{(2)}}{r_{A1}^5}-\frac{(\vec{r}_{A2}\otimes\vec{r}_{A2})^{(2)}}{r_{A2}^5}-\frac{(\vec{r}_{B1}\otimes\vec{r}_{B1})^{(2)}}{r_{B1}^5}+\frac{(\vec{r}_{B2}\otimes\vec{r}_{B2})^{(2)}}{r_{B2}^5}\right]^{(2)}\cdot\left[\vec{\mathbf{S}}_-\otimes\vec{\mathbf{I}}_-\right]^{(2)}\Bigg\}_0^{(0)} \tag{2.220}$$

avec :

$$\vec{\mathbf{S}}_\pm=\vec{\mathbf{s}}_1\pm\vec{\mathbf{s}}_2 \tag{2.221}$$

et :

$$\vec{\mathbf{I}}_\pm=\vec{\mathbf{i}}_A\pm\vec{\mathbf{i}}_B \tag{2.222}$$

Le premier terme de la relation (2.220) est totalement symétrique dans l'échange des deux électrons comme des deux noyaux, il donnera donc les termes d'énergie alors que les autres termes donneront, respectivement, les couplages, *singulet-triplet* ($\Delta S=1$), ortho-para ($\Delta I=1$), et *singulet-triplet* ortho-para ($\Delta S=1$, $\Delta I=1$).

Des relations (2.215) et (2.217) nous tirons les règles de sélection suivantes :

$$\begin{gathered}\Delta F=0\\ \Delta m_F=0\\ \Delta J=0,\ \pm1\\ \Delta N=0,\ \pm1,\ \pm2\ (0\not\to0)\\ \Delta K=0,\ \pm1,\ \pm2\\ \Delta S=0,\ \pm1\ (0\not\to0)\\ \Delta I=0\ (0\not\to0)\end{gathered} \tag{2.223}$$

Couplage hyperfin dipolaire en champ magnétique intense

Soit (voir discussion du paragraphe 2.6.7.1 pour ce qui est du choix de la base) :

$$\langle\mathbb{H}_{dip}\rangle=\langle\psi_{ev}\ K\ N\ m_N\ S\ m_S\ I\ m_I|\mathbf{H}_{dip}|\psi'_{ev}\ N'\ m'_N\ S'\ m'_S\ I'\ m'_I\rangle \tag{2.224}$$

En remplaçant le produit tensoriel de la formule (2.209) par un produit scalaire que nous introduisons dans (2.224), puis en utilisant la formule (c87) de Messiah, il vient :

$$\langle\mathbb{H}_{dip}\rangle=a_{dip}\sum_{K,i}\sum_{q=-2}^{2}\frac{(-1)^q}{r_{Ki}^5}\left\langle\psi_{ev}\ K\ N\ m_N\left|(\vec{r}_{Ki}\otimes\vec{r}_{Ki})_q^{(2)}\right|\psi'_{ev}\ K'\ N'\ m'_N\right\rangle$$
$$\left\langle S\ m_S\ I\ m_I\left|\left(\vec{\mathbf{s}}_i\otimes\vec{\mathbf{i}}_K\right)_{-q}^{(2)}\right|S'\ m'_S\ I'\ m'_I\right\rangle \tag{2.225}$$

Puis en utilisant une première fois la formule (c84) de Messiah pour le premier terme de (2.225) et la formule (c86) de Messiah pour le second, puis, ensuite, en appliquant une seconde fois la formule (c84) aux deux nouveaux termes issus de cette dernière transformation, on obtient :

$$\langle \mathbb{H}_{dip} \rangle = a_{dip} \sqrt{5}\, (-1)^{N+S+I-m_N-m_S-m_I} \sum_{q=-2}^{2} (-1)^q \begin{pmatrix} N & 2 & N' \\ -m_N & q & m_N \end{pmatrix}$$
$$\sum_{q_1,q_2}^{+1} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ q_1 & q_2 & q \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} S & 1 & S' \\ -m_S & q_1 & m'_S \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} I & 1 & I' \\ -m_I & q_2 & m'_I \end{pmatrix} \cdot$$
$$\left\langle \mathbb{T}^2(N,N') \cdot \mathbb{T}^2(S,I) \right\rangle \tag{2.226}$$

où le terme $\left\langle \mathbb{T}^2(N,N') \cdot \mathbb{T}^2(S,I) \right\rangle$ est défini par la formule (2.216).

Nous tirons de la relation (2.226) les règles de sélection :

$$\Delta F = 0 \ (F = N + S + I)$$
$$\Delta m_F = 0 \ (m_F = m_N + m_S + m_I)$$
$$\Delta N = 0,\ \pm 1,\ \pm 2 \ (0 \not\to 0)$$
$$\Delta m_N = 0,\ \pm 1,\ \pm 2$$
$$\Delta K = 0,\ \pm 1,\ \pm 2$$
$$\Delta S = 0,\ \pm 1 \ (0 \not\to 0)$$
$$\Delta m_S = 0,\ \pm 1$$
$$\Delta I = 0,\ \pm 1 \ (0 \not\to 0)$$
$$\Delta m_I = 0,\ \pm 1 \tag{2.227}$$

Finalement la formule (2.226) peut-être développée identiquement au calcul du précédent paragraphe :

$$\langle \mathbb{H}_{dip} \rangle = a_{dip}\, (-1)^{I+S-m_N-m_I-m_S-K}$$
$$\sqrt{(2N+1)(2N'+1)(2S+1)(2S'+1)(2I+1)(2I'+1)}$$
$$\sqrt{\frac{15}{2}} \begin{Bmatrix} 1/2 & 1 & 1/2 \\ S' & 1/2 & S \end{Bmatrix} \cdot \begin{Bmatrix} i & 1 & i \\ I' & i & I \end{Bmatrix} \cdot \left\langle i \left\| \mathbb{T}^2 \right\| i \right\rangle \sum_{Q=-2}^{2} \begin{pmatrix} N & 2 & N' \\ -K & Q & K' \end{pmatrix} \left\langle R_Q^{(2)} \right\rangle$$
$$\sum_{q=-2}^{2} (-1)^q \begin{pmatrix} N & 2 & N' \\ -m_N & q & m'_N \end{pmatrix}$$
$$\sum_{q_1,q_2=-1}^{1} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ q_1 & q_2 & -q \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} S & 1 & S' \\ -m_S & q_1 & m'_S \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} I & 1 & I' \\ -m_I & q_2 & m'_I \end{pmatrix} \tag{2.228}$$

où le terme $\left\langle R_Q^{(2)} \right\rangle$ est défini par la formule (2.218).

Ce résultat peut encore être exprimé en fonction de l'élément de matrice en champ nul :

$$\langle \mathbb{H}_{dip} \rangle = \left\langle \mathbb{H}^{[0]}_{dip} \right\rangle \frac{(-1)^{F+S+J'+N-m_N-m_S-m_I}}{\begin{Bmatrix} I & 1 & I' \\ J' & F & J \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} N' & S' & J' \\ 2 & 1 & 2 \\ N & S & J \end{Bmatrix}} \sqrt{\frac{5}{(2J+1)(2J'+1)}}$$
$$\sum_{q=-2}^{2} (-1)^q \begin{pmatrix} N & 2 & N' \\ -m_N & q & m'_N \end{pmatrix}$$
$$\sum_{q_1,q_2=-1}^{1} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ q_1 & q_2 & -q \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} S & 1 & S' \\ -m_S & q_1 & m'_S \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} I & 1 & I' \\ -m_I & q_2 & m'_I \end{pmatrix} \tag{2.229}$$

2.6.7.3 Couplage de contact de Fermi

Couplage en champ nul

Soit :

$$\left\langle \mathbb{H}^{[0]}_{CF} \right\rangle = \langle \psi_{ev}\ K\ [(N\ S)\ J\ I]\ F\ m_F\ |\mathbb{H}_{CF}|\ \psi'_{ev}\ K'\ [(N'\ S')\ J'\ I']\ F'\ m'_F \rangle \tag{2.230}$$

En utilisant la formule (c91) de Messiah il vient :

$$\left\langle \mathbb{H}^{[0]}_{CF} \right\rangle = a_{CF}\ (-1)^{F+I+S'+N+1} \sqrt{\frac{(2J+1)(2J'+1)}{3(2N+1)}} \begin{Bmatrix} I & 1 & I' \\ J' & F & J \end{Bmatrix} \cdot \begin{Bmatrix} J' & S' & N \\ S & J & 1 \end{Bmatrix}$$
$$\sum_{K,i} \langle (s_1\ s_2)\ S\ \|\vec{\mathbf{s}}_i\|\ (s_1\ s_2)\ S' \rangle \cdot \left\langle (i_A\ i_B)\ I \left\| \vec{\mathbf{i}}_K \right\| (i_A\ i_B)\ I' \right\rangle$$
$$\langle \psi_{ev}\ N\ K\ \|\delta(\vec{r}_{Ki})\|\ \psi'_{ev}\ N'\ K' \rangle \tag{2.231}$$

Les éléments de matrice portant sur les spins nucléaires et électroniques peuvent être explicités comme précédemment, il en va de même pour le terme comportant la distribution de Dirac (tenseur d'ordre zéro) à l'aide des formules (25) et (26) de Bowater et ses collaborateurs (Bowater *et al.*, 1973), d'où :

$$\left\langle \mathbb{H}^{[0]}_{CF} \right\rangle = a_{CF}\ (-1)^{F+I+S'+N+1} \sqrt{\frac{3}{2}} \begin{Bmatrix} I & 1 & I' \\ J' & F & J \end{Bmatrix} \cdot \begin{Bmatrix} J' & S' & N \\ S & J & 1 \end{Bmatrix}$$
$$\sqrt{(2J+1)(2J'+1)(2S+1)(2S'+1)(2I+1)(2I'+1)}$$
$$\begin{Bmatrix} 1/2 & 1 & 1/2 \\ S' & 1/2 & S \end{Bmatrix} \cdot \begin{Bmatrix} i & 1 & i \\ I' & i & I \end{Bmatrix} \cdot \left\langle i \left\| \vec{\mathbf{i}} \right\| i \right\rangle \cdot \left\langle \psi^2_{ev}(0) \right\rangle \tag{2.232}$$

où :

$$\left\langle \psi^2_{ev}(0) \right\rangle = (-1)^{S'+I'}\ |\psi_{ev_{A1}}(0)|^2 + (-1)^{S'+I}\ |\psi_{ev_{A2}}(0)|^2 +$$
$$(-1)^{S+I'}\ |\psi_{ev_{B1}}(0)|^2 + (-1)^{S+I}\ |\psi_{ev_{B2}}(0)|^2 \tag{2.233}$$

expression dans laquelle les fonctions $|\psi_{ev_{Ki}}(0)|^2$ représentent la probabilité de présence de l'électron ($i = 1,\ 2$) sur le noyau ($K = A,\ B$).

De façon analogue à l'équation (2.220) nous pouvons réécrire la formule (2.232) pour faire apparaître les éléments de symétrie par rapport à l'échange (coordonnées spatiales et de spin) des électrons et des noyaux.

$$\begin{aligned}\mathbb{H}_{CF} = \frac{a_{CF}}{4} \Big\{ &[\delta(\vec{r}_{A1}) + \delta(\vec{r}_{A2}) + \delta(\vec{r}_{B1}) + \delta(\vec{r}_{B2})] \cdot \left[\vec{\mathbf{S}}_+ \cdot \vec{\mathbf{I}}_+\right] + \\ &[\delta(\vec{r}_{A1}) - \delta(\vec{r}_{A2}) + \delta(\vec{r}_{B1}) - \delta(\vec{r}_{B2})] \cdot \left[\vec{\mathbf{S}}_- \cdot \vec{\mathbf{I}}_+\right] + \\ &[\delta(\vec{r}_{A1}) + \delta(\vec{r}_{A2}) - \delta(\vec{r}_{B1}) - \delta(\vec{r}_{B2})] \cdot \left[\vec{\mathbf{S}}_+ \cdot \vec{\mathbf{I}}_-\right] + \\ &[\delta(\vec{r}_{A1}) - \delta(\vec{r}_{A2}) - \delta(\vec{r}_{B1}) + \delta(\vec{r}_{B2})] \cdot \left[\vec{\mathbf{S}}_- \cdot \vec{\mathbf{I}}_-\right] \Big\} \end{aligned} \tag{2.234}$$

A partir de la relation (2.232 nous pouvons déterminer les règles de sélections pour ce type de couplage :

$$\begin{gathered} \Delta F = 0 \\ \Delta m_F = 0 \\ \Delta J = 0,\ \pm 1\ (0 \not\to 0) \\ \Delta N = 0 \\ \Delta K = 0 \\ \Delta S = 0,\ \pm 1 \\ \Delta I = 0,\ \pm 1\ (0 \not\to 0) \ \text{ pour } C_2H_2 \\ \Delta I = 0,\ \pm 1,\ \pm 2\ (0 \not\to 0) \ \text{ pour } C_2D_2 \end{gathered} \tag{2.235}$$

On remarquera que la règle de sélection portant sur le nombre I diffère suivant l'isotopomère considéré.

Couplage en champ magnétique intense

Soit :

$$\langle \mathbb{H}_{CF} \rangle = \langle \psi_{ev}\ K\ N\ m_N\ S\ m_S\ I\ m_I\ |\mathbb{H}_{dip}|\ \psi'_{ev}\ K'\ N'\ m'_N\ S'\ m'_S\ I'\ m'_I \rangle \tag{2.236}$$

où le terme $\langle \mathbb{H}_{CF} \rangle$ est défini par la relation (2.210).

En utilisant (comme précédemment) les formules (c87) puis (c84) de Messiah, il vient :

$$\begin{aligned}\langle \mathbb{H}_{CF} \rangle = (-1)^{I+S-m_S-m_I} \frac{a_{CF}}{\sqrt{2N+1}} \sum_{q=-1}^{1} (-1)^q \begin{pmatrix} S & 1 & S' \\ -m_S & q & m'_S \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} I & 1 & I' \\ -m_I & -q & m'_I \end{pmatrix} \\ \sum_{K,i} \langle (s_1\ s_2)\ S\ \|\vec{\mathbf{s}}_i\|\ (s_1\ s_2)\ S' \rangle \cdot \left\langle (i_A\ i_B)\ I\ \left\|\vec{\mathbf{i}}_K\right\|\ (i_A\ i_B)\ I' \right\rangle \\ \langle \psi_{ev}\ N\ K\ \|\delta(\vec{r}_{Ki})\|\ \psi'_{ev}\ N'\ K' \rangle\ \delta_{N,N'}\ \delta_{K,K'} \end{aligned} \tag{2.237}$$

D'où nous déduisons les règles de sélection :

$$\begin{gathered}\Delta F = 0 \\ \Delta m_F = 0 \\ \Delta N = 0 \\ \Delta K = 0 \\ \Delta m_N = 0 \\ \Delta S = 0,\ \pm 1\ (0 \not\to 0) \\ \Delta m_S = 0,\ \pm 1 \\ \Delta I = 0,\ \pm 1\ (0 \not\to 0) \\ \Delta m_I = 0,\ \pm 1\end{gathered} \tag{2.238}$$

Nous remarquons la conservation des valeurs des nombres K, N et m_N.

Nous pouvons calculer les éléments de matrice réduits à partir de la relation (2.237), d'où :

$$\begin{aligned}\langle \mathbb{H}_{CF} \rangle = a_{CF}\,(-1)^{I+S-m_S-m_I} \sqrt{\frac{3(2S+1)(2S'+1)(2I+1)(2I'+1)}{2}} \begin{Bmatrix} 1/2 & 1 & 1/2 \\ S' & 1/2 & S \end{Bmatrix} \\ \begin{Bmatrix} i & 1 & i \\ I' & i & I \end{Bmatrix} \cdot \left\langle i \left\| \vec{\mathbf{i}} \right\| i \right\rangle \cdot \left\langle \psi^2_{ev}(0) \right\rangle \sum_{q=-1}^{1} \begin{pmatrix} S & 1 & S' \\ -m_S & q & m'_S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & 1 & I' \\ -m_I & -q & m'_I \end{pmatrix}\end{aligned} \tag{2.239}$$

où le terme $\langle \psi^2_{ev}(0) \rangle$ a été défini par la relation (2.233).

Le terme $\langle \mathbb{H}_{CF} \rangle$ peut être, lui, exprimé en fonction de sa valeur en champ nul :

$$\begin{aligned}\langle \mathbb{H}_{CF} \rangle = (-1)^{F+N+S'+1-m_S-m_I} \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{Bmatrix} I & 1 & I' \\ J' & F & J \end{Bmatrix} \cdot \begin{Bmatrix} J' & S' & N \\ S & J & 1 \end{Bmatrix}} \\ \sum_{q=-1}^{+1} (-1)^q \begin{pmatrix} S & 1 & S' \\ -m_S & q & m'_S \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} I & 1 & I' \\ -m_I & -q & m'_I \end{pmatrix} \cdot \left\langle \mathbb{H}^{[0]}_{CF} \right\rangle\end{aligned} \tag{2.240}$$

2.6.7.4 Energies de l'hamiltonien hyperfin

En champ nul

D'après les relations (2.215), (2.217) et (2.232) nous tirons, pour $S = 1$, (le cas où $S = 0$ donne une contribution nulle) :

$$E^{[0]}_3 = (-1)^{I+1+2i}\, \frac{J(J+1) + I(I+1) - F(F+1)}{4J(J+1)}$$

$$\left\{ \frac{a_{CF}}{2} \frac{X'}{I(I+1)\sqrt{(2J+1)(2I+1)}} \left\langle \psi_{ev}^2(0) \right\rangle - \right.$$
$$a_{dip} \frac{\sqrt{30}}{200} \frac{[3X(X-1)-8N(N+1)][3X'(X'-1)-8J(J+1)]\,[3K^2-N(N+1)]}{N(N+1)(2N+3)(2N-1)\sqrt{(2J-1)(2J+3)}}$$
$$\left. \left\langle R_a^{(2)} - 3R^{(2)} \right\rangle \right\} \qquad (2.241)$$

avec :

$$X = 2 + J(J+1) - N(N+1)$$
$$X' = 2 + N(N+1) - J(J+1) \qquad (2.242)$$

et où les termes $\langle \psi_{ev}^2(0) \rangle$ et $\left\langle R_a^{(2)} - 3R^{(2)} \right\rangle$ sont respectivement définis par les relations (2.233) et (2.218).

En champ magnétique intense

On tire des formules (2.228) et (2.239) :

$$E_3 = (-1)^{S+I+2i+1}\, m_S\, m_I \left\{ a_{CF} \left\langle \psi_{ev}^2(0) \right\rangle + \right.$$
$$\left. \frac{a_{dip}}{\sqrt{6}} \frac{[3K^2 - N(N+1)]\,[3m_N^2 - N(N+1)]}{(2N+3)(N+1)N(2N-1)} \left\langle R_a^{(2)} - 3R^{(2)} \right\rangle \right\} \qquad (2.243)$$

Attention, ces relations ne sont pas directement utilisables pour les états $K_\pm = 1$ pour lesquels on doit tenir compte des couplages supplémentaires $\Delta K = 2$ pour le terme dipolaire.

2.6.8 Conclusions

Les règles de sélection que nous avons pu déduire des différents termes hamiltoniens $\mathbf{H}_i$ (i = 1–3) sont résumées dans le tableau 2.9 pour ce qui concerne les couplages *singulet-triplet* et dans le tableau 2.10 pour ce qui concerne les couplages *triplet-triplet*. Nous noterons, lorsque les couplages sont permis, la quasi similitude des règles de sélection pourtant sur les nombres N et K indépendamment des considérations de champ magnétique (base couplée ou découplée).

Cette étude montre la source potentielle de couplages autre que le couplage *spin-orbite* direct $\vec{\mathbf{L}}\,\vec{\mathbf{S}}$ normalement inopérant dans ce type de molécule.

Type de couplages	Couplages *singulet-triplet* à champ nul	Couplages *singulet-triplet* à fort champ
Spin-orbite $a_1\vec{l}_1 \cdot \vec{s}_1 + a_2\vec{l}_2 \cdot \vec{s}_2$	$\Delta J = 0$ $\Delta m_J = 0$ $\Delta N = 0,\ \pm 1\ (0 \not\to 0)$ $\Delta K = 0,\ \pm 1$	$\Delta J = 0$ $\Delta N = 0,\ \pm 1\ (0 \not\to 0)$ $\Delta K = 0,\ \pm 1$ $\Delta m_J = 0$ $\Delta m_N = 0,\ \pm 1$ $\Delta m_S = 0,\ \mp 1$
Orbite-rotation $\vec{N} \cdot \vec{L}$	interdits	interdits
Spin-orbite orbite-rotation	$\Delta J = 0$ $\Delta m_J = 0$ $\Delta N = 0,\ \pm 1\ (0 \not\to 0)$ $\Delta K = 0,\ \pm 1,\ \pm 2$	$\Delta J = 0$ $\Delta N = 0,\ \pm 1\ (0 \not\to 0)$ $\Delta K = 0,\ \pm 1,\ \pm 2$ $\Delta m_J = 0$ $\Delta m_N = 0,\ \pm 1$ $\Delta m_S = 0,\ \pm 1$
Dipolaire électronique (*spin-spin*) $[\vec{r}_{ij} \otimes \vec{r}_{ij}]^{(2)} \otimes [\vec{s}_i \otimes \vec{s}_j]^{(2)}$	interdits	interdits
Dipolaire hyperfin $[\vec{r}_{Ki} \otimes \vec{r}_{Ki}]^{(2)} \otimes [\vec{s}_i \otimes \vec{s}_K]^{(2)}$	$\Delta F = 0$ $\Delta m_F = 0$ $\Delta J = 0,\ \pm 1$ $\Delta N = 0,\ \pm 1,\ \pm 2\ (0 \not\to 0)$ $\Delta K = 0,\ \pm 1,\ \pm 2$ $\Delta I = 0,\ \pm 1\ (0 \not\to 0)$	$\Delta F = 0$ $\Delta N = 0,\ \pm 1,\ \pm 2\ (0 \not\to 0)$ $\Delta I = 0,\ \pm 1\ (0 \not\to 0)$ $\Delta K = 0,\ \pm 1,\ \pm 2$ $\Delta m_F = 0$ $\Delta m_N = 0,\ \pm 1,\ \pm 2$ $\Delta m_S = 0,\ \mp 1$ $\Delta m_I = 0,\ \mp 1$
Contact de Fermi $\delta(\vec{r}_{Ki})\ \vec{i}_K \cdot \vec{s}_i$	$\Delta F = 0$ $\Delta m_F = 0$ $\Delta J = 0,\ \pm 1\ (0 \not\to 0)$ $\Delta N = 0$ $\Delta K = 0$ $\Delta I = 0,\ \pm 1,\ (\pm 2)\ (0 \not\to 0)$	$\Delta F = 0$ $\Delta J = 0,\ \pm 1\ (0 \not\to 0)$ $\Delta N = 0$ $\Delta I = 0,\ \pm 1\ (0 \not\to 0)$ $\Delta K = 0$ $\Delta m_F = 0$ $\Delta m_N = 0$ $\Delta m_S = 0,\ \pm 1$ $\Delta m_I = 0,\ \mp 1$

TAB. 2.9 - RÈGLES DE SÉLECTION ENTRE ÉTATS SINGULET ET TRIPLET

Type de couplages	Couplages *triplet-triplet* à champ nul	Couplages *triplet-triplet* à fort champ
Spin-orbite $a_1\vec{l}_1 \cdot \vec{s}_1 + a_2\vec{l}_2 \cdot \vec{s}_2$	$\Delta J = 0$ $\Delta m_J = 0$ $\Delta N = 0, \pm 1\ (0 \not\to 0)$ $\Delta K = 0, \pm 1$	$\Delta J = 0$ $\Delta N = 0, \pm 1\ (0 \not\to 0)$ $\Delta K = 0, \pm 1$ $\Delta m_J = 0$ $\Delta m_N = 0, \pm 1$ $\Delta m_S = 0, \mp 1$
Orbite-rotation $\vec{N} \cdot \vec{L}$	$\Delta J = 0$ $\Delta m_J = 0$ $\Delta N = 0$ $\Delta K = 0, \pm 1$	$\Delta J = 0$ $\Delta N = 0$ $\Delta K = 0, \pm 1$ $\Delta m_J = 0$ $\Delta m_N = 0, \pm 1$ $\Delta m_S = 0, \mp 1$
Spin-orbite orbite-rotation	$\Delta J = 0$ $\Delta m_J = 0$ $\Delta N = 0, \pm 1\ (0 \not\to 0)$ $\Delta K = 0, \pm 1, \pm 2$	$\Delta J = 0$ $\Delta N = 0, \pm 1\ (0 \not\to 0)$ $\Delta K = 0, \pm 1, \pm 2$ $\Delta m_J = 0$ $\Delta m_N = 0, \pm 1$ $\Delta m_S = 0, \pm 1$
Dipolaire électronique *spin-spin* $[\vec{r}_{ij} \otimes \vec{r}_{ij}]^{(2)} \otimes [\vec{s}_i \otimes \vec{s}_j]^{(2)}$	$\Delta J = 0$ $\Delta m_J = 0$ $\Delta N = 0, \pm 1\ (0 \not\to 0)$ $\Delta K = 0, \pm 1, \pm 2$	$\Delta J = 0$ $\Delta N = 0, \pm 1, \pm 2\ (0 \not\to 0)$ $\Delta K = 0, \pm 1$ $\Delta m_J = 0$ $\Delta m_N = 0, \pm 1$ $\Delta m_S = 0, \mp 1$
Dipolaire hyperfin $[\vec{r}_{Ki} \otimes \vec{r}_{Ki}]^{(2)} \otimes [\vec{s}_i \otimes \vec{s}_K]^{(2)}$	$\Delta F = 0$ $\Delta m_F = 0$ $\Delta J = 0, \pm 1$ $\Delta N = 0, \pm 1, \pm 2\ (0 \not\to 0)$ $\Delta K = 0, \pm 1, \pm 2$ $\Delta I = 0, \pm 1\ (0 \not\to 0)$	$\Delta F = 0$ $\Delta N = 0, \pm 1, \pm 2\ (0 \not\to 0)$ $\Delta I = 0, \pm 1\ (0 \not\to 0)$ $\Delta K = 0, \pm 1, \pm 2$ $\Delta m_F = 0$ $\Delta m_N = 0, \pm 1, \pm 2$ $\Delta m_S = 0, \mp 1$ $\Delta m_I = 0, \mp 1$
Contact de Fermi $\delta(\vec{r}_{Ki})\ \vec{i}_K \cdot \vec{s}_i$	$\Delta F = 0$ $\Delta m_F = 0$ $\Delta J = 0, \pm 1\ (0 \not\to 0)$ $\Delta N = 0$ $\Delta K = 0$ $\Delta I = 0, \pm 1, (\pm 2)\ (0 \not\to 0)$	$\Delta F = 0$ $\Delta J = 0, \pm 1\ (0 \not\to 0)$ $\Delta N = 0$ $\Delta I = 0, \pm 1\ (0 \not\to 0)$ $\Delta K = 0$ $\Delta m_F = 0$ $\Delta m_N = 0$ $\Delta m_S = 0, \pm 1$ $\Delta m_I = 0, \mp 1$

TAB. 2.10 - RÈGLES DE SÉLECTION ENTRE ÉTATS TRIPLET ET TRIPLET

Chapitre 3

Anticroisements, Battements quantiques

Au cours du paragraphe 2.4, nous avons vu que les états propres de l'hamiltonien $\mathbb{H}_0$ étaient des états singulets ($S_s = 0$) et triplets ($S_t = 1$) dans le cas d'une molécule possédant un nombre pair d'électrons. Ces états, de multiplicité différentes, ne peuvent, normalement, pas être couplés par des transitions optiques (voir paragraphe 2.5.2). Le paragraphe consacré au traitement des termes perturbatifs de l'hamiltonien interne (2.6), a montré que certains termes le composant pouvaient mélanger des états de multiplicités différentes, tels que les termes de, *spin-orbite*, *spin-orbite–orbite-rotation* ou hyperfin (Contact de Fermi). Le paragraphe 2.6.1 a, lui, plus spécifiquement permis de voir l'effet d'un champ magnétique sur l'énergie d'un état triplet. Dans ce chapitre, nous ferons abstraction des détails des couplages, pour ne voir que leurs conséquences formelles en terme d'élément de matrice de couplage entre états singulet et triplet ou triplet et triplet. Le formalisme que nous présentons, ici, s'attache à discuter les conséquences des couplages sur la lumière de fluorescence, à la fois, dans sa dynamique temporelle et dans son évolution en fonction du champ magnétique.

Un certain nombre de travaux, sur lesquels nous aurons l'occasion de revenir, ont, dans le passé, présenté un formalisme proche de celui que nous allons proposer (Lamb, 1952 ; Series, 1964 ; Wieder and Eck, 1967).

3.1 Système à deux niveaux (singulet, triplet)

Soient $|\psi_s\rangle$ et $|\psi_t\rangle$ deux états rovibroniques résultant de la diagonalisation de l'hamiltonien $\mathbb{H}_0$ possédant respectivement pour valeur de spin électronique $S_s = 0$ et $S_t = 1$. L'expression de leur fonctions d'onde est donnée par la relation (2.50) ($|\psi_{int}\rangle$). En présence d'un champ magnétique externe B l'hamiltonien Zeeman reste diagonal dans la base ($|\psi_s\rangle$, $|\psi_t\rangle$) (voir paragraphe 2.6.1), que ce soit en base couplée ou base découplée. Nous introduisons, ici, les couplages

singulet-triplet sous la forme d'éléments de matrice non diagonaux dans la base $(|\psi_s\rangle, |\psi_t\rangle)$, ce que nous représentons par la matrice 2x2 :

$$\mathcal{H}_{st} = \begin{pmatrix} E_s & V_{st} \\ V_{st} & E_t \end{pmatrix} \tag{3.1}$$

D'autre part, nous introduisons la non stabilité des états $|\psi_s\rangle$ et $|\psi_t\rangle$ caractérisée par leur durée de vie respectives τ_s et τ_t sous la forme phénoménologique d'énergies imaginaires : $-i\frac{\hbar}{2}\gamma_s$ et $-i\frac{\hbar}{2}\gamma_t$ où $\tau_s = \frac{1}{\gamma_s}$ et $\tau_t = \frac{1}{\gamma_t}$ (Cohen-Tannoudji, 1986, p. 338). Les conséquences pratiques de l'introduction de ces énergies complexes ne sont pas négligeables puisque les hamiltoniens que nous allons devoir traiter sont alors rendus non-hermitiques. Le formalisme permettant de manipuler les coefficients de mélange réels doit être abandonné au profit d'un formalisme plus complexe qui ne permet pas de travailler avec des états propres orthonormés, ce qui le rend un peu plus lourd. Il pourra cependant posséder un certain nombre d'avantages qui pourront nous le faire préférer à certaines méthodes d'approximation. Soit donc la nouvelle expression de $\mathcal{H}_{st}$ $\left(i = \sqrt{-1}\right)$:

$$\mathcal{H}_{st} = \begin{pmatrix} E_s - i\frac{\hbar}{2}\gamma_s & V_{st} \\ V_{st} & E_t - i\frac{\hbar}{2}\gamma_t \end{pmatrix} \tag{3.2}$$

avec V_{st} réel.

3.1.1 Energies propres

Nous posons (afin de tenir compte de l'énergie Zeeman) :

$$E_t = E_s - g\,\mu_B\,(B - B_0)\,m_S \tag{3.3}$$

Cette expression est strictement correcte en présence d'un champ magnétique fort (base découplée, voir relation (2.119)), en champ magnétique faible (base découplée) on doit remplacer dans celle-ci m_S par m_J et g et $g_J = g\frac{J^2+S^2-N^2}{2J^2}$. La diagonalisation de la relation (3.2) donne alors les nouvelles énergies propres :

$$\tilde{E}_\pm = \frac{1}{2}\left(E_s + E_t - i\,\hbar\,\bar{\gamma}_{st}\right) \pm \frac{1}{2}\sqrt{\left[E_s - E_t - i\frac{\hbar}{2}\left(\gamma_s - \gamma_t\right)\right]^2 + 4\,V_{st}^2} \tag{3.4}$$

avec :

$$\bar{\gamma}_{st} = \frac{\gamma_s + \gamma_t}{2} \tag{3.5}$$

Nous poserons aussi :

$$\tilde{E}_\pm = E_\pm - i\frac{\hbar}{2}\gamma_\pm \tag{3.6}$$

et

$$\delta\gamma = \gamma_s - \gamma_t \tag{3.7}$$

$$\Delta E = E_s - E_t \tag{3.8}$$

L'expression (3.4) n'est pas très explicite sous cette forme, pour la discuter nous nous placerons tout d'abord dans deux cas limites, successivement, celui des forts couplages : $\hbar\frac{|\delta\gamma|}{2} \ll 2V_{st}$ et celui des faibles couplages : $\hbar\frac{|\delta\gamma|}{2} \gg 2V_{st}$.

Limite des couplages forts

On peut écrire la relation (3.4) sous la forme :

$$\tilde{E}_\pm = \frac{1}{2}(E_s + E_t - i\hbar\bar{\gamma}_{st}) \pm \frac{\sqrt{(E_s - E_t)^2 + 4V_{st}^2}}{2}\sqrt{1 - \frac{(\hbar\delta\gamma)^2}{4\left((E_s - E_t)^2 + 4V_{st}^2\right)} + i\frac{\hbar\delta\gamma\,(E_t - E_s)}{(E_s - E_t)^2 + 4V_{st}^2}} \tag{3.9}$$

Cette expression peut être développée au second ordre, il vient alors (en tenant compte de la double inégalité : $0 \leq \frac{2ab}{a^2+b^2} \leq 1$) :

$$\tilde{E}'_\pm = E'_\pm - i\frac{\hbar}{2}\gamma'_\pm \tag{3.10}$$

avec :

$$E'_\pm = \frac{E_s + E_t}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_s - E_t}{2}\right)^2 + V_{st}^2} \pm \frac{1}{2}\frac{\left[\frac{\hbar(\gamma_s - \gamma_t)V_{st}}{4}\right]^2}{\left[\left(\frac{E_s - E_t}{2}\right)^2 + V_{st}^2\right]^{3/2}} \tag{3.11}$$

et :

$$\gamma'_\pm = \frac{\gamma_s + \gamma_t}{2} \mp \frac{1}{4\hbar}\cdot\frac{(\gamma_s - \gamma_t)\cdot(E_s - E_t)}{\sqrt{\left(\frac{E_s - E_t}{2}\right)^2 + V_{st}^2}} \tag{3.12}$$

Cette dernière formule pouvant encore s'écrire :

$$\gamma'_+ = \alpha^2\gamma_s + \beta^2\gamma_t \tag{3.13}$$

$$\gamma'_- = \beta^2\gamma_s + \alpha^2\gamma_t \tag{3.14}$$

avec :

$$\alpha^2 = \cos^2\frac{\theta}{2} \tag{3.15}$$

$$\beta^2 = \sin^2\frac{\theta}{2} \tag{3.16}$$

$$\tan\theta = \frac{2V_{st}}{E_s - E_t} \tag{3.17}$$

et : $0 \leq \theta \leq \pi$.

Remarque : les expressions réduites au premier ordre d'approximation :

$$y_{E_\pm} = \frac{E'_\pm - E_s}{V_{st}} = \frac{x}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{x}{2}\right)^2 + 1} \tag{3.18}$$

$$y_{\gamma_\pm} = \frac{\gamma'_\pm - \gamma_t}{(\gamma_s - \gamma_t)} = \frac{1}{2}\left(1 \mp \frac{|x|}{x}\frac{1}{\sqrt{1+\left(\frac{2}{x}\right)^2}}\right) \tag{3.19}$$

avec :

$$x = \frac{E_s - E_t}{V_{st}} \tag{3.20}$$

sont indépendantes des quantités γ_s, γ_t et V_{st} et peuvent être considérées comme les «allures» standards des énergies et des largeurs des niveaux propres ; ce sont généralement des expressions très analogues à celles-ci qui seront représentées sur les différentes figures.

La relation (3.18) possède une allure hyperboloïde (voir courbe en rouge de la figure 3.1, approximation $\gamma_s = \gamma_t$) dont les asymptotes sont directement les énergies (normalisées) en l'absence de couplage ; ces dernières se croisent en $E_t = E_s$ $(B = B_0)$ alors que les niveaux propres présentent une répulsion de niveaux ; nous parlerons de croisements de niveaux évités (ou croisements évités).

Dans le cas particulier où $E_t = E_s$ (centre de croisement), nous obtenons, d'après les relations (3.12) et (3.11) :

$$\gamma'_+(B = B_0) = \gamma'_-(B = B_0) = \frac{\gamma_s + \gamma_t}{2} = \bar{\gamma}_{st} \tag{3.21}$$

$$E'_\pm(B = B_0) = \pm V_{st} \tag{3.22}$$

Limite des couplages faibles

Nous pouvons réécrire l'expression (3.4) sous la forme :

$$\tilde{E}_\pm = E_t + \frac{1}{2}(E_s - E_t - i\hbar\bar{\gamma}_{st}) \pm \frac{1}{2}\left(E_s - E_t + i\frac{\hbar}{2}\delta\gamma\right) \cdot$$
$$\sqrt{1 + \left(\frac{4V_{st}}{\hbar\,\delta\gamma}\right)^2 \frac{\left[\frac{2(E_s-E_t)}{\hbar\,\delta\gamma}\right]^2 - 1}{\left[\left(\frac{2(E_s-E_t)}{\hbar\,\delta\gamma}\right)^2 + 1\right]^2} + i\left(\frac{4V_{st}}{\hbar\,\delta\gamma}\right)^2 \frac{4\,\frac{E_s-E_t}{\hbar\,\delta\gamma}}{\left[\left(\frac{2(E_s-E_t)}{\hbar\,\delta\gamma}\right)^2 + 1\right]^2}} \tag{3.23}$$

Il faut aller au second ordre du développement pour trouver une contribution non nulle du terme figurant sous la racine carrée, il vient (compte tenu des inégalités : $\frac{a^2-1}{(a^2+1)^2} \leq 1$ et $\frac{a}{(a^2+1)^2} \leq 1$) :

$$\tilde{E}''_\pm = E''_\pm - i\frac{\hbar}{2}\gamma''_\pm \tag{3.24}$$

avec :

$$E''_{\pm} = \frac{E_s + E_t}{2} \pm (E_s - E_t) \cdot \left(\frac{1}{2} + \frac{V_{st}^2}{(E_s - E_t)^2 + \left(\frac{\hbar\,\delta\gamma}{2}\right)^2} \right) \tag{3.25}$$

et

$$\gamma''_{\pm} = \bar{\gamma}_{st} \pm \left(1 - \frac{4\,V_{st}^2}{(E_s - E_t)^2 + \left(\frac{\hbar\,\delta\gamma}{2}\right)^2} \right) \frac{\delta\gamma}{2} \tag{3.26}$$

A l'opposé du résultat précédent on remarquera que pour $E_s = E_t$ nous n'avons plus de phénomène de répulsion de niveaux, mais que, au contraire nous avons un véritable croisement de niveaux (voir figure 3.1, courbe en magenta).

Cas général

Dans le cas où aucune des deux approximations précédemment décrites n'est applicable il faut bien évidemment considérer la formule (3.4) sans approximation. Le développement analytique complet ne présente pas d'intérêt particulier, et nous nous contenterons de simulations numériques. Ainsi, nous avons représenté sur la figure 3.1 les niveaux d'énergies propres pour cinq valeurs du rapport $\frac{\hbar|\gamma_s - \gamma_t|}{V_{st}}$ (0 en rouge : cas de la première approximation, 1 en vert, 3.5 en bleu, 4 en cyan et 10 en magenta : quasi cas de la seconde approximation). De même, sur la figure 3.2, nous avons illustré le comportement des largeurs propres des niveaux pour 4 valeurs du rapport : $\frac{\hbar|\gamma_s - \gamma_t|}{V_{st}}$. On observe que l'on passe, pour $\frac{E_t}{V_{st}}$ petit de $\gamma_+ \sim \gamma_s$ ($\gamma_- \sim \gamma_t$) à $\gamma_+ \sim \gamma_t$ ($\gamma_- \sim \gamma_s$) pour $\frac{E_t}{V_{st}}$ grand. Sur les deux figures on note le changement de comportement pour $\frac{\hbar|\gamma_s - \gamma_t|}{V_{st}} = 4$.

3.1.2 Fonctions d'onde propres

Les fonctions d'onde sont obtenues en résolvant l'équation de schrödinger dépendante du temps :

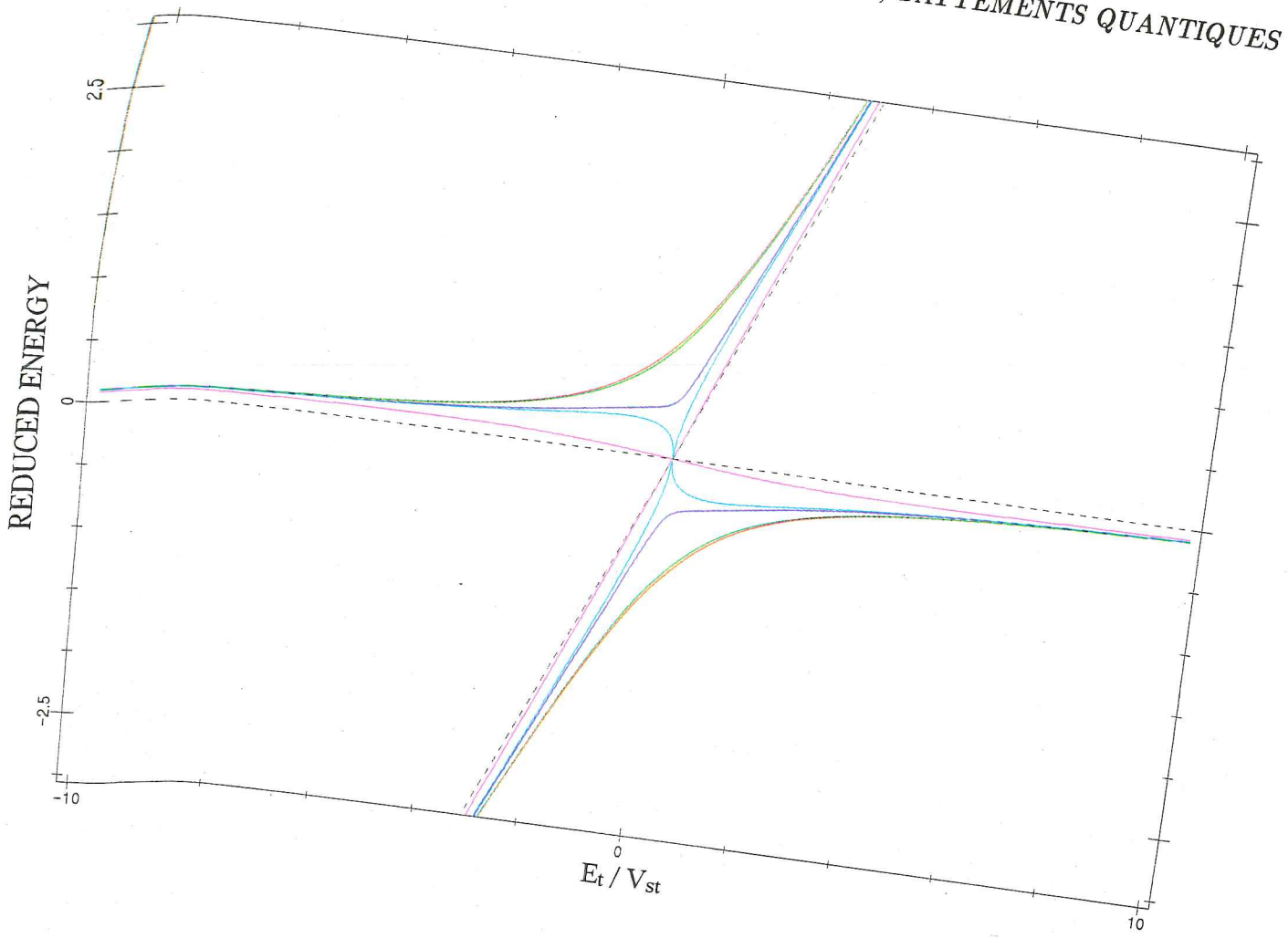
$$i\hbar \frac{\partial|\psi(t)\rangle}{\partial t} = \mathcal{H}_{st}|\psi(t)\rangle \tag{3.27}$$

La fonction d'onde $|\psi(t)\rangle$ peut être facilement exprimée sur la base des fonctions $|\psi_s\rangle$ et $|\psi_t\rangle$ (orthogonales) en utilisant les énergies propres de l'hamiltonien $\mathcal{H}_{st}$ (voir paragraphe 3.1.1), on peut par exemple choisir une expression de la forme :

$$|\psi(t)\rangle = \left(\widetilde{\alpha}_+ e^{-i\frac{\widetilde{E}_+}{\hbar}t} + \widetilde{\alpha}_- e^{-i\frac{\widetilde{E}_-}{\hbar}t} \right) |\psi_s\rangle + \left(\widetilde{\beta}_+ e^{-i\frac{\widetilde{E}_+}{\hbar}t} + \widetilde{\beta}_- e^{-i\frac{\widetilde{E}_-}{\hbar}t} \right) |\psi_t\rangle \tag{3.28}$$

où les coefficients (complexes) $\widetilde{\alpha}_\pm$ et $\widetilde{\beta}_\pm$ sont indépendants du temps.

En introduisant l'expression (3.28) dans (3.27), il vient, après réarrangement des termes :



Simulation de la formule (3.4) (partie réelle) :
en rouge : $\frac{\hbar\,|\gamma_s-\gamma_t|}{V_{st}}=0$,
en vert : $\frac{\hbar\,|\gamma_s-\gamma_t|}{V_{st}}=1$,
en bleu : $\frac{\hbar\,|\gamma_s-\gamma_t|}{V_{st}}=3.5$,
en cyan : $\frac{\hbar\,|\gamma_s-\gamma_t|}{V_{st}}=4$,
en magenta : $\frac{\hbar\,|\gamma_s-\gamma_t|}{V_{st}}=10$.

FIG. 3.1 - REPRÉSENTATION DES ÉNERGIES NORMALISÉES $\left(\frac{E_\pm}{V_{st}}\right)$ EN FONCTION DE $\left(\frac{E_t}{V_{st}}\right)$ POU DIFFÉRENTES VALEURS DU RAPPORT $\left(\frac{\hbar|\gamma_s-\gamma_t|}{V_{st}}\right)$

$$\tilde{\alpha}_+ \left(\tilde{E}_+ - E_s\right) e^{-i\frac{\tilde{E}_+}{\hbar}t} + \tilde{\alpha}_- \left(\tilde{E}_- - E_s\right) e^{-i\frac{\tilde{E}_-}{\hbar}t} =$$
$$\left(\tilde{\beta}_+ V_{st} - i\frac{\hbar}{2}\tilde{\alpha}_+ \gamma_s\right) e^{-i\frac{\tilde{E}_+}{\hbar}t} + \left(\tilde{\beta}_- V_{st} - i\frac{\hbar}{2}\tilde{\alpha}_- \gamma_s\right) e^{-i\frac{\tilde{E}_-}{\hbar}t} \tag{3.29}$$

D'où l'on tire, en égalisant les coefficients des termes exponentiels :

$$\tilde{\alpha}_\pm \left(\tilde{E}_\pm - E_s + i\frac{\hbar}{2}\gamma_s\right) = \tilde{\beta}_\pm V_{st} \tag{3.30}$$

ou bien encore :

$$\tilde{\beta}_\pm \left(\tilde{E}_\pm - E_t + i\frac{\hbar}{2}\gamma_t\right) = \tilde{\alpha}_\pm V_{st} \tag{3.31}$$

3.1.3 Battements quantiques

Si l'on suppose que l'on sait préparer un état $|\psi(t)\rangle$ à l'instant $t = 0$ tel que, seule soit peuplée sa composante singulet (cette préparation résultant par exemple de l'excitation sélective par laser depuis un état rovibrationnel de l'état fondamental électronique S_0) :

$$|\psi(t=0)\rangle = |\psi_s\rangle \tag{3.32}$$

On tire alors de la relation (3.28) :

$$\tilde{\alpha}_+ + \tilde{\alpha}_- = 1 \tag{3.33}$$

$$\tilde{\beta}_+ + \tilde{\beta}_- = 0 \tag{3.34}$$

En reportant dans les expressions (3.33) et (3.34) dans (3.30), il vient :

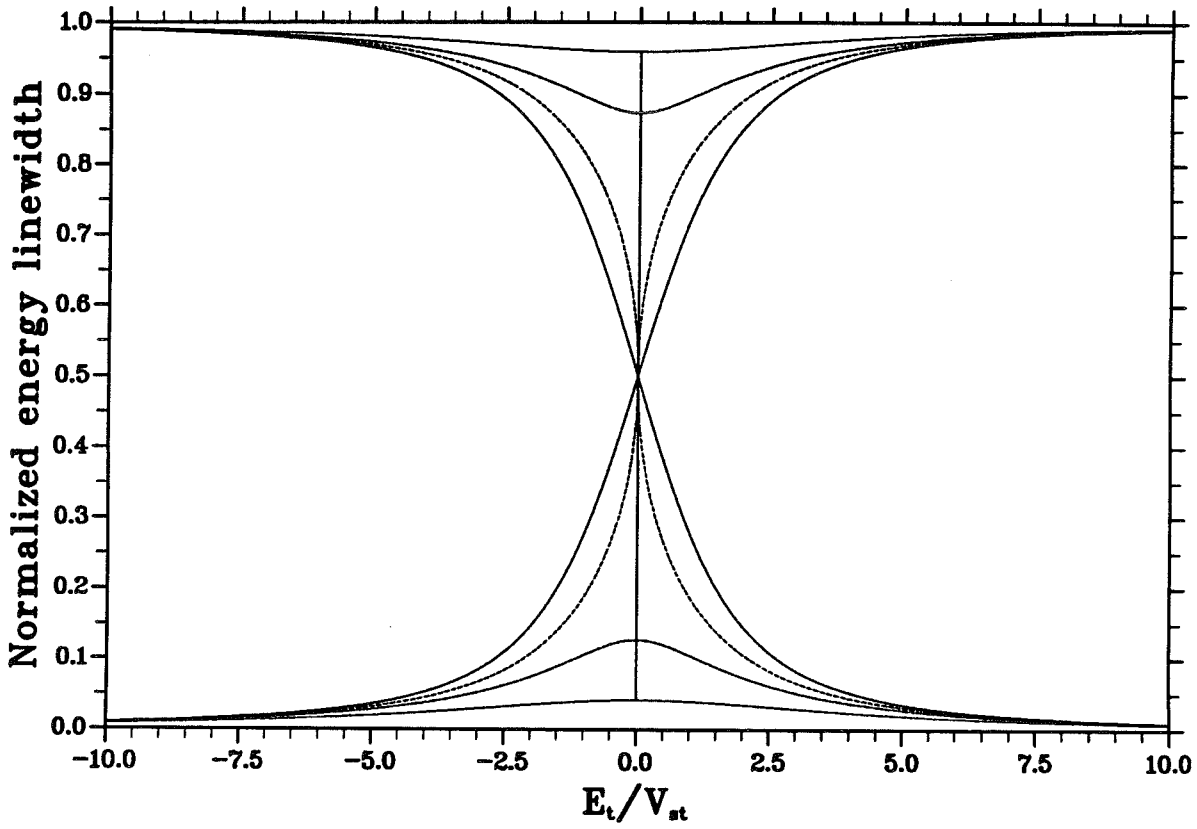
$$\tilde{\alpha}_\pm = \pm\frac{\tilde{E}_\mp - E_s + i\frac{\hbar}{2}\gamma_s}{\tilde{E}_- - \tilde{E}_+} \tag{3.35}$$

En considérant, toujours, que seules les transitions optiques entre états singulets sont permises (fluorescence), la probabilité de désexcitation de l'état $|\psi(t)\rangle$ est donnée en calculant la projection de l'état $|\psi(t)\rangle$ sur l'état permettant l'observation $|\psi_g\rangle$, soit, d'après (2.87) :

$$\mathcal{P}(t) = \left|\left\langle \psi(t) \left| \mathcal{M}_{dip_\eta} \right| \psi_g \right\rangle\right|^2 \tag{3.36}$$

Ceci donne, en introduisant la relation (3.28), ($\langle\mu_{tg}\rangle = 0$: absence de transition optique *singulet-triplet*) et en utilisant la relation (3.6) :

$$\mathcal{P}(t) = |\langle\mu_{sg}\rangle|^2 \left[|\tilde{\alpha}_+|^2 e^{-\gamma_+ t} + |\tilde{\alpha}_-|^2 e^{-\gamma_- t} + \right.$$
$$\left.\left(\tilde{\alpha}_+^* \tilde{\alpha}_- e^{i\frac{E_+ - E_-}{\hbar}t} + \tilde{\alpha}_+ \tilde{\alpha}_-^* e^{-i\frac{E_+ - E_-}{\hbar}t}\right) e^{-\bar{\gamma}t}\right] \tag{3.37}$$



Simulation de la formule (3.4) (partie imaginaire) :

en trait plein : $\frac{\hbar\,|\gamma_s - \gamma_t|}{V_{st}} = 0,$

en trait discontinu long : $\frac{\hbar\,|\gamma_s - \gamma_t|}{V_{st}} = 4,$

en trait discontinu court : $\frac{\hbar\,|\gamma_s - \gamma_t|}{V_{st}} = 6,$

en trait pointillé : $\frac{\hbar\,|\gamma_s - \gamma_t|}{V_{st}} = 10.$

FIG. 3.2 - REPRÉSENTATION DES LARGEURS NORMALISÉES $\left(\frac{\gamma_\pm - \gamma_t}{\gamma_s - \gamma_t}\right)$ EN FONCTION DE LA QUANTITÉ $\left(\frac{E_t}{V_{st}}\right)$ POUR DIFFÉRENTES VALEURS DU RAPPORT $\left(\frac{\hbar|\gamma_s - \gamma_t|}{V_{st}}\right)$

avec :

$$\langle \mu_{sg} \rangle = \left\langle \psi_s \left| \mathcal{M}_{dip_\eta} \right| \psi_g \right\rangle \tag{3.38}$$

et :

$$\bar{\gamma} = \frac{\gamma_+ + \gamma_-}{2} \tag{3.39}$$

Cette expression peut-être rendue plus explicite en posant :

$$\omega = \frac{E_+ - E_-}{\hbar} \tag{3.40}$$

$$\tilde{\alpha}_+ = \rho_+ \, e^{i\varphi_+} \tag{3.41}$$

$$\tilde{\alpha}_- = \rho_- \, e^{i\varphi_-} \tag{3.42}$$

$$\varphi = \varphi_+ - \varphi_- \tag{3.43}$$

D'où :

$$\mathcal{P}(t) = |\langle \mu_{sg} \rangle|^2 \cdot \left[\rho_+^2 \, e^{-\gamma_+ t} + \rho_-^2 \, e^{-\gamma_- t} + 2\,\rho_+ \, \rho_- \cos(\omega t + \varphi) \, e^{-\bar{\gamma} t} \right] \tag{3.44}$$

Expression dans laquelle on reconnaît des oscillations (dites oscillations de Rabi) à la fréquence correspond à la séparation énergétique entre les états propres, ces battements (quantiques) sont atténués temporellement avec une constante de décroissance moyenne de chacune des exponentielles «pures» auxquelles ils sont superposées. Des expressions approchées de celles données ici peuvent être, en outre, trouvées dans la littérature (Lombardi, 1988) ; la forme proposée ici est plutôt plus explicite.

Nous aurions pu aisément calculer la contribution de la lumière de phosphorescence (transition optique triplet-singulet : $\langle \mu_{tg} \rangle \neq 0$) en projetant l'expression (3.28) non plus sur un état singulet mais sur un état triplet.

Etudes de quelques cas particuliers :

Centre de croisement ($E_s = E_t$)

On tire des relations (3.4), (3.5) et (3.6) :

$$\gamma_\pm = \bar{\gamma}_{st} \tag{3.45}$$

$$\tilde{E}_\pm = E_s - i\hbar\frac{\bar{\gamma}_{st}}{2} \pm \sqrt{V_{st}^2 - \left(\frac{\hbar\,\delta\gamma}{4}\right)^2} \tag{3.46}$$

Puis de la relation (3.35) :

$$\tilde{\alpha}_\pm = \frac{1}{2} \mp i\frac{\hbar}{4}\frac{\delta\gamma}{\sqrt{V_{st}^2 - \left(\frac{\hbar\,\delta\gamma}{4}\right)^2}} \tag{3.47}$$

Nous devons distinguer deux cas puisque le signe de la racine carrée dépend du rapport $\frac{\hbar\,\delta\gamma}{4V_{st}}$.

1. $\hbar\,|\delta\gamma| < 4V_{st}$

On tire des relations (3.41), (3.42) et (3.43) :

$$\rho_+^2 = \rho_-^2 = \rho_+ \cdot \rho_- = \frac{1}{4} + \frac{1}{\left(\frac{4V_{st}}{\hbar\,\delta\gamma}\right)^2 - 1} \tag{3.48}$$

$$\varphi_0 = \arctan\left(\frac{-\hbar\,\delta\gamma}{\sqrt{V_{st}^2 - \left(\frac{\hbar\,\delta\gamma}{4}\right)^2}}\right) \tag{3.49}$$

$$\omega_0 = 2\sqrt{\left(\frac{V_{st}}{\hbar}\right)^2 - \left(\frac{\delta\gamma}{4}\right)^2} \tag{3.50}$$

D'où, l'expression de $\mathcal{P}(t)$:

$$\mathcal{P}_0(t) \propto [1 + \cos(\omega_0 t + \varphi_0)]\; e^{-\bar{\gamma}_{st} t} \tag{3.51}$$

Dans ces conditions on obtient une égalité de toutes les constantes de décroissance et une modulation de 100% des oscillations de fréquence $\frac{\omega_0}{2\pi}$.

2. $\hbar\,|\delta\gamma| \geq 4V_{st}$

On obtient comme expression des différents paramètres :

$$\varphi_{0_\pm} = \arctan\left(\frac{\frac{\hbar}{2}\bar{\gamma}_{st} \pm \sqrt{\left(\frac{\hbar\,\delta\gamma}{4}\right)^2 - V_{st}^2}}{E_s}\right) \tag{3.52}$$

$$\omega_0 = 0 \tag{3.53}$$

$$\rho_{0_\pm}^2 = \frac{1}{4}\left[1 \pm \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{4V_{st}}{\hbar\,\delta\gamma}\right)^2}}\right]^2 \tag{3.54}$$

$$\gamma_{0_\pm} = \bar{\gamma}_{st} \mp \sqrt{\left(\frac{\delta\gamma}{2}\right)^2 - \left(\frac{2V_{st}}{\hbar}\right)^2} \tag{3.55}$$

Dans ces conditions, nous obtenons, d'une part, une absence de fréquence de battements, et d'autre part, une double décroissance exponentielle (bi-exponentielle). On remarque que les deux constantes de décroissance sont identiques si $4V_{st} = \hbar\,\delta\gamma$. L'absence d'oscillation ne doit pas nous surprendre : ce résultats étant directement lié au croisement de niveaux observé sur la figure 3.1 pour la courbe obtenue dans cette mêmes conditions d'approximations.

Comportement asympotique

Pour les cas totalement opposés à celui précédemment considéré où E_t prend des valeurs très grandes en valeur absolue on peut observer que :

$$\begin{aligned} E_t \to -\infty \quad & E_+ \to E_s, \quad \gamma_+ \to \gamma_s, \quad |\tilde{\alpha}_-| \to 0, \quad \rho_- \to 0 \\ & E_- \to E_t, \quad \gamma_- \to \gamma_t, \quad |\tilde{\alpha}_+| \to 1, \quad \rho_+ \to 1 \end{aligned} \tag{3.56}$$

$$\begin{aligned} E_t \to \infty \quad & E_+ \to E_t, \quad \gamma_+ \to \gamma_t, \quad |\tilde{\alpha}_-| \to 1, \quad \rho_- \to 1 \\ & E_- \to E_s, \quad \gamma_- \to \gamma_s, \quad |\tilde{\alpha}_+| \to 0, \quad \rho_+ \to 0 \end{aligned} \tag{3.57}$$

Dans ces conditions, l'ensemble de ces résultats fait apparaître que :

1. l'amplitude des battements tend toujours vers zéro,
2. les coefficients des exponentielles décroissantes varient de manière opposée : lorsqu'un coefficient de mélange tend vers l'unité c'est toujours devant le terme exponentiel dont la constante de décroissance tend vers le constante de décroissance de l'état singulet, alors que, le coefficient situé devant le terme exponentiel décroissant comme un état triplet tend vers zéro.

Cas intermédiaire

Bien entendu, hormis les cas limites que nous venons de voir, il existe tous les cas intermédiaires où l'amplitude des battements possèdent une modulation fixée par les coefficients de mélange (ρ_+ et ρ_-) compris entre 0 et 1 et dont les constantes de décroissance ont des valeurs intermédiaires comprises entre celles des deux exponentielles pures γ_s et γ_t.

Les différents comportements temporels que nous venons de décrire sont tout à fait courant dans la littérature. Ils sont à la base de nombreuses études de dynamique intra-moléculaire (transitions non-radiatives) aussi bien théoriques qu'expérimentales. On pourra, par exemple, se reporter aux travaux de Jortner et ses collaborateurs (Nitzan *et al.*, 1972 ; Jortner and Berry, 1968) ou aux travaux de Zewail et ses collaborateurs (Felher and Zewail, 1985).

3.1.4 Signal de fluorescence

3.1.4.1 Expression

Nous appellerons «fluorescence totale intégrée», l'intégrale de la probabilité de désexcitation $\mathcal{P}(t)$ de l'état $|\psi(t)\rangle$ sur un état $|\psi_g\rangle$ de l'état électronique fondamental :

$$\mathcal{I}_f = \int_0^\infty \mathcal{P}(t)\, dt \tag{3.58}$$

En employant les notations déjà utilisées et pour $\mathcal{P}(t)$ l'expression (3.37), il est aisé de voir que la relation (3.58) se met sous la forme indépendante du temps (expression dans laquelle apparaissent les termes complexes conjugués) :

$$\mathcal{J}_f = |\langle \mu_{sg} \rangle|^2 \cdot \left[\frac{|\tilde{\alpha}_+|^2}{\gamma_+} + \frac{|\tilde{\alpha}_-|^2}{\gamma_-} + \frac{\tilde{\alpha}_+^* \, \tilde{\alpha}_-}{\bar{\gamma} - i\omega} + \frac{\tilde{\alpha}_+ \, \tilde{\alpha}_-^*}{\bar{\gamma} + i\omega} \right] \tag{3.59}$$

Sachant que :

$$\gamma_\pm = i \frac{\tilde{E}_\pm - \tilde{E}_\pm^*}{\hbar} \tag{3.60}$$

et que :

$$\bar{\gamma} + i\omega = i \frac{\tilde{E}_+ - \tilde{E}_-^*}{\hbar} \tag{3.61}$$

il est possible de calculer l'expression (3.59). Ce calcul n'est pas immédiat, mais on obtient finalement :

$$\mathcal{J}_f = |\langle \mu_{sg} \rangle|^2 \frac{1}{\gamma_s} \cdot \left[1 - \frac{2 \frac{\gamma_t}{\bar{\gamma}_{st}} V_{st}^2}{\hbar^2 \gamma_s \gamma_t + 4 V_{st}^2 + \frac{\gamma_s \gamma_t}{\bar{\gamma}_{st}^2} (E_s - E_t)^2} \right] \tag{3.62}$$

En reconnaissant une forme lorentzienne, nous posons :

$$\mathcal{L}(\gamma_s, \gamma_t, V_{st}, E_s - E_t) = \frac{2 \frac{\gamma_t}{\bar{\gamma}_{st}} V_{st}^2}{\hbar^2 \gamma_s \gamma_t + 4 V_{st}^2 + \frac{\gamma_s \gamma_t}{\bar{\gamma}_{st}^2} (E_s - E_t)^2} \tag{3.63}$$

ce qui permet d'écrire le relation (3.63) sous la forme :

$$\mathcal{J}_f = |\langle \mu_{sg} \rangle|^2 \frac{1}{\gamma_s} \cdot [1 - \mathcal{L}(\gamma_s, \gamma_t, V_{st}, E_s - E_t)] \tag{3.64}$$

On trouve une formule plus générale que celle-ci dans Wieder et Eck (1967) obtenue par un formalisme très semblable à celui développé ici. La différence portant sur le fait qu'ils ont inclus des termes provenant de transitions issues d'états triplets ($\langle \mu_{tg} \rangle \neq 0$).

La courbe de forme lorentzienne (inversée) donnée par la formule (3.62) et à laquelle nous donnerons le nom d'«anticroisements» est centrée sur $E_s = E_t$. Cette forme correspondant à une résonance dont on peut définir la profondeur de modulation (ou amplitude relative) :

$$\frac{\Delta \mathcal{J}_{f_0}}{\mathcal{J}_{f_0}} = \frac{1}{\left(1 + \frac{\gamma_s}{\gamma_t}\right) \cdot \left(1 + \frac{\hbar^2 \gamma_s \gamma_t}{4 V_{st}^2}\right)} \tag{3.65}$$

et la demi-largeur à mi-hauteur :

$$w = \frac{\hbar \bar{\gamma}_{st}}{g \mu_B} \sqrt{1 + \frac{4 V_{st}^2}{\hbar^2 \gamma_s \gamma_t}} \tag{3.66}$$

Commentaires :

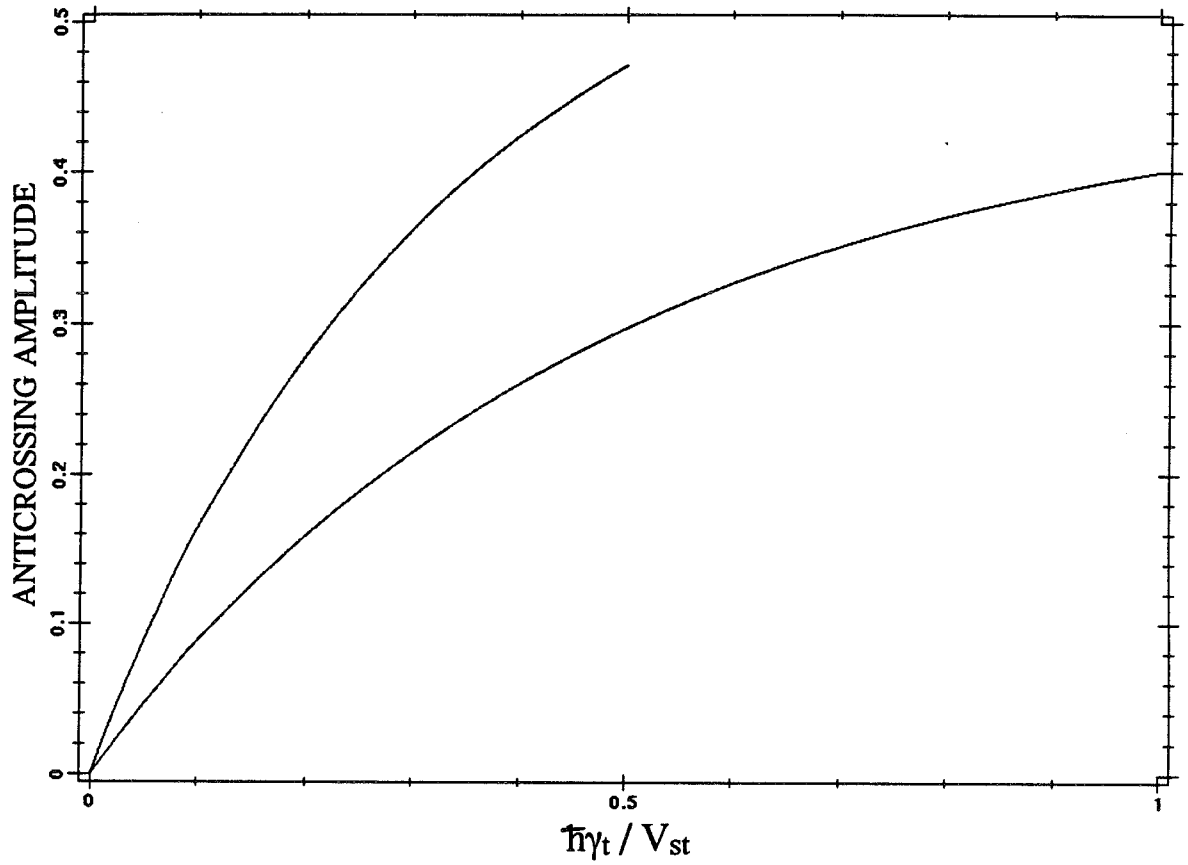
On voit sur l'expression (3.65) que la profondeur est nulle (absence de signal d'anticroisement de fluorescence) si le couplage est nul (on s'en doutait), mais aussi si γ_t est nul, ce qui est bien évident puisque la désexcitation ne peut plus se faire que par la voie radiative singulet (l'état triplet ne joue alors plus aucun rôle). On peut aussi montrer que l'amplitude de cette profondeur de modulation est toujours inférieure (ou égale) à 1/2 si $\gamma_s > \gamma_t$. Pour ce qui concerne l'expression de la demi-largeur à mi-hauteur on peut aussi voir que celle-ci est toujours supérieure (au minimum égale) à $\frac{2V_{st}}{g\,\mu_B}$. Les conditions fixant la largeur minimale et l'amplitude maximale ne sont d'ailleurs généralement pas identiques, cependant, dans le cas où, γ_s et γ_t possèdent des valeurs assez voisines, et, où le terme de couplage V_{st} est grand devant les largeurs des niveaux ($\hbar\,\gamma_s$ et $\hbar\,\gamma_t$) on approche très sensiblement l'amplitude maximale (1/2) et la largeur minimale du signal d'anticroisement $\mathcal{J}_f$ (voir figure 3.3).

On peut aussi remarquer que la relation (3.62) est identique à celle obtenue par un traitement utilisant le formalisme de la matrice densité considérant une excitation (laser) continue (Derouard, 1976). Ce même formalisme peut aussi être utilisé pour tenir compte des effets de pression (élargissement des anticroisements) (Derouard *et al.*, 1976).

3.1.4.2 Simulation

Pour illustrer les résultats précédemment obtenus, nous avons choisi de nous placer dans un certain nombre de situations physiquement réalistes où les états de base $|\psi_s\rangle$ et $|\psi_t\rangle$ possèdent les caractéristiques d'états respectivement singulet et triplet avec : $\gamma_s > \gamma_t$. D'autre part, nous nous limiterons à l'approximation où le terme $\hbar\,(\gamma_s - \gamma_t)$ est petit devant l'élément de matrice de couplage V_{st} (on considérera aussi que le terme $\hbar\,\gamma_s$ est petit devant V_{st}) puisque pour la molécule d'acétylène dans les conditions expérimentales qui seront décrites ultérieurement, une durée de vie de l'ordre de 240 ns est plutôt une valeur de durée de vie minimale alors que des termes éléments de matrice de couplage de l'ordre de 2 MHz sont, eux aussi, plutôt des valeurs minimales. De toute manière, les inhomogénéités du champ magnétique (0.2 à 0.3 mtesla) rendent pratiquement impossible toute observation d'anticroisements possédant un élément de matrice de couplage inférieur à 2 MHz ($g \sim 2$), ainsi la valeur maximale du rapport $\frac{\hbar\gamma_s}{V_{st}}$ que l'on puisse observer est proche de 0.5. Un certain nombre de simulations ont donc été effectuées avec $\frac{\hbar\gamma_s}{V_{st}} = 1$ en faisant varier la valeur de $\gamma_s - \gamma_t$. Nous observons sur la figure 3.1 qu'il y a une quasi similarité des courbes d'énergie pour les deux valeurs extrêmes que peut prendre cette différence (0 et 1, courbes en rouge et vert). Dans ces conditions nous considérerons que les énergies propres ne sont quasiment pas affectées par des écarts entre les durées de vie des états singulet et triplet.

Sur la figure 3.2 nous avons représenté la quantité $y_{\gamma_\pm}$ (voir relation (3.19)). Nous en déduisons que les durées de vie propres sont très sensibles aux variations des quantités γ_s et γ_t à cause des valeurs asympotiques (γ_s et γ_t) bien que leur allure varie assez peu, du moins tant



Simulation de la formule (3.65) ($\gamma_t < \gamma_s$) :
$\frac{\hbar\gamma_s}{V_{st}} = 0.5$ pour la courbe supérieure,
$\frac{\hbar\gamma_s}{V_{st}} = 1$ pour la courbe inférieure.

FIG. 3.3 - EVOLUTION DES AMPLITUDES RELATIVES DES ANTICROISEMENTS EN FONCTION DU RAPPORT $\frac{\hbar\gamma_t}{V_{st}}$

que la quantité $\frac{\hbar(\gamma_s-\gamma_t)}{V_{st}}$ est inférieure à la valeur 4.

En ce qui concerne les évolutions des amplitudes et des demi-largeurs des signaux d'anticroisements, la quantité qui gouverne ces comportements n'est plus $\frac{\hbar(\gamma_s-\gamma_t)}{V_{st}}$ mais directement les quantités $\frac{\hbar\gamma_s}{V_{st}}$ et $\frac{\hbar\gamma_t}{V_{st}}$. Nous avons choisi de représenter sur les figures 3.3 et 3.4, les comportements des amplitudes et des demi-largeurs à mi-hauteur en fonction de la quantité $\frac{\hbar\gamma_t}{V_{st}}$ pour deux valeurs de $\frac{\hbar\gamma_s}{V_{st}}$ (0.5 et 1) d'après, respectivement, les formules (3.65) et (3.66).

Finalement, nous retiendrons que l'amplitude des anticroisements est relativement sensible à la durée de vie de l'état triplet, la valeur maximale étant obtenue lorsque les durées de vie singulet et triplet sont égales. Par contre, pour ce qui concerne les largeurs, celles-ci sont assez

peu affectées par une variation de la durée de vie triplet, du moins tant que celle-ci n'est pas supérieure à 5 fois la durée de vie de l'état singulet, les variations des largeurs d'anticroisements restant inférieures à 50% ($\gamma_s > \gamma_t$).

Historiquement, on peut attribuer à Lamb (Lamb, 1952) les premiers développements des travaux liés aux couplages entre états. Celui-ci avait établi les formes des décroissances et des signaux de résonance des anticroisements pour des systèmes impliquant jusqu'à trois niveaux, cela lui permit d'interpréter la structure fine de l'atome d'hydrogène en champ magnétique. Series (1964) a, par la suite, repris ces travaux en étudiant un certain nombre de cas limites tout en posant $\gamma_t = 0$ ce qui ne lui a pas permis de trouver l'expression des anticroisements.

3.2 Système à trois niveaux

Comme nous aurons l'occasion de le voir, un modèle d'anticroisements à deux niveaux est insuffisant pour décrire nos résultats expérimentaux, c'est pourquoi nous allons nous intéresser à un système possédant trois niveaux couplés. Nous considérerons que toute interaction à trois états ($|\psi_x\rangle$, $|\psi_s\rangle$, $|\psi_t\rangle$) peut être représentée par une matrice de la forme suivante :

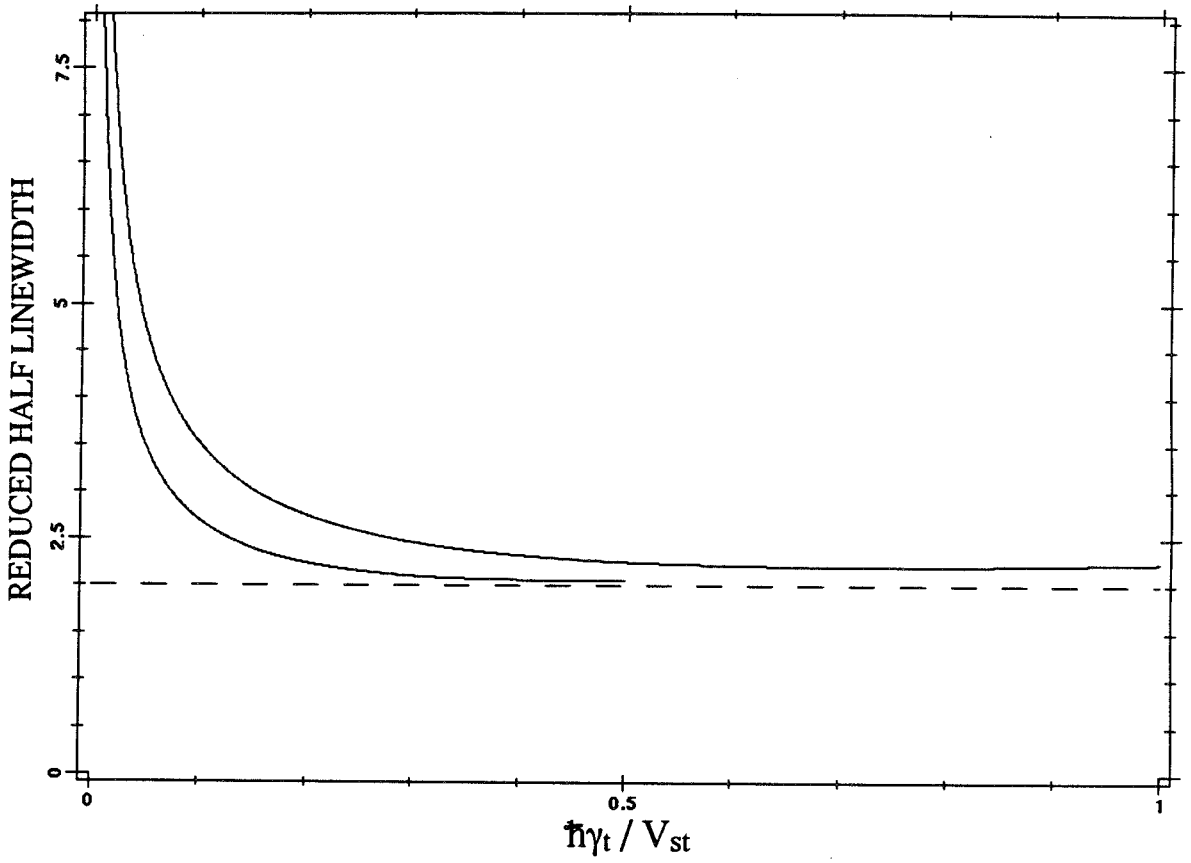
$$\begin{pmatrix} E_x - i\frac{\hbar}{2}\gamma_x & V_{s_x} & V_{t_x} \\ V_{s_x} & E_s - i\frac{\hbar}{2}\gamma_s & V_{st} \\ V_{t_x} & V_{st} & E_t - i\frac{\hbar}{2}\gamma_t \end{pmatrix} \tag{3.67}$$

Dans la perspective d'une approche un peu didactique nous nous limiterons, dans ce chapitre, à étudier le comportement de cette matrice dans le cadre de deux approximations à priori physiquement pertinentes consistant à considérer dans un premier temps que l'état «supplémentaire» $|\psi_x\rangle$ est un état singulet $|\psi_{s_0}\rangle$, puis dans un second temps que cet état supplémentaire $|\psi_x\rangle$ est un état triplet $|\psi_{t'}\rangle$ pour lequel $m_S = 0$. Les approximations que nous considérerons nous permettrons d'éviter de diagonaliser «brutalement» la matrice 3x3, nous nous contenterons dans la mesure du possible de raisonnements portant sur des systèmes à deux niveaux.

3.2.1 Approximations d'un système à trois niveaux

3.2.1.1 Energies propres

Nous nous placerons dans l'approximation où l'état $|\psi_{s_0}\rangle$ est un état perturbateur d'un système constitué des états $|\psi_s\rangle$ et $|\psi_t\rangle$. Nous considérerons que le terme V_{s_0} est nul puisque l'on supposera qu'il n'y a pas de couplage direct entre états singulets appartenant aux états électroniques S_0 et S_1 (voir paragraphe 5.6.2). Si tel n'était pas le cas, un changement de base



Simulation de la formule (3.66) pour 2 valeurs de $\frac{\hbar\gamma_s}{V_{st}}$ $(\gamma_t < \gamma_s)$:

$\frac{\hbar\gamma_s}{V_{st}} = 1$ pour la courbe supérieure,

$\frac{\hbar\gamma_s}{V_{st}} = 0.5$ pour la courbe inférieure.

La valeur 2 est une valeur asymptotique.

FIG. 3.4 - EVOLUTION DES DEMI-LARGEURS À MI-HAUTEUR DES ANTICROISEMENTS EN FONCTION DU RAPPORT $\frac{\hbar\gamma_t}{V_{st}}$

approprié permettrait, de tout façon, d'annuler le terme V_{s_0}, en conséquence, les conclusions que nous pourront tirer de la présente étude sont applicables à cette autre hypothèse moyennant quelques précautions. Si les couplages singulet S_1 singulet S_0 ne semblent pas prédominer dans la molécule d'acétylène, c'est une situation bien différente qui peut exister dans d'autres molécules telles que celle de formaldéhyde (Polik *et al.*, 1990).

Considérant l'état $|\psi_{s_0}\rangle$ comme perturbatif, nous supposerons l'hypothèse: $V_{t_0} \ll V_{st}$. Nous avons vu au paragraphe précédent, le rôle des constantes de décroissance singulet et triplet, sur l'énergie propre des niveaux, sur les durées de vie propres, sur l'amplitude et sur la demi-largeur des signaux d'anticroisements. Les approximations que nous avions alors prises en compte $\frac{\hbar(\gamma_s-\gamma_t)}{V_{st}} < 1$ et $\frac{\hbar\gamma_s}{V_{st}} < 1$ sont ici d'autant plus justifiées que la quantité V_{st} est plutôt grande, par rapport à V_{t_0}. D'où la matrice à étudier:

$$\begin{pmatrix} E_0 - i\frac{\hbar}{2}\gamma_0 & 0 & V_{t_0} \\ 0 & E_s - i\frac{\hbar}{2}\gamma_s & V_{st} \\ V_{t_0} & V_{st} & E_t - i\frac{\hbar}{2}\gamma_t \end{pmatrix} \tag{3.68}$$

Dans le cadre de l'approximation considérée ici, nous nous restreignons, dans un premier temps, à la diagonalisation de la matrice dans le sous-espace $(|\psi_s\rangle, |\psi_t\rangle)$, ce qui génère une nouvelle base d'états propres (voir paragraphes 3.1.1 et 3.1.2):

$$\widetilde{E}_\pm = E_\pm - i\frac{\hbar}{2}\gamma_\pm \tag{3.69}$$

avec:

$$E_\pm = \frac{E_s + E_t}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{(E_s - E_t)^2 + 4\,V_{st}^2} \tag{3.70}$$

et:

$$\gamma_+ = \alpha^2\,\gamma_s + \beta^2\,\gamma_t \tag{3.71}$$

$$\gamma_- = \beta^2\,\gamma_s + \alpha^2\,\gamma_t \tag{3.72}$$

où les coefficients α et β sont définis par les relations (3.15), (3.16) et (3.17).

Ainsi, en reprenant le formalisme du paragraphe 3.1.2, la résolution de l'équation de Schrödinger donne:

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle = &\left(\alpha_+\, e^{-i\frac{E_+}{\hbar}t} e^{-\frac{\gamma_+}{2}t} + \alpha_-\, e^{-i\frac{E_-}{\hbar}t}\, e^{-\frac{\gamma_-}{2}t}\right)\cdot|\psi_s\rangle\; + \\ &\left(\beta_+\, e^{-i\frac{E_+}{\hbar}t} e^{-\frac{\gamma_+}{2}t} + \beta_-\, e^{-i\frac{E_-}{\hbar}t} e^{-\frac{\gamma_-}{2}t}\right)\cdot|\psi_t\rangle \end{aligned} \tag{3.73}$$

avec:

$$\alpha_\pm\, E_\pm = \beta_\pm\, V_{st} \tag{3.74}$$

Puisque les coefficients de mélange α et β sont réels nous pouvons exprimer les états propres ($|\psi_+\rangle$ et $|\psi_-\rangle$) dans la base des états ($|\psi_s\rangle$, $|\psi_t\rangle$), de telle manière à ce qu'ils soient orthonormés :

$$\begin{aligned} |\psi_+\rangle &= \alpha\,|\psi_s\rangle + \beta\,|\psi_t\rangle \\ |\psi_-\rangle &= -\beta\,|\psi_s\rangle + \alpha\,|\psi_t\rangle \end{aligned} \tag{3.75}$$

D'où l'on tire aisément les relations entre les coefficient α, β et $\alpha_\pm$, $\beta_\pm$:

$$\begin{aligned} \alpha_+ &= \alpha^2 \\ \beta_+ &= \alpha \cdot \beta \\ \alpha_- &= \beta^2 \\ \beta_- &= -\alpha \cdot \beta \end{aligned} \tag{3.76}$$

Ce formalisme qui fournit les nouveaux états propres ($|\psi_+\rangle$, $|\psi_-\rangle$) caractérisés par leur énergie (E_+, E_-) et leur durée de vie ($1/\gamma_+$, $1/\gamma_-$), permet d'exprimer la matrice (3.68) dans la nouvelle base ($|\psi_{s_0}\rangle$, $|\psi_+\rangle$, $|\psi_-\rangle$), ce qui donne :

$$\begin{pmatrix} E_0 - i\frac{\hbar}{2}\gamma_0 & \beta V_{t_0} & \alpha V_{t_0} \\ \beta V_{t_0} & E_+ - i\frac{\hbar}{2}\gamma_+ & 0 \\ \alpha V_{t_0} & 0 & E_- - i\frac{\hbar}{2}\gamma_- \end{pmatrix} \tag{3.77}$$

C'est à partir de là que va résider l' approximation cruciale qui consiste à considérer que le terme αV_{t_0} ne couple pas, ou assez faiblement pour pouvoir être laissé de côté, les états $|\psi_{s_0}\rangle$ et $|\psi_-\rangle$. Ceci n'est réellement une bonne approximation que si $\alpha V_{t_0} \ll (E_0 - E_-)$ dans le cas que nous avons choisi où $E_0 > 0$. Nous aurions aussi pu traiter le cas où $E_0 < 0$ ce qui correspond à une permutation des fonctions d'onde $|\psi_+\rangle$ et $|\psi_-\rangle$.

Dans ces conditions, on obtient l'expression des nouvelles énergies propres :

$$\widetilde{E}'_\pm = \widehat{E}'_\pm - i\frac{\hbar}{2}\gamma'_\pm \tag{3.78}$$

où les éléments de cette relation sont exprimés identiquement à ceux de la relation (3.5), à savoir :

$$\widehat{E}'_\pm = \frac{1}{2}(E_0 + E_+) \pm \frac{1}{2} Re\left(\sqrt{\left[E_0 - E_+ - i\frac{\hbar}{2}(\gamma_0 - \gamma_+)\right]^2 + 4\beta^2 V_{t_0}^2}\right) \tag{3.79}$$

$$\widehat{\gamma}'_\pm = \frac{\gamma_0 + \gamma_+}{2} \pm Im\left(\sqrt{\left[\frac{\gamma_0 - \gamma_+}{2} + \frac{i}{\hbar}(E_0 - E_+)\right]^2 - \left(\frac{2\beta V_{t_0}}{\hbar}\right)^2}\right) \tag{3.80}$$

où Re et Im représentent respectivement les parties réelles et imaginaires des quantités entre parenthèses.

Les quantités γ_0 et γ_+ jouent maintenant le rôle que jouaient γ_s et γ_t dans l'étude d'un anticroisement à deux niveaux, alors que, βV_{t_0} tient le rôle que tenait V_{st}, $\widehat{E}'_{\pm}$ le rôle que tenait $E_{\pm}$, et E_0 le rôle que tenait E_s.

Nous avions vu dans le paragraphe 3.1 le rôle majeur du facteur $\frac{\hbar(\gamma_s-\gamma_t)}{V_{st}}$, c'est maintenant le terme $\frac{\hbar(\gamma_0-\gamma_+)}{\beta V_{st}}$ qui en tient lieu. En particulier, nous avions vu que, le fait que ce facteur soit égal à zéro ou à l'unité, n'avez que peu d'incidence sur l'énergie propres des états; par contre, dans l'approximation que nous examinons ici, il se pourrait très bien que ce terme prennent des valeurs largement supérieures à l'unité (γ_0 pouvant être assez nettement supérieur à γ_+, le terme β étant lui inférieur à un). Par conséquent, au voisinage de l'anticroisement «induit»[1], les allures des diagrammes des énergies propres et des largeurs propres, peuvent très bien s'éloigner des allures standards telles quelles sont représentées sur les figures 3.1 et 3.2.

Nous avons représenté sur la figure 3.5 les diagrammes d'énergie d'un cas particulier d'interaction à trois niveaux où : $\frac{V_{t_0}}{V_{st}} = 0.04$, $\frac{E_0}{V_{st}} = 0.4$, $\frac{\hbar\gamma_s}{V_{st}} = \frac{\hbar\gamma_t}{V_{st}} = 0.01$ et $\frac{\hbar\gamma_0}{V_{st}} = 0.015$ qui montre assez bien le comportement en fonction de la quantité $\frac{E_t}{V_{st}}$.

On déduit de la relation (3.70), le centre de l'anticroisement induit ($E_0 = E_+$) et avec les notations déjà employées :

$$B_{V_{t_0}} = B_0 + \frac{E_0}{g\,\mu_B}\left[1 - \left(\frac{V_{st}}{E_0}\right)^2\right] \tag{3.81}$$

De même, nous pouvons définir un facteur de Landé local g_l dont le comportement est illustré sur la figure 3.6 :

$$g_{l_\pm} = \frac{1}{\mu_B}\left.\frac{dE_\pm}{dB}\right|_{B=B_{V_{t_0}}} \tag{3.82}$$

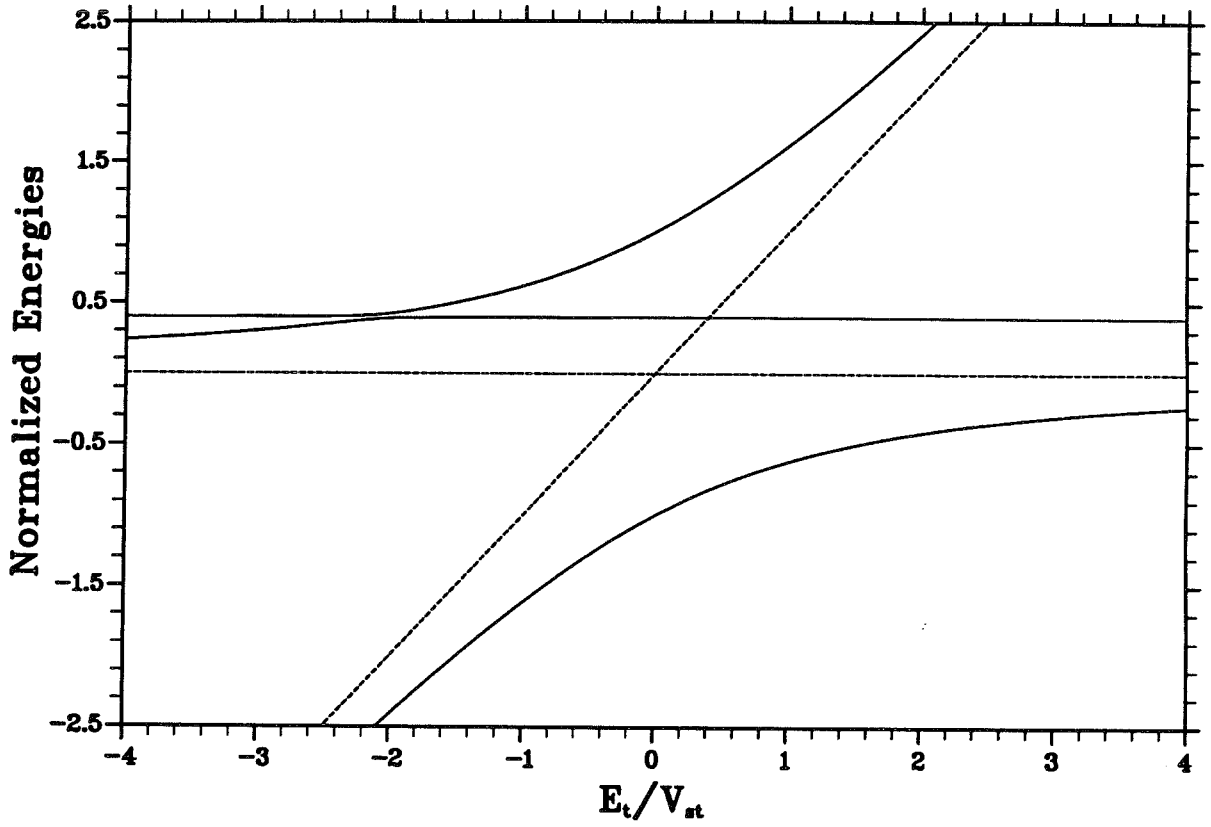
Expression qui prend alors la forme :

$$g_{l_\pm} = \frac{g}{2}\left[1 \pm \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{2V_{st}}{g\,\mu_B\left(B_0 - B_{V_{t_0}}\right)}\right)^2}}\right] \tag{3.83}$$

ou bien en fonction de E_0 :

$$g_{l_\pm} = \frac{g}{2}\left[1 \pm \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4}{\left(\frac{E_0}{V_{st}} - \frac{V_{st}}{E_0}\right)^2}}}\right] \tag{3.84}$$

[1]Nous appellerons anticroisement *induit* un anticroisement qui n'est observable que parce qu'il existe déjà un autre anticroisement (*inducteur*) qui possède normalement un élément de matrice beaucoup plus grand.



Simulation de la formule (3.79) dans le cas où :

$\frac{V_{t_0}}{V_{st}} = 0.04$, $\frac{E_0}{V_{st}} = 0.4$, $\frac{\hbar\gamma_s}{V_{st}} = \frac{\hbar\gamma_t}{V_{st}} = 0.01$ et $\frac{\hbar\gamma_0}{V_{st}} = 0.015$.

FIG. 3.5 - CROISEMENTS ÉVITÉS DANS UN CAS DE COUPLAGE À TROIS NIVEAUX OÙ : $V_{st} \gg V_{t_0}$ ET $E_0 > 0$

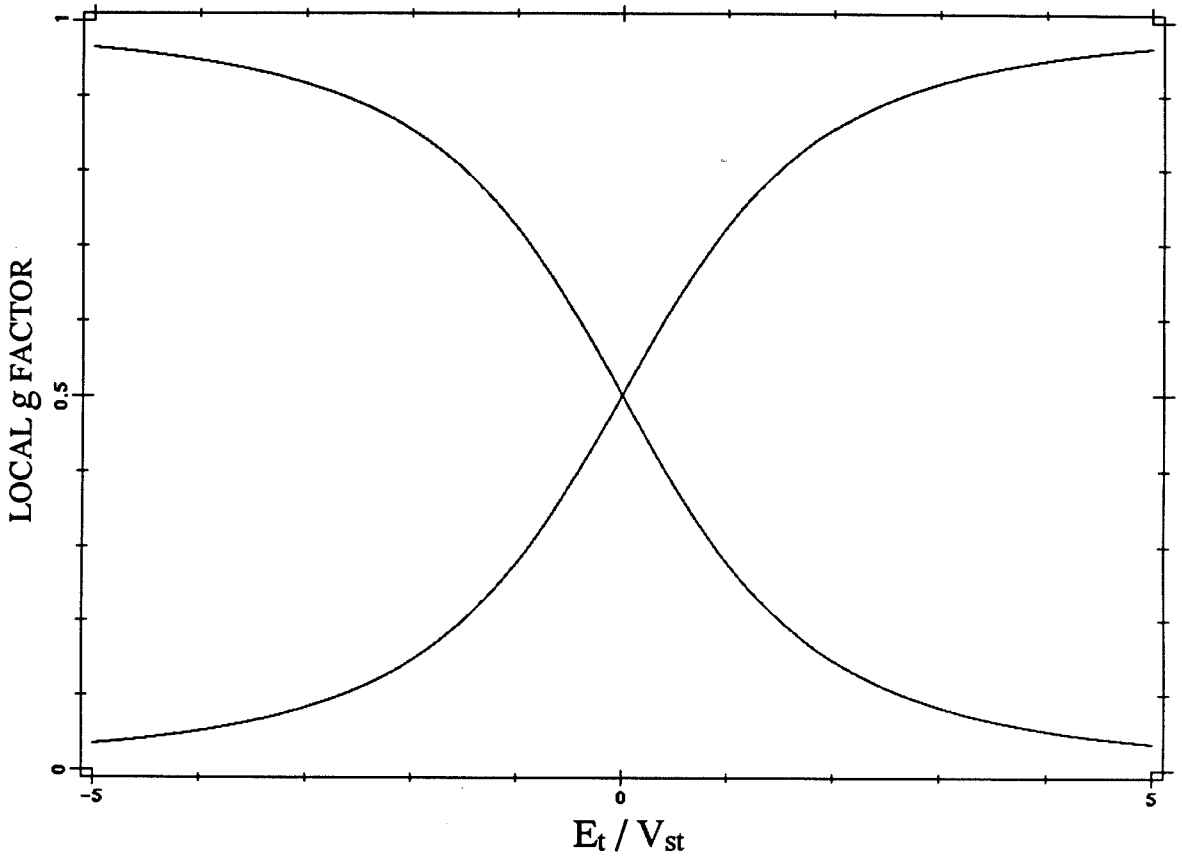


FIG. 3.6 - EVOLUTION DU FACTEUR DE LANDÉ LOCAL $\left(\frac{g_{l_\pm}}{g}\right)$ AU VOISINAGE D'UN ANTICROISEMENT INDUIT

ou bien encore en fonction des coefficients de mélange :

$$g_{l_+} = \beta^2 g \tag{3.85}$$

$$g_{l_-} = \alpha^2 g \tag{3.86}$$

Le signe positif concerne les cas où : $|E_0| \geq V_{st}$ et le signe négatif les cas où : $|E_0| \leq V_{st}$. Ainsi $g_{l_\pm}$ évolue entre 0 et g.

3.2.1.2 Fonctions d'onde propres

La recherche des états propres du système constitué de deux états couplés, tel que nous l'avons précédemment étudié n'est pas d'une extrême simplicité puisque nous avons dû manipuler des coefficients complexes qui interdisent de former des états propres orthonormés. Nous avons vu au paragraphe 3.1.2 comment déterminer la fonction d'onde dépendante du temps

pour un tel système, nous allons reprendre ce formalisme pour traiter le cas d'un système à trois niveaux, par exemple, en recherchant une équation de Schrödinger de la forme :

$$|\psi'(t)\rangle = \left(\alpha_{as}\, e^{-i\frac{\widetilde{\widetilde{E}}_a}{\hbar}t} + \alpha_{bs}\, e^{-i\frac{\widetilde{\widetilde{E}}_b}{\hbar}t} + \alpha_{cs}\, e^{-i\frac{\widetilde{\widetilde{E}}_c}{\hbar}t}\right)\cdot|\psi_s\rangle \; + \left(\alpha_{at}\, e^{-i\frac{\widetilde{\widetilde{E}}_a}{\hbar}t} + \alpha_{bt}\, e^{-i\frac{\widetilde{\widetilde{E}}_b}{\hbar}t} + \alpha_{ct}\, e^{-i\frac{\widetilde{\widetilde{E}}_c}{\hbar}t}\right)\cdot|\psi_t\rangle \; + \left(\alpha_{a0}\, e^{-i\frac{\widetilde{\widetilde{E}}_a}{\hbar}t} + \alpha_{b0}\, e^{-i\frac{\widetilde{\widetilde{E}}_b}{\hbar}t} + \alpha_{c0}\, e^{-i\frac{\widetilde{\widetilde{E}}_c}{\hbar}t}\right)\cdot|\psi_{s0}\rangle \tag{3.87}$$

où : $\widetilde{\widetilde{E}}_a = \widetilde{\widetilde{E}}'_+$, $\widetilde{\widetilde{E}}_b = \widetilde{\widetilde{E}}'_-$ et $\widetilde{\widetilde{E}}_c = \widetilde{\widetilde{E}}_-$ (voir relations (3.69) et (3.78)).

Les coefficients indépendants du temps sont calculables en fixant les conditions initiales $|\psi'(t=0)\rangle = |\psi_s\rangle$ par résolution d'un système de 9 équations linéaires à 9 inconnues. Parmi les 9 coefficients seuls 3 d'entre eux nous intéressent si l'on observe uniquement des transitions optiques issues de $|\psi_s\rangle$ vers l'état singulet $|\psi_g\rangle$: ce sont les coefficients α_{as}, α_{bs} et α_{cs}. En fait, la détermination de ces coefficients n'est pas réellement spécifique à l'approximation que l'on considère ($V_{t_0} \ll V_{st}$, $V_{t_0} < E_0$) si l'on remplace les énergies approchées par leurs expressions non approchées qui peuvent être obtenues par une diagonalisation complète de la matrice (3.67). Nous obtenons ainsi :

$$\alpha_{as} = -\frac{\left(\widetilde{\widetilde{E}}_- - \tilde{E}_s\right)\left(\widetilde{\widetilde{E}}'_- - \tilde{E}_s\right)\left(\widetilde{\widetilde{E}}'_+ - \tilde{E}_0\right)}{\left(\tilde{E}_0 - \tilde{E}_s\right)\left(\widetilde{\widetilde{E}}'_+ - \widetilde{\widetilde{E}}_-\right)\left(\widetilde{\widetilde{E}}'_+ - \widetilde{\widetilde{E}}'_-\right)} \tag{3.88}$$

$$\alpha_{bs} = -\frac{\left(\tilde{E}_0 - \widetilde{\widetilde{E}}'_-\right)\left(\widetilde{\widetilde{E}}_- - \tilde{E}_s\right)\left(\widetilde{\widetilde{E}}'_+ - \tilde{E}_s\right)}{\left(\widetilde{\widetilde{E}}'_- - \tilde{E}_s\right)\left(\tilde{E}_0 - \tilde{E}_s\right)\left(\widetilde{\widetilde{E}}'_+ - \widetilde{\widetilde{E}}'_-\right)} \tag{3.89}$$

$$\alpha_{cs} = -\frac{\left(\widetilde{\widetilde{E}}'_- - \tilde{E}_s\right)\left(\widetilde{\widetilde{E}}'_+ - \tilde{E}_s\right)\left(\tilde{E}_0 - \widetilde{\widetilde{E}}_-\right)}{\left(\widetilde{\widetilde{E}}'_- - \widetilde{\widetilde{E}}_-\right)\left(\tilde{E}_0 - \tilde{E}_s\right)\left(\widetilde{\widetilde{E}}'_+ - \widetilde{\widetilde{E}}_-\right)} \tag{3.90}$$

où :

$$\tilde{E}_0 = E_0 - i\frac{\hbar}{2}\gamma_0 \tag{3.91}$$

$$\tilde{E}_s = E_s - i\frac{\hbar}{2}\gamma_s \tag{3.92}$$

On tire alors l'expression de la probabilité de désexcitation :

$$\mathcal{P}'(t) = \rho_a^2\, e^{-\gamma'_+ t} + \rho_b^2\, e^{-\gamma'_- t} + \rho_c^2\, e^{-\gamma_- t} + 2\,\rho_a\,\rho_b \cos\left[\left(\frac{E'_+ - E'_-}{\hbar}\right)t + \varphi_{ab}\right] e^{-\frac{\gamma'_+ + \gamma'_-}{2}t} +$$

$$2\rho_a\rho_c\cos\left[\left(\frac{E'_+ - E_-}{\hbar}\right)t + \varphi_{ac}\right] e^{-\frac{\gamma'_+ + \gamma_-}{2}t} + 2\rho_b\rho_c\cos\left[\left(\frac{E'_- - E_-}{\hbar}\right)t + \varphi_{bc}\right] e^{-\frac{\gamma'_- + \gamma_-}{2}t} \tag{3.93}$$

avec :

$$\alpha_{\epsilon s} = \rho_\epsilon e^{i\varphi_\epsilon} \ (\epsilon = a,\ b,\ c) \tag{3.94}$$

$$\varphi_{\epsilon\kappa} = \varphi_\epsilon - \varphi_\kappa \ \ (\epsilon,\ \kappa = a,\ b,\ c) \tag{3.95}$$

On retrouve bien évidemment, dans l'expression (3.93), les fréquences de battements correspondant aux écarts énergétiques entre états propres.

3.2.1.3 Signal de fluorescence

Par un raisonnement identique à celui présenté au paragraphe 3.1.4, nous pouvons calculer le signal de fluorescence intégrée (formule applicable y compris en dehors du cadre de l'approximation) :

$$\mathcal{J}'_f = \frac{|\alpha_{as}|^2}{\gamma'_+} + \frac{|\alpha_{bs}|^2}{\gamma'_-} + \frac{|\alpha_{cs}|^2}{\gamma_-} - i\frac{\alpha_{as}\cdot\alpha^*_{bs}}{\widetilde{E}'_+ - \widetilde{E}'^*_-} + i\frac{\alpha'^*_{as}\cdot\alpha_{bs}}{\widetilde{E}'^*_+ - \widetilde{E}'_-} - i\frac{\alpha_{as}\cdot\alpha^*_{cs}}{\widetilde{E}'_+ - \widetilde{E}^*_-} + i\frac{\alpha'^*_{as}\cdot\alpha_{cs}}{\widetilde{E}'^*_+ - \widetilde{E}_-} - i\frac{\alpha_{bs}\cdot\alpha^*_{cs}}{\widetilde{E}'_- - \widetilde{E}^*_-} + i\frac{\alpha'^*_{bs}\cdot\alpha_{cs}}{\widetilde{E}'^*_- - \widetilde{E}_-} \tag{3.96}$$

Les termes constituant cette expression ne semblent pas offrir une substitution qui amènerait une forme plus compacte comme cela avait été le cas pour l'expression (3.59). En conséquence, nous nous contenterons de cette forme ci. Cependant, pour pouvoir discuter opportunément cette expression nous nous emploierons à la ramener à des expressions similaires à celles que nous avons déjà étudiées. Par exemple, pour éviter les coefficients de mélange complexes, nous nous placerons dans l'approximation où les écarts entre les largeurs des états est faible devant les termes de couplage, c'est assez naturel lorsque $\hbar(\gamma_s - \gamma_t)$ est faible devant $4V_{st}$; en revanche, cela l'est un peu moins lorsque $\hbar(\gamma_+ - \gamma_-)$ est faible devant $4\beta V_{t_0}$. Nous ferons, cependant, l'approximation équivalente : $\hbar\left|(\alpha^2 - \beta^2)\cdot(\gamma_s - \gamma_t)\right| \ll 4\beta V_{t_0}$. Cette condition est assez aisément satisfaite au voisinage du centre de l'anticroisement «large» (ou inducteur), soit lorsque $|E_0| \sim V_{st}$, mais elle est peu moins réaliste lorsque $|E_0| \ll V_{st}$ (à cause des valeurs que peut prendre le coefficient β).

Dans ces conditions nous obtenons, pour $E_0 > 0$:

$$\widehat{E}'_\pm = \frac{E_+ + E_0}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_+ - E_0}{2}\right)^2 + (2\beta V_{t_0})^2} \tag{3.97}$$

$$\widehat{\gamma}'_+ = \alpha'^2\gamma_+ + \beta'^2\gamma_0 \tag{3.98}$$

$$\widehat{\gamma}'_- = \beta'^2\,\gamma_+ + \alpha'^2\,\gamma_0 \tag{3.99}$$

avec :

$$\alpha' = \cos\frac{\theta'}{2} \tag{3.100}$$

$$\beta' = \sin\frac{\theta'}{2} \tag{3.101}$$

$$\tan\theta' = \frac{2\,\beta\,V_{t_0}}{E_0 - E_+} \tag{3.102}$$

avec : $0 \leq \theta' \leq \pi$.

Toujours dans les mêmes conditions d'approximations, nous pouvons exprimer les états $|\psi_s\rangle$, $|\psi_t\rangle$ et $|\psi_{s_0}\rangle$ en fonction des états orthonormés $|\psi'_+\rangle$, $|\psi'_-\rangle$ et $|\psi_-\rangle$, ce qui donne pour $|\psi_s\rangle$:

$$|\psi_s\rangle = \alpha\,\beta'\,|\psi'_+\rangle + \alpha\,\alpha'\,|\psi'_-\rangle - \beta\,|\psi_-\rangle \tag{3.103}$$

On peut alors en déduire la fonction d'onde propre dépendante du temps :

$$\begin{aligned}|\psi''(t)\rangle = &\left[\alpha^2\left(\beta'^2\,e^{-i\frac{\widehat{E}'_+}{\hbar}t}e^{-\frac{\widehat{\gamma}'_+}{2}t} + \alpha'^2\,e^{-i\frac{\widehat{E}'_-}{\hbar}t}e^{-\frac{\widehat{\gamma}'_-}{2}t}\right) + \beta^2\,e^{-i\frac{E_-}{\hbar}t}e^{-\frac{\gamma_-}{2}t}\right]|\psi_s\rangle \\ &+ \left[\alpha\,\beta\left(\beta'^2\,e^{-i\frac{\widehat{E}'_+}{\hbar}t}e^{-\frac{\widehat{\gamma}'_+}{2}t} + \alpha'^2\,e^{-i\frac{\widehat{E}'_-}{\hbar}t}e^{-\frac{\widehat{\gamma}'_-}{2}t}\right) - \alpha\,\beta\,e^{-i\frac{E_-}{\hbar}t}e^{-\frac{\gamma_-}{2}t}\right]|\psi_t\rangle \\ &+ \alpha\,\alpha'\,\beta\left(e^{-i\frac{\widehat{E}'_+}{\hbar}t}e^{-\frac{\widehat{\gamma}'_+}{2}t} - e^{-i\frac{\widehat{E}'_-}{\hbar}t}e^{-\frac{\widehat{\gamma}'_-}{2}t}\right)|\psi_{s_0}\rangle\end{aligned} \tag{3.104}$$

On reconnaît dans cette expression (par deux fois) le terme :

$$\beta'^2\,e^{-i\left(\frac{\widehat{E}'_+}{\hbar} - i\frac{\widehat{\gamma}'_+}{2}\right)t} + \alpha'^2\,e^{-i\left(\frac{\widehat{E}'_-}{\hbar} - i\frac{\widehat{\gamma}'_-}{2}\right)t} \tag{3.105}$$

qui peut être considéré, dans l'approximation $\hbar\,|\gamma_+ - \gamma_-| \ll \beta\,V_{t_0}$, comme provenant de l'approximation du terme (voir paragraphe 3.1.2) :

$$\widetilde{\alpha}'_+\,e^{-i\frac{\widetilde{\widetilde{E}}'_+}{\hbar}t} + \widetilde{\alpha}'_-\,e^{-i\frac{\widetilde{\widetilde{E}}'_-}{\hbar}t} \tag{3.106}$$

où $\widetilde{\widetilde{E}}'_+$ et $\widetilde{\widetilde{E}}'_-$ sont les énergies complexes approchées par (voir relations (3.78), (3.79) et (3.80)) :

$$\widetilde{\widetilde{E}}'_\pm = \frac{E_+ + E_0}{2} - i\frac{\hbar}{2}\frac{\gamma_+ + \gamma_0}{2} \pm \sqrt{\left[\left(\frac{E_+ - E_0}{2}\right) - i\frac{\hbar}{2}\left(\frac{\gamma_+ - \gamma_0}{2}\right)\right]^2 + (\beta\,V_{t_0})^2} \tag{3.107}$$

et où les coefficients de mélange complexes sont définis par (par analogie) :

$$\widetilde{\alpha}'_\pm = \pm\frac{\widetilde{\widetilde{E}}'_\pm - E_0 + i\frac{\hbar}{2}\gamma_s}{\widetilde{\widetilde{E}}'_- - \widetilde{\widetilde{E}}'_+} \tag{3.108}$$

On en déduit alors l'expression de la probabilité de désexcitation :

$$\mathcal{P}''(t) = \left\{ \alpha'^4 \left[|\tilde{\alpha}'_-|^2 \, e^{-i\frac{\tilde{\tilde{E}}'_+}{\hbar}t} + |\tilde{\alpha}'_+|^2 \, e^{-i\frac{\tilde{\tilde{E}}'_-}{\hbar}t} + \tilde{\alpha}_- \, \tilde{\alpha}^*_+ \, e^{-i\frac{\tilde{\tilde{E}}'_+ - \tilde{\tilde{E}}'_-}{\hbar}t} + \tilde{\alpha}^*_- \, \tilde{\alpha}_+ \, e^{-i\frac{\tilde{\tilde{E}}'_+ - \tilde{\tilde{E}}'_-}{\hbar}t} \right] \right.$$
$$+ 2\alpha^2\beta^2 \left[\beta'^2 \cos\left(\frac{\widehat{E}'_+ - E_-}{\hbar}t\right) e^{-\frac{\widehat{\gamma}'_+ - \gamma_-}{2}t} + \alpha'^2 \cos\left(\frac{\widehat{E}'_- - E_-}{\hbar}t\right) e^{-\frac{\widehat{\gamma}'_- - \gamma_-}{2}t} \right] \quad (3.109)$$
$$\left. + \beta^4 e^{-\gamma_- t} \right\} |\langle \mu_{sg} \rangle|^2$$

Nous allons maintenant utiliser cette formule pour calculer l'intégrale de fluorescence à la place de la formule (3.96), l'intégration du terme en facteur du coefficient α^4 n'offrant pas de difficulté (voir paragraphe 3.1.4), il donne :

$$\frac{1}{\gamma_+}\left[1 - \frac{2\beta^2 V_{t_0}^2 \frac{\gamma_0+\gamma_+}{2}\gamma_0}{4\beta^2 V_{t_0}^2 \left(\frac{\gamma_0+\gamma_+}{2}\right)^2 + \gamma_0\gamma_+(E_0 - E_+)^2 + \hbar^2\gamma_0\gamma_+\left(\frac{\gamma_0+\gamma_+}{2}\right)^2}\right] \quad (3.110)$$

Ou bien encore, en adoptant le formalisme du paragraphe 3.1.4.1 :

$$\frac{1}{\gamma_+}\left[1 - \mathcal{L}(\gamma_+, \gamma_0, \beta V_{t_0}, E_+ - E_0)\right] \quad (3.111)$$

On obtient en définitif :

$$\mathcal{J}''_f = \frac{\beta^4}{\gamma_-} + \frac{\alpha^4}{\gamma_+} + 2\alpha^2\beta^2 \left[\beta'^2 \frac{\frac{\widehat{\gamma}'_+ + \gamma_-}{2}}{\left(\frac{\widehat{\gamma}'_+ + \gamma_-}{2}\right)^2 + \left(\frac{\widehat{E}'_+ + E_-}{\hbar}\right)^2} + \alpha'^2 \frac{\frac{\widehat{\gamma}'_- + \gamma_-}{2}}{\left(\frac{\widehat{\gamma}'_- + \gamma_-}{2}\right)^2 + \left(\frac{\widehat{E}'_- + E_-}{\hbar}\right)^2} \right]$$
$$+ \frac{\alpha^4}{\gamma_+}\mathcal{L}(\gamma_+, \gamma_0, \beta V_{t_0}, E_+ - E_0) \quad (3.112)$$

Evaluation du terme entre crochets

Ce terme possède un comportement asymptotique assez évident lorsque $\beta'^2 \sim 0$, $\alpha'^2 \sim 1$. En effet, il ne reste alors qu'un seul terme, et $\widehat{E}'_- \sim E_+$, $\widehat{\gamma}'_- \sim \gamma_+$, ce qui conduit à approcher le terme entre crochets par l'expression :

$$\frac{\frac{\gamma_+ + \gamma_-}{2}}{\left(\frac{\gamma_+ + \gamma_-}{2}\right)^2 + \left(\frac{E_+ - E_-}{\hbar}\right)^2} \quad (3.113)$$

Par un raisonnement analogue nous obtenons le même comportement asymptotique lorsque $\widehat{E}'_+ \sim E_+$ et $\widehat{\gamma}'_+ \sim \gamma_+$.

Il reste maintenant à examiner le comportement du terme en question, en dehors de ces cas asymptotiques comme, par exemple, au centre de l'anticroisement : $E_+ = E_0$ $\left(\beta'^2 = \alpha'^2 = \frac{1}{2}\right)$, $\gamma'_+ = \gamma'_- = \gamma'$. Ce qui nous conduit à considérer l'expression :

$$\frac{1}{2\gamma'}\left[\frac{1}{1+\left(\frac{E_+-E_-+\beta V_{t_0}}{\hbar\gamma'}\right)^2}+\frac{1}{1+\left(\frac{E_+-E_--\beta V_{t_0}}{\hbar\gamma'}\right)^2}\right] \tag{3.114}$$

Cette expression est aisément identifiable à l'expression (3.113) dans la mesure où l'inégalité ($\beta V_{t_0} \ll |E_+ - E_-|$) est satisfaite, ce qui était la condition servant de base à notre approximation.

En définitive, nous accepterons de substituer l'expression entre crochets de la relation (3.112) par la relation (3.113) sans plus de formalité. Il vient alors :

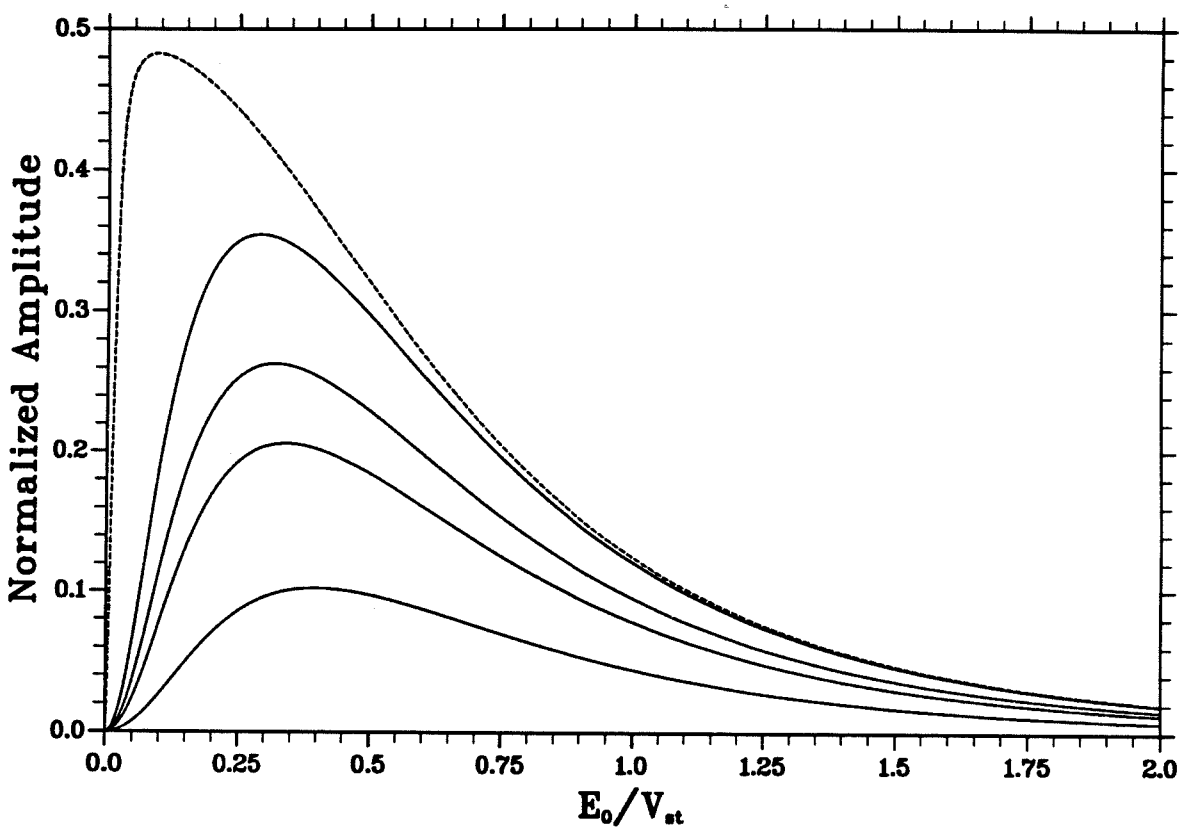
$$\mathcal{J}_f'' = \frac{\beta^4}{\gamma_-}+\frac{\alpha^4}{\gamma_+}+2\alpha^2\beta^2\frac{\frac{\gamma_++\gamma_-}{2}}{\left(\frac{\gamma_++\gamma_-}{2}\right)^2+\left(\frac{E_+-E_-}{\hbar}\right)^2}+\frac{\alpha^4}{\gamma_+}\mathcal{L}(\gamma_+,\gamma_0,\beta V_{t_0},E_+-E_0) \tag{3.115}$$

Nous constatons que les trois premiers termes de cette expression sont analogues à ceux issus du traitement d'un système à deux niveaux couplés dans l'approximation $\hbar|\gamma_t-\gamma_s| \ll 4\,V_{st}$ (analogie avec la relation (3.59)). Les différents termes α, β, γ_+, γ_-, E_+ et E_- résultent, eux-mêmes, de la diagonalisation d'une matrice 2x2 (voir relations (3.70), (3.71) et (3.72)). La substitution de ces différents termes (coefficients de mélange, énergie et largeur) par leur expression ne donne pas de formule qui soit particulièrement compacte (et donc aisément discutable). Pour pallier cette difficulté nous préférons considérer que les trois premiers termes de la relation (3.115) peuvent être vus comme résultant de la diagonalisation d'une matrice 2x2 dans sa forme non approchée ($\hbar|\gamma_t-\gamma_s|$ quelconque : voir discussion précédente dans ce paragraphe). Bien évidemment ceci se fait au prix de la réindroduction des coefficients de mélange complexes qui sont, de fait, plus facilement manipulable ici que les coefficients réels approchés. Dans de telles conditions nous obtenons la nouvelle expression de (3.115) :

$$\mathcal{J}_f'' = \frac{1}{\gamma_s}[1-\mathcal{L}(\gamma_s,\gamma_t,V_{st},E_t-E_s)]-\frac{\alpha^4}{\gamma_+}\mathcal{L}(\gamma_+,\gamma_0,\beta V_{t0},E_+-E_0) \tag{3.116}$$

Ainsi, nous avons traité, plus ou moins élégamment, le problème de la détermination du signal de fluorescence intégrée, dans le cadre d'une interaction impliquant trois niveaux couplés dans l'approximation $V_{t_0} \ll V_{st}$. L'expression (3.116) obtenue n'est, ni plus ni moins, que la superposition de deux courbes de forme lorentzienne, chacune d'entre elles étant issue de l'interaction entre paires de niveaux prises isolément. Les largeurs et amplitudes de ces courbes de Lorentz suivent les lois que nous avons présentées et illustrées au paragraphe 3.1.4. On trouvera sur la figure 3.7 une illustration de l'évolution de l'amplitude (normalisée) de l'anticroisement induit en fonction de la quantité $\frac{E_0}{V_{st}}$ dans le cadre de l'approximation décrite, ceci pour différentes valeurs du rapport $\frac{\hbar\gamma_s}{V_{st}} = \frac{\hbar\gamma_t}{V_{st}}$ et du rapport : $\frac{\hbar\gamma_0}{V_{st}}$ (le rapport $\frac{V_{t_0}}{V_{st}}$ étant fixé à 0.04). Sur la figure 3.8 on trouvera l'évolution de la largeur de l'anticroisement induit en fonction du rapport $\frac{V_{st}}{E_0}$ pour différentes valeurs de la quantité $\frac{\hbar\gamma_s}{V_{st}}$ ($\gamma_s = \gamma_t = \gamma_0$).

On remarquera que si la quantité $-m_S\,g\,\mu_B$ représente la valeur de la pente (dérivée) du croisement évité dominant (ou inducteur), la valeur $-m_S\,g_l\,\mu_B$ de la pente du croisement évité

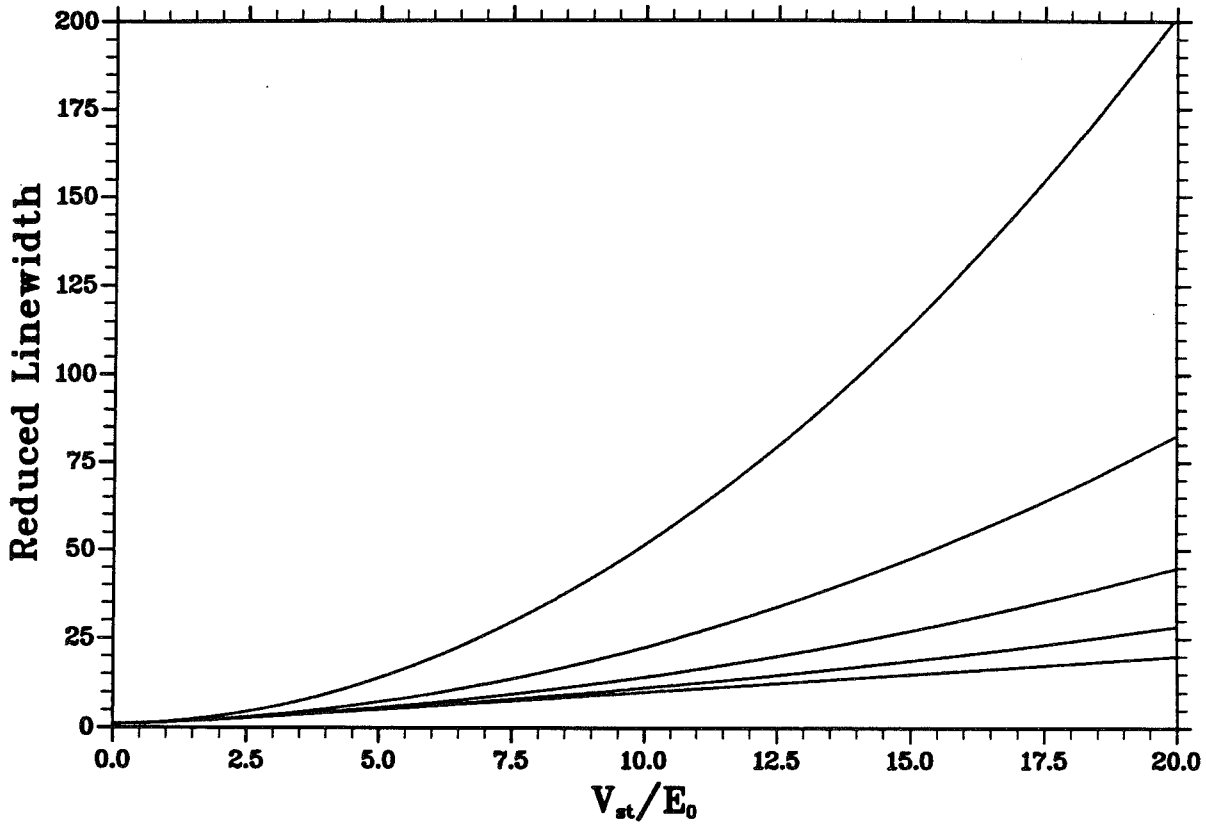


L'amplitude de l'anticroisement induit (voir relation (3.116)) est une fonction de leur durée de vie : γ_s, γ_t et γ_0 et du rapport des éléments de matrice de couplage : $\frac{V_{t_0}}{V_{st}}$. Nous avons ici choisi le cas où $\frac{V_{t_0}}{V_{st}} = 0.04$.

La courbe en trait discontinu représente l'hypothèse où : $\frac{\hbar\gamma_s}{V_{st}} = \frac{\hbar\gamma_t}{V_{st}} = \frac{\hbar\gamma_0}{V_{st}} = 0.001$.

Les courbes en trait continu ont été tracées dans le cas où : $\frac{\hbar\gamma_s}{V_{st}} = \frac{\hbar\gamma_t}{V_{st}} = 0.01$ pour différentes valeurs de $\frac{\hbar\gamma_0}{V_{st}}$, successivement : 0.01, 0.015, 0.02 et 0.04.

FIG. 3.7 - EVOLUTION DES AMPLITUDES NORMALISÉES $\left(\frac{\Delta\mathcal{J}_{f_0}}{\mathcal{J}_{f_0}}\right)$ D'UN ANTICROISEMENT INDUIT EN FONCTION DE L'ÉCART ENTRE ÉTATS INDÉPENDANT DU CHAMP MAGNÉTIQUE



La largeur des anticroisements induits dépend fortement de l'élément de matrice de couplage de l'anticroisement inducteur V_{st} ramené à l'écart entre les états E_0 ; sont ici représentées 5 valeurs de $\frac{\hbar\gamma}{V_{t_0}}$ qui va successivement de 1 pour la courbe supérieure à 0 pour la courbe la plus inférieure en passant par 0.4, 0.2 et 0.1.

FIG. 3.8 - LARGEUR RÉDUITE À MI-HAUTEUR $\left(\frac{g_l \mu_B w}{4 V_{st}}\right)$ D'UN ANTICROISEMENT INDUIT DANS L'HYPOTHÈSE OÙ : $\gamma_s = \gamma_t = \gamma_0 = \gamma$ EN FONCTION DE $\frac{V_{st}}{E_0}$

anticroisements induits beaucoup plus marqués.

3.2.2 Autre système à trois niveaux

Nous verrons, dans ce court paragraphe, comment extrapoler des résultats du paragraphe précédent concernant une base d'états $(|\psi_{s_0}\rangle, |\psi_s\rangle, |\psi_t\rangle)$ des conclusions concernant une base d'états $(|\psi_{t'}\rangle, |\psi_t\rangle, |\psi_s\rangle)$ où le couplage entre états triplets $|\psi_t\rangle, |\psi_{t'}\rangle$ $(m_{S_t} = \pm 1,\ m_{S_{t'}} = 0)$ domine le couplage triplet-singulet $(|\psi_s\rangle, |\psi_t\rangle)$. Ceci revient à considérer la matrice:

$$\begin{pmatrix} E_{t'} - i\frac{\hbar}{2}\gamma_{t'} & 0 & V_{tt'} \\ 0 & E_s - i\frac{\hbar}{2}\gamma_s & V_{st} \\ V_{tt'} & V_{st} & E_t - i\frac{\hbar}{2}\gamma_t \end{pmatrix} \tag{3.117}$$

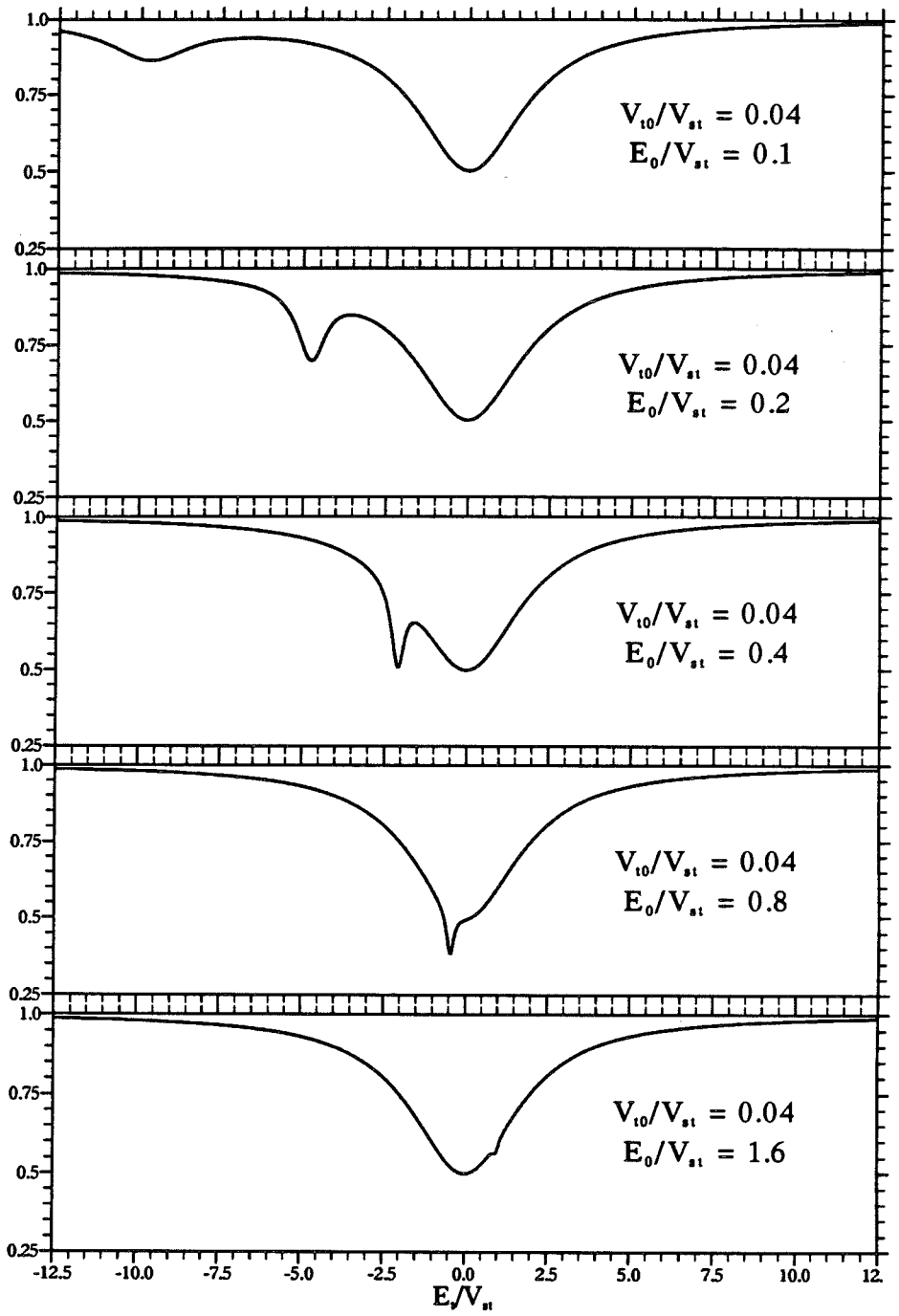
avec : $V_{st} \ll V_{tt'}$.

Dans ce cas d'approximation, les diagrammes d'énergie (croisements évités) ne présentent pas d'intérêt particulier, tout comme, d'ailleurs, les résultats obtenus concernant les allures des battements quantiques entre états : une diagonalisation de la matrice (3.117) donne des résultats en tous points analogues à ceux que nous avons déjà décrits (voir paragraphe 3.2.1.1). Le même type de démarche que celle déjà présentée pour évaluer l'intensité du signal de fluorescence intégrée peut aussi être effectuée, il est assez facile de ce rendre compte que, puisqu'un anticroisement *triplet-triplet* n'est pas directement observable (si l'on conserve les mêmes conditions de désexcitation optiques que celles précédemment décrites), seul l'anticroisement induit continuera à exister. On ne peut donc espérer observer que les effets produits (effets indirects) par l'anticroisement *triplet-triplet* sur l'anticroisement *singulet-triplet*. Ainsi, l'expression de la fluorescence intégrée est donnée par :

$$\mathcal{J}_f'' = \frac{1}{\gamma_s}\left[1 - \mathcal{L}\left(\gamma_s, \gamma_+, \beta V_{st}, E_+ - E_s\right)\right] \tag{3.118}$$

Nous nous référerons généralement à ce type d'anticroisements lors de l'analyse de nos résultats expérimentaux lorsque nous considérerons que les comportements observés ne correspondent pas à de purs anticroisements *singulet-triplet* à deux niveaux, c'est à dire lorsque la valeur mesurée du facteur de Landé sera différente de celle de l'électron libre g. Les durées de vie propres pourront aussi porter une trace de l'anticroisement perturbateur puisque la quantité γ_+ dépend de γ_t.

A l'issu de cette étude, il apparaît donc clairement que, sur la seule allure du signal de fluorescence intégrée, il est impossible de distinguer parmi deux types d'anticroisements : un anticroisement résultant d'un simple couplage entre deux états, l'un singulet et l'autre triplet, ou un anticroisement résultant d'une interaction entre trois états, l'un singulet, un autre triplet et enfin un troisième invisible (singulet ou triplet) dans l'hypothèse où la valeur de l'élément de



On a choisi un cas où $\frac{V_{t0}}{V_{st}} = 0.04$, $\frac{\hbar\gamma_s}{V_{st}} = \frac{\hbar\gamma_t}{V_{st}} = 0.01$ et où $\frac{\hbar\gamma_0}{V_{st}} = 0.015$. 5 valeurs différentes du rapport, de l'écart entre les niveaux indépendants du champ magnétique, à éléments de matrice de couplage de l'anticroisement inducteur $\frac{E_0}{V_{st}}$ ont été représentées.
Le cas médian $\frac{E_0}{V_{st}} = 0.4$ correspond au croisement évité de la figure 3.5.

FIG. 3.9 - FLUORESCENCE INTÉGRÉE DUE À UNE INTERACTION ENTRE 3 NIVEAUX DANS L'HYPOTHÈSE $V_{t0} \ll V_{st}$

matrice de couplage de ces deux derniers états ($V_{tt'}$) est très importante par rapport à celle de l'élément de matrice pris entre l'état singulet et l'état triplet (V_{st}). La différence réside dans la valeur du facteur de Landé, si $V_{tt'} \gg V_{st}$ celle-ci est quasiment constante sur la plage de champ magnétique où l'anticroisement est détecté $\left(\sim \frac{4\beta V_{st}}{g_l \mu_B}\right)$, ce qui correspond approximativement à sa largeur à mi-hauteur (voir relation (3.66)). Chaque fois que les valeurs obtenues du facteur de Landé seront approximativement constantes et différentes de g nous supposerons donc que nous sommes en présence d'un état perturbateur et que la valeur mesurée de l'élément de matrice n'est que sa valeur apparente: βV_{st} $\left(\beta = \sqrt{\frac{g_l}{g}}\right)$.

3.3 Systèmes à plus de trois niveaux

Nous ne traiterons pas ici le cas de systèmes possédant un nombre d'états en interaction supérieur à trois. Lorsqu'un tel comportement sera soupçonné, nous diagonaliserons numériquement, en faisant abstraction des durées de vie, des matrices de la taille adaptée (3x3, 4x4) pour rendre compte des observations (voir paragraphe 5.3.3).

Le cas de couplages à grand nombre d'états a fait l'objet d'une littérature abondance puisque ce type de mécanisme est à l'origine des processus de relaxation intra-moléculaire: désexcitation d'un état vers un ensemble dense de niveaux qui peut même être un quasi continuum (limite statistique). Les cas limites des faibles et des forts couplages est, par exemple, traité dans la référence (Nitzan *et al.*, 1972). Nous en retiendrons l'apparition d'une décroissance de type bi-exponentielle dans le limites des faibles couplages alors que la décroissance est quasi exponentielle dans la limite des couplages forts.

Chapitre 4

Le dispositif expérimental

Nous décrirons dans ce chapitre deux dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés : celui du SNCI auquel sera consacré la majeure partie de l'exposé et que nous examinerons donc en détails, celui du MIT que nous présenterons assez brièvement en en soulignant essentiellement les différences par rapport au précédent. Les points qui seront plus particulièrement détaillés sont ceux qui ont requis une attention toute spécifique au cours de ce travail de thèse. Le dispositif exposé, ici, résulte en fait, des améliorations successives apportées au cours de plusieurs années.

4.1 Présentation générale

Le dispositif que nous présentons est schématiquement constitué de trois parties assez distinctes les unes des autres, elles seront détaillées spécifiquement : l'aimant, le laser, l'acquisition des données. Les expériences à fort champ magnétique (jusqu'à 8 tesla) ont été effectuées au SNCI alors que l'électro-aimant employé au MIT (Department of Chemistry, George R. Harrison Spectroscopy Laboratory) ne permettait que d'atteindre, péniblement 0.8 tesla ; les conditions de collection de la lumière de fluorescence y étaient, cependant, beaucoup plus confortables qu'au SNCI (voir paragraphe 4.6). On trouvera sur la figure 4.1 le schéma du montage mis au point au SNCI.

4.2 L'aimant

Le SNCI, en temps qu'instrument de service du CNRS et en collaboration avec le «Max Planck Institut» est, non seulement, un laboratoire producteur de champ magnétique intense (jusqu'à 31.4 tesla) mais aussi un concepteur et un constructeur d'aimants. Parmi les différentes conceptions d'aimants qu'il maîtrise, c'est la plus éprouvée (et la moins onéreuse) qui a été employée pour concevoir l'aimant utilisé tout au long de ce travail.

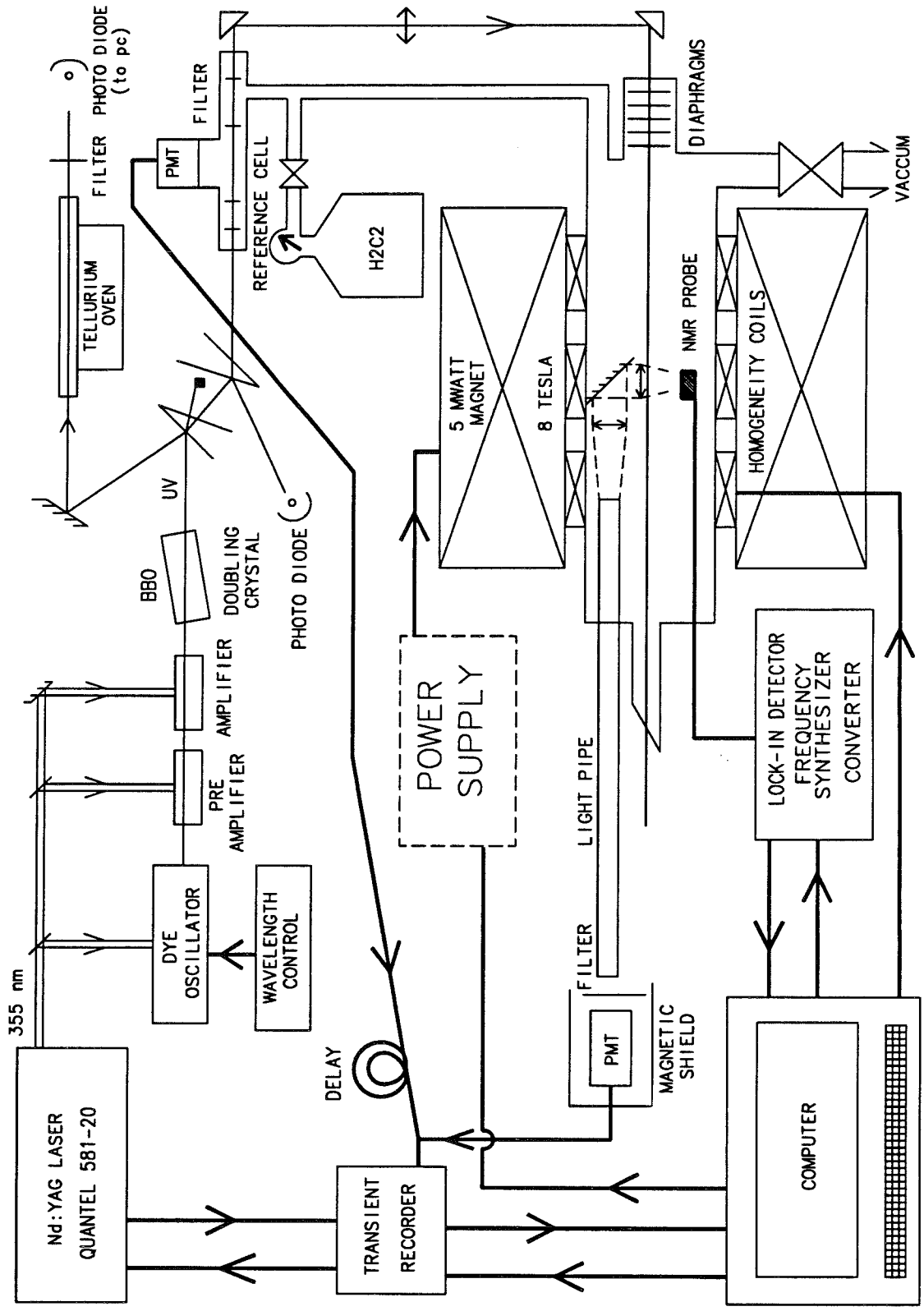


FIG. 4.1 - VUE SCHÉMATIQUE DU MONTAGE EXPÉRIMENTAL DU SNCI

4.2.1 La conception BITTER

Cette technologie d'aimants, de type résistif, consiste en la réalisation d'enroulements à base de disques de cuivre, fendus le long d'un rayon, et séparés les uns des autres par un isolant ; la conduction électrique (entre deux disques successifs) est assurée par la simple mise en contact des conducteurs qui sont mis en regard sur un secteur (1/20 de tour) dépourvu d'isolant ; la conception originale en est due à Francis Bitter (Bitter, 1967 ; Aubert, 1983). Pour ce qui concerne l'aimant que nous avons utilisé spécifiquement, ses disques possèdent, un diamètre externe de 316 mm et un diamètre interne de 102 mm, leur épaisseur est variable (0.72, 0.85 et 1 mm) suivant leur place dans l'aimant. Les trous cylindriques, dont est pourvu chaque disque, sont mis en coïncidence pour former des canaux traversant l'aimant, ils permettent, par une circulation d'eau, d'assurer le maintient de la température du cuivre à des valeurs acceptables (la température de l'eau en sortie de l'aimant pouvant tout de même atteindre 40°). Les isolements entre disques sont assurés par un film de kapton de 75 μm d'épaisseur (lui aussi perforé) couvrant 19/20 de tour.

Le fluide de refroidissement utilisé n'est autre que de l'eau ayant subie un traitement de déminéralisation et de désionisation, elle circule en circuit fermé, un échangeur assure l'évacuation des calories par pompage de l'eau provenant du Drac puis rejetée dans l'Isère.

L'ensemble des quelques 200 disques, argentés sur les parties de surface assurant le contact électrique, est maintenu par une vingtaine de tirants en bronze béryllium, le tout est placé à l'intérieur d'un «enceinte» (ou caisse) en acier inoxydable qui possède les traversées électriques nécessaires aux amenées de courant et les connections au circuit hydraulique (pression amont $\sim$ 27 bar).

4.2.2 Un aimant homogénéisé

La qualité du champ magnétique peut-être caractérisée par son homogénéité spatiale et sa stabilité temporelle. La première de ces caractéristiques est liée à la disposition des densités de courant dans l'aimant qui sont fixées par la géométrie. Une distribution constante des densités de courant le long de l'axe z donne lieu à un fort maximum de champ au centre de l'aimant (d'où un fort gradient et une forte dérivée seconde le long de l'axe z). Pour remédier à ces inhomogénéités, les disques situés au voisinage du plan médian de l'aimant ont été choisis d'épaisseur plus importante (il en résulte une diminution de la densité de courant). A l'issu de la mise en place initiale, les cartes de champ obtenues ne sont généralement pas jugées satisfaisantes : les variations de champ magnétique, au centre de la bobine, et le long de l'axe central sont de l'ordre du millitesla sur une trentaine de millimètres (valeur pour un champ de 5 tesla). De petits aimants, dits «de compensation» ou d'homogénéisation totalement indépendants, sont utilisés pour parvenir à réduire ces variations à environ 0.1 mtesla (1 Gauss) sur une longueur (le long de l'axe z) de l'ordre de 20 à 25 millimètres. Ces petits aimants additionnels sont au nombre de

trois : l'un, en position centrale, crée un champ complémentaire compensant la dérivée seconde, alors que les deux autres, situés de part de d'autre du premier (symétriquement), créent une compensation de type gradient. Ces deux types de corrections sont contrôlées indépendamment afin que l'homogénéité maximale soit obtenue sur toute la gamme de champ (0–8 tesla). Les courants les parcourant sont ainsi pilotés par un micro-ordinateur : le courant dans la bobine centrale est généralement proportionnel au courant de l'aimant principal, celui parcourant les deux autres aimants en programmé suivant une loi parabolique. Les améliorations obtenues sont illustrées dans divers documents comme (Dupré, 1983).

4.2.3 L'alimentation électrique et la stabilité du champ

L'aimant (nommé B1), au centre de ce travail, possédait un certain nombre de spécificités comme un grand diamètre interne (ø = 102 mm) et des qualités d'homogénéités que nous avons précédemment évoquées, celles-ci en ont fait un aimant quasi dédié aux expériences de physique moléculaire. La base était (puisqu'il faut maintenant en parler au passé) celle d'un aimant de 5 MW ; cependant, la section réduites des disques (par rapport à un aimant plus standard de 50 mm de diamètre interne, le diamètre externe étant resté à la côte standard) limitait la puissance maximale admissible qui avait ainsi été ramenée à 2.5 MW soit environ 13000 A (2 x 6500 A) sous 190 V. Cette puissance était fournies par deux alimentations (presque exclusivement A1 et A2) d'une puissance nominale de 2.5 MW chacune (Picoche *et al.*, 1983).

La stabilité temporelle du champ magnétique était, elle aussi, l'un des critère déterminant pour obtenir une bonne résolution en champ (des enregistrements ont tout de même dû être mis de coté à cause d'instabilités dont nous ne nous étions pas rendu compte assez rapidement). Dans ce domaine aussi, nous ne pouvions pas nous contenter du service offert en standard aux utilisateurs de champ. En effet, on peut estimer à 10^{-4} les fluctuations temporelles délivrées ordinairement, essentiellement dues aux résiduels de 50 Hz et 300 Hz provenant du redressement du secteur (par thyristors). Pour minimiser cette «ronflette» nous avons systématiquement fait appel à l'«injection» qui est un système de boucle asservie d'injection de courant. Ce dispositif permettait de quasiment éliminer les harmoniques du secteur et apportait une stabilité de l'ordre de $2.5\,10^{-5}$ sur 80% de la plage de champ. Les fluctuations résiduelles, alors observées, grâce à un filtre passif reproduisant la fonction de transfert de l'aimant (au sein même des baies d'alimentation de la salle machine), laissaient apparaître essentiellement un bruit basse fréquence dans la gamme 0.1 à 5 Hz. L'accroissement de stabilité obtenu grâce au dispositif d'injection, a, cependant dû faire l'objet d'une attention constante car le fonctionnement en était délicat voir capricieux (il faut, là aussi, en parler au passé). Le dévouement de l'ingénieur responsable (Mr. J.C. Picoche) a été plus que sollicité pour s'affranchir des aléas de fonctionnement.

4.2.4 Maintenance, vieillissement

Les caractéristiques d'homogénéité précédemment décrites (homogénéité spatiale $\sim 1\,G/cm^3$, stabilité temporelle $\sim 2.5\,10^{-5}$) possédèrent la fâcheuse faculté de ne pas être indépendantes de l'état de vieillissement de l'aimant. En effet, les chiffres donnés n'ont été réellement obtenus qu'avec des bobinages d'aimants neufs. La vitesse de vieillissement n'était pas une chose reproductible, quelques centaines d'heures ont souvent été la limite, au-delà de laquelle, la détérioration de la qualité imposait un arrêt du fonctionnement de l'aimant, celui-ci a donc toujours fait l'objet d'un soin attentif. Cela a signifié, entre autres choses, qu'il n'était pas possible de se contenter d'observer une éventuelle diminution de la résistance électrique de l'aimant comme signe d'altération (on détectait, au mieux, une variation de 1% sur ce genre de bobinage). L'obtention d'une qualité de champ acceptable a donc nécessité de fréquentes interventions des équipes techniques (Mr. P. Rub), elles consistaient en: démontage, remplacement des disques après rénovation, remplacement des kaptons, serrage et mise en place (durée de l'opération un mois et demi au mieux).

On peut esquisser une tentative d'interprétation de l'effet de vieillissement observé, je rappelle qu'aucune variation de la résistance électrique statique n'était détectée alors même que nous observions une détérioration de la qualité du champ. Mes arguments sont basés sur l'observation d'un accroissement du bruit de courant dans l'aimant (à l'aide du dispositif permettant le contrôle de la stabilité du courant déjà évoqué) dans la bande de fréquences 0.1 à 5 Hz. Celui-ci serait la conséquence de la dégradation de la qualité des contacts électriques inter-disques, liée à une oxydation (allant croissante avec le temps) de l'état de surface du cuivre (l'oxydation est nettement visible lors du démontage). Cette détérioration de la qualité des contacts induit des fluctuations des lignes de courant et une dégradation de la carte de champ dynamique (l'accroissement des inhomogénéités de champ observé directement sur les spectres d'anticroisements devenant alors nette). Ce phénomène se produit bien avant une modification de la carte de champ statique (établie par une sonde à effet Hall). Si le fonctionnement n'était pas stoppé il se produisait ensuite, une modification détectable de la résistance statique de l'aimant (généralement liée à des défectuosités sur les isolants) qui elle peut alors être prise en compte par un automatisme d'alerte simple.

4.3 Le laser

L'excitation de la molécule d'acétylène nécessite l'emploi d'un laser accordable dans la gamme de longueur d'onde 220–250 nm, domaine accessible, à peu près exclusivement, par des lasers à colorant pulsés. Ce type d'équipement n'était pas disponible en 1983 au laboratoire qui n'avait pas les moyens financiers d'acquérir un système «clés en main» complet. Il fut donc décidé d'acheter un laser de pompe de type Nd:YAG (Néodym Yttrium Aluminium Garnet) et de construire la partie laser à colorant grâce a deux ATP exceptionnelles provenant du CNRS

(département MPB) et du MEN. Les lasers Nd:YAG commerciaux étaient d'une technologie éprouvée et relativement standard alors que la technologie des lasers à colorant pulsés était beaucoup plus controversée : plusieurs «écoles» subsistaient quant à la meilleur façon d'obtenir une résolution spectrale optimale telle que celle souhaitée. De plus, le prix des dispositifs commerciaux garantissant les spécifications souhaitées semblait assez élevé par rapport à celui que l'on pouvait prévoir en construisant un laser au laboratoire.

4.3.1 Le laser de pompe

Le choix d'un laser fournissant un rayonnement UV s'est porté vers un laser Nd:YAG plutôt que vers un laser à excimer pour deux raisons : le prix et la fiabilité. Ensuite, le choix du constructeur était assez évident (prix et origine) et nous avons opté pour un modèle Quantel 581-30 constitué d'un seul oscillateur à extraction longitudinale, pouvant fonctionner à 10, 20 et 30 Hz, et délivrant des impulsions de 10 ns d'une énergie maximale de l'ordre de 400 mJ à 1.064 μm. De plus, la cavité oscillatrice comportait une optique additionnelle (sous-cavité) dans le but de «lisser» temporellement l'impulsion laser. En effet, le point fort de ce type de cavité déclenchée n'est pas la qualité des modes du faisceau : l'énergie délivrée par le barreau de Nd:YAG est extraite de la cavité de façon non uniforme, au gré des réflexions intra-cavité. Actuellement, on trouve des cavités injectées par diode laser qui, associées à des optiques gaussiennes, fournissent des faisceaux mono-modes.

Le faisceau infra-rouge issu de la cavité oscillatrice était doublé dans un cristal de KDP ; en sortie de ce cristal la conversion n'était pas complète (120 mJ à 532 nm) ce qui permettait le mélange du faisceau doublé (vert) avec l'infra-rouge restant dans un second cristal de KDP. On d'obtenait ainsi 40 mJ d'UV (355 nm) avec des impulsions de 7 à 8 ns de largeur à mi-hauteur.

4.3.2 Le laser à colorant

La réalisation du laser à colorant a donné lieu à un travail portant sur les concepts de base de ce type de laser, pour une part théorique, et pour une autre part expérimentale. Un grande partie de ces travaux a fait l'objet d'une publication (Dupré, 1987a) sur laquelle nous ne reviendrons pas en détail mais dont nous donnerons les grandes lignes. En outre, je mentionnerai que la conception de ce laser a débuté au laboratoire de spectrométrie physique (Université Joseph Fourier) grâce aux conseils de Mrs. J.C. Vial et F. Madéore, qui ont d'ailleurs bien voulu mettre à ma disposition leur faisceau de laser Nd:YAG durant la première phase de mise au point. Le support de l'atelier de mécanique de ce laboratoire (Mr. A. Cividino) a aussi été très appréciable.

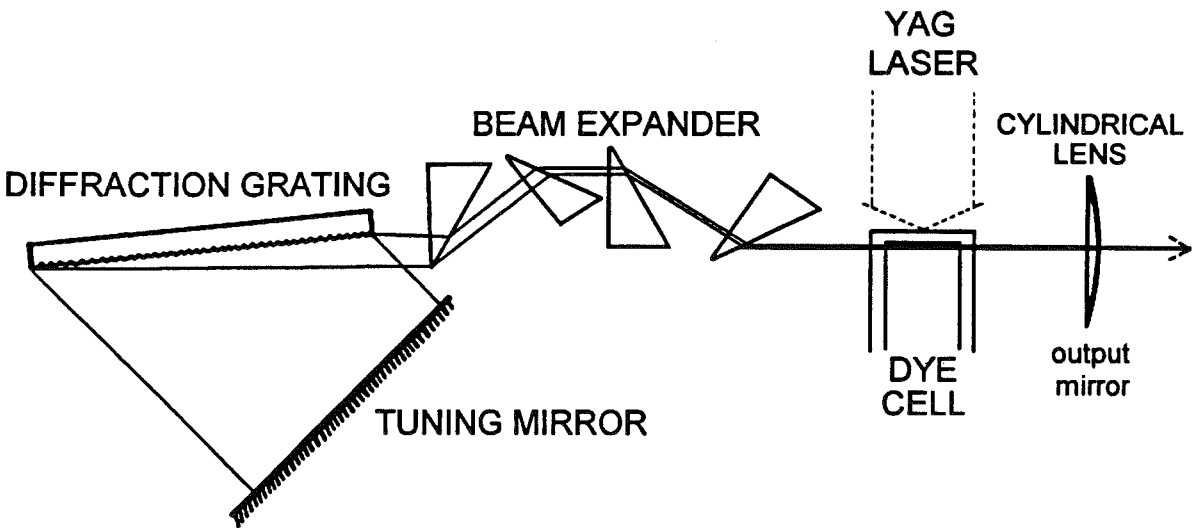
4.3.2.1 Choix de la configuration

Nous nous sommes rapidement orientés vers une solution n'incluant pas d'étalon (Perot-Fabry) intracavité, évitant ainsi des problèmes de balayage en longueur d'onde, et confiant dans le fait que nous pourrions obtenir une résolution suffisante ~ 4 GHz (FWHM) par le seul emploi d'un réseau de diffraction. D'autre part, nous avons fait le choix de produire un faisceau bleu (440–500 nm), à partir du faisceau UV du laser Nd:YAG, puis ensuite de le doubler. Cette solution n'était pas celle préconisée par le constructeur Quantel qui lui préférait un mélange de fréquence entre le faisceau Infra-rouge du laser à Nd:YAG et le faisceau doublé, issu d'un laser à colorant (Rhodamine) pompé par le faisceau vert du Nd:YAG. Cette dernière configuration est sensée fournir plus d'énergie que celle développée ici ; ceci étant, en fait, surtout vrai avec l'ancienne génération de cristaux doubleurs de fréquence bleu-UV. En revanche la solution adoptée dans ce travail possède l'immense avantage d'être plus simple puisqu'elle ne nécessite pas de renvoyer un faisceau UV vers le laser de pompe ce qui aurait lié deux lasers et deux faisceaux de caractéristiques notablement différentes dans leur géométrie. Cette configuration aurait aussi généré un problème lié au décalage temporel entre les impulsions des deux faisceaux puisque les retards employés dans les étages amplificateurs du laser à colorant produisaient un écart de temps entre les impulsions devant être mélangées. Enfin, les qualités finales du faisceau UV (résolution, divergence) auraient été dégradées par les moindres qualités du laser à Nd:YAG.

4.3.2.2 L'oscillateur

Dans la référence déjà citée (Dupré, 1987a) nous avons comparé différents types de systèmes dispersifs constitués de 2 ou 3 réseaux, réels ou virtuels. Il y est montré théoriquement que la meilleure résolution, au moindre coût est obtenue par l'emploi d'un seul réseau et d'un miroir en regard (voir figure 4.2) sachant que le prix d'un miroir est négligeable devant celui du réseau. On peut aussi montrer qu'il est possible d'améliorer la résolution ($\Delta\lambda/\lambda$), proportionnellement à l'inverse de la longueur du réseau, en utilisant le miroir de façon à ce qu'il produise un réseau de diffraction virtuel, en contre partie on obtient, bien évidemment, un accroissement des pertes par diffraction. Pour réduire ces pertes on peut jouer sur deux paramètres : le premier étant d'utiliser un réseau ne possédant qu'un seul ordre de diffraction (par exemple un réseau 3600 tr/mm pour le domaine du bleu), le second étant de diminuer l'angle d'incidence sur le réseau. En effet, le pouvoir dispersif est beaucoup plus élevé lorsque l'on «attaque» le réseau à grande incidence (au voisinage de 90°) ; cependant, dans de telles conditions, la quantité de lumière diffractée dans les différents ordres (lorsqu'il y en a plusieurs) devient très faible. On a observé une efficacité de diffraction ne dépassant pas 2% pour un angle d'incidence de 89.5° alors qu'elle atteint 20% à 86°. Cependant, réduire l'angle d'incidence signifie diminuer la longueur utile du réseau (avec une dimension de faisceau constante) ; pour compenser cet effet, il devient nécessaire d'accroître la taille du faisceau incident provenant de la superfluorescence du milieu amplificateur : nous avons choisi d'utiliser un réseau de 102 mm de long (en provenance de la société Jobin et Yvon ref. 52411270). La dimension de la tâche de superfluorescence du colorant

est normalement fixée par la taille du «waist» du faisceau de pompe à l'intérieur de la cuvette de colorant (dans la cas d'un pompage transversal) soit quelques centaines de microns. Pour augmenter les dimensions du faisceau incident sur le réseau on aura donc tout intérêt à placer un dispositif expanseur de faisceau entre la cuvette de colorant et le dispositif de diffraction. Un «train» de primes est bien adapté dans la mesure où il permet l'expansion dans une seule direction d'espace (perpendiculairement aux traits du réseau).



L'incidence du faisceau sur le réseau holographique est de l'ordre de 87° (ajustable). Le miroir permet l'accord en longueur d'onde grâce à un bras entrainé par un moteur pas à pas commandé électroniquement. L'expanseur de faisceau à 4 prismes fournit une expansion de l'ordre de 20. L'angle d'incidence sur les prismes est quasi brewstérien pour les faces d'entrée et quasi normal pour les faces de sortie qui sont traitées anti-reflet. La face plane d'une lentille cylindrique (f = 80 mm) sert de miroir de sortie (l'autre face possédant un traitement anti-reflet) et permet de disposer d'un faisceau relativement cylindrique et optiquement adapté à l'étage suivant (pré-amplificateur).

FIG. 4.2 - SCHÉMA DE LA CAVITÉ OSCILLATRICE DU LASER À COLORANT EN CONFIGURATION DE DOUBLE PASSAGE (2 DIFFRACTIONS SUR LE RÉSEAU)

Dans la publication (Dupré, 1987a), le comportement d'un expanseur de faisceau constitué de quatre prismes, compensés en longueur d'onde (d'origine Quantel) et possédant un gain de l'ordre de 20 est présenté; ce qui permet de satisfaire les conditions d'éclairement du réseau précédemment évoquées. La dispersion due au train de prismes est bien entendue négligée devant celle due au dispositif à réseau. On trouvera aussi dans cette publication une discussion portant sur la position théorique optimale du système dispersif par rapport au «waist» (étranglement) du faisceau du laser à colorant, condition que nous avons tenté de respecter dans la mesure du possible.

La cavité oscillatrice était «refermée» par la réflexion sur la face plane d'un lentille cylindrique (focale 80 mm), celle-ci permet d'obtenir une forme de faisceau approximativement cylindrique et de dimension adaptée à l'étage pré-amplificateur.

Bien évidemment, l'introduction de l'expanseur à primes induit une forte polarisation du faisceau laser dont nous avons eu à tenir compte par la suite.

Les caractéristiques physiques du faisceau laser issu de l'oscillateur sont données, toujours dans la même publication (Dupré, 1987a). La résolution moyenne obtenue ($\sim 1.3 \pm 0.2$ GHz HWHM) mesurée sur le spectre du Tellure est inférieure à celle théoriquement attendue. Ce résultat n'est pas du tout particulier au montage proposé ici : cet accroissement de résolution est attribuée à la possibilité qu'ont les photons d'effectuer plus d'un seul aller-retour dans la cavité durant le temps ($\sim$ 7 ns) où l'inversion de population dans le milieu amplificateur est active. De plus, nous avons observé un comportement quasi monomode pour des impulsions lorsqu'elles sont prises isolément.

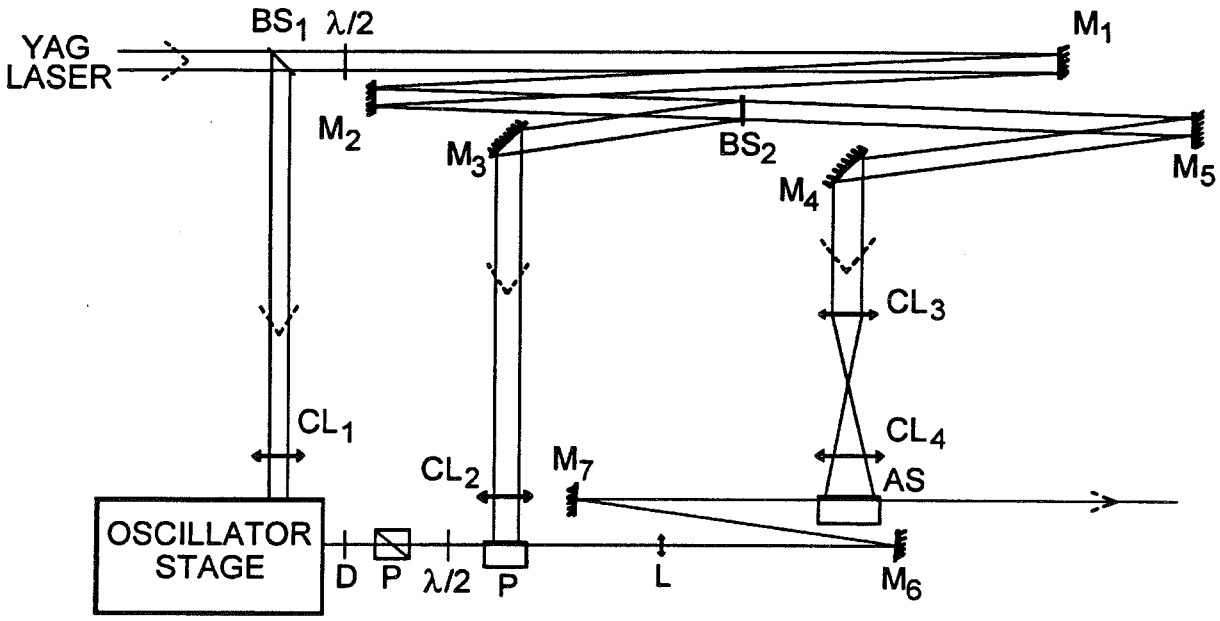
L'accordabilité en longueur d'onde du laser était obtenue en effectuant une rotation du miroir placé en regard du réseau. Cette rotation était elle obtenue par un bras de levier exercé par une table de translation pilotée par un moteur pas à pas d'une précision de 0.1 μm (de fabrication Microcontrôle), la longueur du bras de levier (non sinus) était adapté à la résolution souhaitée ($\sim$ 140 MHz par pas). Le moteur pas à pas était lui commandé par une électronique provenant du même constructeur ayant subi une légère modification.

Le milieu amplificateur (Coumarine dissoute dans du méthanol) était pompé par une faible partie du faisceau issu du laser à Nd:YAG ($\sim$ 1.5%) procurant un rendement de l'ordre de 1%, ce qui est parfaitement raisonnable pour ce type de cavité. La cuvette du colorant était montée sur un nez articulé possédant les degrés de liberté requis (et découplés entre eux), conçu par les Services Techniques Centraux du CNRS (polygone).

4.3.2.3 La chaîne amplificatrice

Les impulsions laser issues de la cavité oscillatrice étaient amplifiées par deux étages amplificateurs (un étage pré-amplificateur de gain $\sim$ 40 et un étage amplificateur de gain $\sim$ 20) : il n'y avait là rien de très original. La disposition des différents miroirs de distribution du faisceau de pompe permet de minimiser l'amplification de superradiance grâce à la confection d'une ligne à retard (voir figure 4.3). La répartition énergétique du faisceau de pompe initial sur les différents étages était due à différents séparateurs de faisceau (4% pour l'étage pré-amplificateur). D'autre part, toutes les cuves à colorant étaient inclinées afin de minimiser les réflexions parasites (orientation proche de l'incidence de Brewster).

Un diaphragme, un polariseur et une lame $\lambda/2$ isolaient partiellement la cavité oscillatrice de l'étage pré-amplificateur (rendement $\sim$ 12%) toujours dans le but de minimiser l'injection de photons provenant de l'étage pré-amplificateur dans l'étage oscillateur.



Pour la description de l'étage oscillateur («osillator stage») on pourra se reporter à la figure 4.2. La ligne de distribution du faisceau de pompe permet l'ajustement des différents retards et la répartition de l'énergie entre chaque étage: 1.5% pour l'étage oscillateur, 4% pour l'étage pré-amplificateur. Trois lentilles cylindriques (CL, f = 50 mm) permettent la focalisation horizontale du faisceau de pompe dans les différents étages, une autre permet son expansion verticale dans le dernier étage. Un isolement partiel entre l'étage oscillateur et l'étage pré-amplificateur est obtenu par l'emploi d'un diaphragme (D), d'un polariseur (P) et d'une lame $\lambda/2$. Une refocalisation du faisceau est ensuite effectuée à l'intérieur de l'étage amplificateur. Toutes les cuves à colorant sont orientées de sorte que soient minimisées, au moins partiellement, les réflexions sur les faces d'entrée et de sortie.

FIG. 4.3 - SCHÉMA DU LASER À COLORANT

Le faisceau bleu, issu de l'étage pré-amplificateur, était, ensuite, focalisé (collimaté) avant d'atteindre l'étage amplificateur constitué d'une cuvette en quartz de 2 mm d'épaisseur et de 20 mm de longueur (d'origine Lambda Physics). C'était sur ce dernier étage qu'était envoyée 95% de l'énergie du laser à YAG et des précautions spécifiques devaient être prises pour l' «encaissement» de cette énergie, notamment lors des réglages.

Les concentrations de colorant dans les différents étages ont été spécifiquement adaptées, elles résultèrent d'un compromis visant à minimiser la superradiance et tout en maintenant le rendement. Le rendement global de la chaîne qui était de l'ordre de 10%, il a été jugé satisfaisant bien qu'il pouvait être accru au détriment de la qualité du faisceau. La circulation des colorants était assurée par des pompes de marque «Micropump». C'était bien évidemment dans l'étage amplificateur que le vieillissement du colorant était le plus critique : après une vingtaine d'heures de fonctionnement le rendement était, en effet, divisé par un facteur 2. Nous avons utilisé

plusieurs types de coumarines d'origine «Radiant Dye Chemie» selon les domaines de longueur d'onde que l'on souhaitait atteindre: C440, LD466, C102 et C47.

Chacun des éléments optiques de la chaîne amplificatrice était ajustable mécaniquement grâce à des dispositifs souvent construits à l'atelier de mécanique du laboratoire.

4.3.2.4 Caractéristiques globales

En sortie du dernier étage amplificateur nous disposions d'une énergie par impulsion de l'ordre de 3.5 mJ pour des impulsions d'une durée de 5 à 6 ns. La divergence du faisceau était de l'ordre de 0.4 à 0.5 mrad alors que sa dimension spatiale est de l'ordre du millimètre de diamètre. Ces valeurs étaient tout à fait satisfaisantes et permettaient de «transporter» le faisceau sur une grande distance sans quasiment employer d'optique de collimation. La valeur de la divergence était cependant assez dépendante du réglage de l'étage amplificateur. Le plus gros problème de cette chaîne résidait en fait dans la stabilité tir à tir qui, elle, dépendait de la stabilité des impulsions du laser à Nd:YAG (qui n'était pas très bonne) mais aussi de la répartition temporelle de l'énergie dans ces impulsions. Globalement, les fluctuations d'énergie d'une impulsion à l'autre pouvait atteindre 10%.

4.3.2.5 Le doublage de fréquence

Le doublage de l'énergie du faisceau bleu a été obtenu, au début par un cristal de Pentaborate de Potassium tétrahydraté (KB_5O_8) en provenance de la société Cleveland et enfermé dans une cellule sans liquide d'indice (Dewey, 1976). Pour préserver la faible divergence du faisceau nous n'avons pas employer d'optique de focalisation et le rendement après doublage était de l'ordre de 2% (dimensions du cristal: 12x12x25). Par la suite ce cristal a été remplacé par un cristal de Beta Borate de Baryum (β-BaB_2O_4 ou BBO) provenant (non sans mal) du Fujian Institute (Fuzhou, Chine) de dimensions 5x5x7 (angle de coupe 51°) qui a donné un bien meilleur rendement, de l'ordre de 10% (Chuangtian *et al.*, 1985).

L'accord de phase des cristaux était obtenu grâce à un réglage angulaire dû à un montage (θ, φ) conçu aux Services Techniques Centraux du polygone (CNRS).

La composante ultra-violette du faisceau était isolée à l'aide de deux prismes de quartz positionnés tête bêche. Le faisceau, une fois doublé, gardait son assez bonne cylindricité ainsi que sa faible divergence. Une photodiode (intégratrice) collectait une réflexion du signal UV, ce qui permettait le contrôle visuel à l'oscilloscope.

4.3.2.6 Etalonnage

Pour déterminer la longueur d'onde d'émission laser nous avons utilisé un moyen assez élémentaire: la comparaison avec le spectre d'absorption du Tellure ($^{130}Te_2$). En effet, dans

le domaine de longueur d'onde où nous travaillions (440–500 nm) les spectres d'absorption par transformée de Fourier du Tellure étaient publiés (Luc and Cariou, 1980) avec leur étalonnage. Pour obtenir les spectres il était nécessaire de disposer de la molécule de Tellure sous la forme d'une vapeur, ce qui nous a conduit à construire un four à chauffage différentiel (évitant la condensation sur les fenêtres) sur la base de plans aimablement fournis par A. Topouzkhanian du laboratoire de Physique Ionique et Moléculaire (Lyon). La cellule a, elle, été réalisée au laboratoire Aimé Cotton (Orsay). Nous avons tenté d'assurer au mieux l'isolation thermique du four afin d'atteindre des températures de l'ordre de 1100 K. Celui-ci disposait de deux éléments chauffants stabilisés en température par une boucle d'asservissement commerciale (de type PID) commandant les thyristors sous 30 à 40 V alternatifs.

On trouvera dans la référence (Dupré, 1987b) un exemple des spectres obtenus. Ils ont été enregistrés en utilisant une photodiode (précédée de filtres colorés) à laquelle un «Box car» était associé.

Le «hasard» a voulu que, durant la phase de mise au point de ce four, soit découvert un effet laser propre à la molécule de Tellure. Ce phénomène est rapporté dans la référence (Dupré, 1987b). Je ne m'étendrai pas ici sur ces observations qui n'ont fait l'objet de ma part que d'un travail partiel. Cependant des travaux plus approfondis ont été entrepris postérieurement (Boursey *et al.*, 1988; Mezziane *et al.*, 1991). En résumé, au-delà d'une certaine température, un effet de superfluorescence directif (effet laser) apparaît alors qu'aucune cavité n'a été intentionnellement constituée: la simple face d'une fenêtre de quartz non traitée suffit pour donner naissance au phénomène qui devient d'autant plus intense que l'on chauffe plus, une saturation se produisant aux environs de 980 K (lorsque l'absorption devient trop importante). On a observé que les états excités donnant naissance au phénomène laser sont très nombreux (jusqu'à un sur deux) et on les retrouve sur une grande partie du spectre. L'émission était généralement constituée de plusieurs raies (parfois près d'une dizaine) comprises entre 495 et 629 nm typiquement. De nombreuses transitions d'absorption présentaient des similitudes dans leur spectre d'émission superfluorescent alors que ces similitudes étaient quasi indiscernables sur le spectre d'absorption (Dupré, 1987b).

4.4 Les cellules d'acétylène

Le faisceau laser UV était envoyé à l'intérieur de l'aimant (diamètre disponible $\sim$ 82 mm) pour y exciter les molécules d'acétylène. Avant d'y parvenir il traversait une cellule dite «cellule de référence» située à proximité du laser lui-même et permettant d'obtenir des spectres hors champ magnétique de façon beaucoup plus aisée qu'à l'intérieur de l'aimant. En effet, la nécessité de placer un tube photomultiplicateur largement à l'écart du champ magnétique de fuite de l'aimant (à 2 mètres environ) conduit à un faible rendement de détection, il était d'un facteur $\sim$ 50 fois inférieur à celui obtenu dans la cellule de référence. L'effet du champ magnétique de fuite de l'aimant a été minimisé, d'une part en éloignant le tube photomultiplicateur du centre

de l'aimant, et, d'autre part, en entourant celui-ci de plusieurs couches de mumétal. Le résultat global obtenu était assez satisfaisant puisque le gain du photomultiplicateur n'était alors réduit que de 30 à 40% à 8 tesla par rapport à sa valeur en l'absence de champ.

Le faisceau UV était amené jusqu'à l'aimant en parcourant une distance de l'ordre de 6 mètres (changement d'un étage de bâtiment) à l'aide de 5 prismes de quartz (suprasil). Une légère focalisation (f = 2 m) était nécessaire pour donner une dimension correcte au faisceau au centre de l'aimant. Le faisceau était polarisé verticalement et pénétrait longitudinalement dans la cellule constituée à l'intérieur de l'aimant, ceci limitait les polarisations d'excitation aux composantes σ_+ et σ_-. Le faisceau traversait une série de diaphragmes placés à l'entrée et à la sortie de la cellule afin de minimiser la lumière diffusée sur les fenêtres qui étaient bien évidemment en quartz (comme toute l'optique du montage placée sur le faisceau ultra-violet).

La collection de la lumière de fluorescence était effectuée perpendiculairement à l'axe du faisceau laser (détection π), elle était obtenue en logeant dans le peu de place disponible un système optique, calculé au plus juste, constitué de deux lentilles et d'un miroir. Le dispositif permettait la collection de la lumière de fluorescence qui était ensuite introduite dans une canne de silice (constituée de deux segments de 90 cm de longueur chacun : fabrication Schott). L'optique de collection était orientable depuis l'extérieur de l'aimant : le critère d'optimisation étant la maximalisation du rapport entre la lumière du fluorescence et la lumière diffusée.

Des filtres colorés de type UG5 ou WG280 (Schott) étaient utilisés selon la longueur d'onde d'excitation afin de rejeter le maximum de lumière diffusée, ils étaient placés devant chacun des tubes photomultiplicateurs. Les fenêtres des deux cellules étaient constituées de silice que nous avons choisie parmi les plus pures ; d'ailleurs, nous avons observé qu'il se formait, très rapidement, un dépôt sur les faces internes localisées sur le lieu de traversée du faisceau laser. Ce dépôt (contiendrait-il des molécules de C_n ?) faisait évidemment croître le signal de lumière diffusée et se trouvait donc gênant ; en conséquence, après quelques heures de fonctionnement, il nécessitait, soit de déplacer les fenêtres (d'abord sans les démonter, puis ensuite en les démontant), soit de les nettoyer. Le résiduel de ce dépôt est cependant résistant aux solvants traditionnels (diamant?) et nécessite de temps à autre le remplacement des fenêtres.

Cette idée qu'une croissance de diamant puisse se produire sur les fenêtres est corrélée aux travaux récents portant sur la réalisation de films de diamant (polycristallin) sur des substrat comme le silicium (application en micro-électronique) à l'aide de torches composées de mélange d'hydrocarbures (voir fin du paragraphe 1.2).

Les deux cellules d'acétylène étaient reliées (mais aussi isolables) à un groupe de pompage permettant d'établir un vide secondaire. Nous avons veillé à ce qu'une bonne tenue au vide statique soit obtenue. Les molécules d'acétylène étaient issues d'un container commercial (Prodair) où elles étaient dissoutes dans de l'acétone (pureté de 99.5%). Nous avons utilisé l'acétylène sans autre forme de purification supplémentaire (contrairement à ce que font certaines équipes). La pression à l'intérieur des cellules était contrôlée par des jauges de type «Pirani» étalonnées périodiquement.

4.5 Contrôle, commande, acquisition

4.5.1 Principe de fonctionnement

Le pilotage de l'ensemble du dispositif expérimental a été confié à un micro-ordinateur de type IBM-PC. Le progiciel «MANIP», ayant la charge de gérer les différentes entrée-sorties, est, en grande partie, dû à Maurice Lombardi, il est constitué de quelques 7000 à 8000 lignes de code de «Turbo Pascal». Ce programme permettait (cette liste n'est exhaustive) :

- la commande du champ magnétique par l'intermédiaire d'un convertisseur numérique-analogique 16 bits dont la tension sert à la commande des alimentations de puissance (1 V pour 1000 A). Nous avons veillé à utiliser autour du convertisseur des composants présentant une bonne stabilité thermique et exempts de résiduel secteur afin de disposer d'une bonne reproductibilité du champ magnétique (1 bit $\sim$ 0.12 mtesla),
- les commandes de courant dans les bobines d'homogénéisation par l'intermédiaire d'un autre convertisseur numérique analogique (12 bits) et d'un source de courant,
- l'acquisition simultanée des spectres du fluorescence sur les deux tubes photomultiplicateurs, soit par l'intermédiaire de deux «Box-car», d'un ratiomètre et d'un convertisseur analogique numérique, soit par celui d'un analyseur de signaux transitoires,
- l'«interfaçage» avec un synthétiseur de fréquence (Adret) qui, associé à une sonde à résonance magnétique de protons, faite maison, (Derouard *et al.*, 1980) et à une détection synchrone permettait, soit d'enregistrer des marqueurs pour des valeurs de champ déterminées à l'avance, soit, en asservissant le champ magnétique sur le signal de résonance, de contrôler totalement celui-ci sur des plages de champ réduites,
- la visualisation en mode graphique des enregistrements obtenus avec une certaine convivialité et la mise sous forme de fichiers les données qui ont pu ensuite être exploités par d'autres machines (après quelques manipulations éventuellement).

4.5.2 La synchronisation du laser

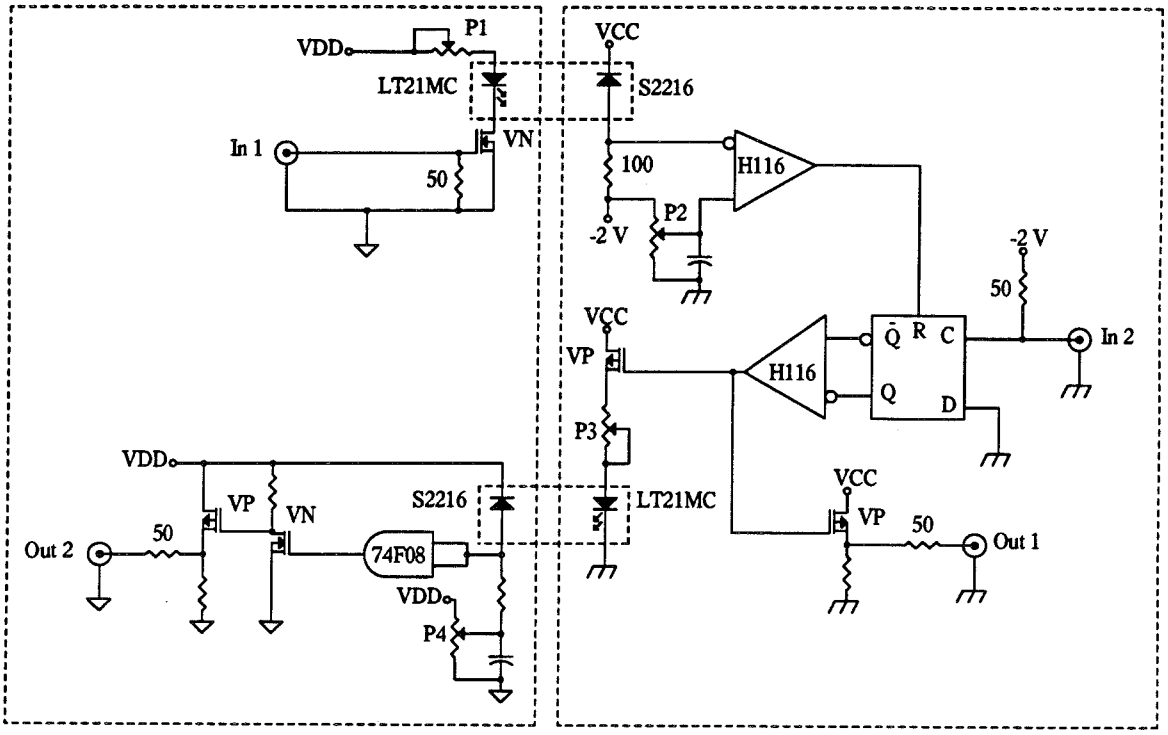
En vue de l'analyse temporelle du signal de fluorescence nous avions choisi d'utiliser un analyseur de transitoires (LeCroy TR 8818) permettant un échantillonnage sur 8 bits jusqu'à une période de 10 ns (en fait 6.5 bits pour une fréquence de 50 MHz). La tête d'échantillonnage était connectée à un module constitué de mémoires rapides (MM 8103) par un bus de type CAMAC. L'«interface» de la tête et des mémoires vers le «PC» était réalisé par un module (GA 210) au standard CAMAC conçu au laboratoire de l'accélérateur linéaire (Orsay) sur la base d'un processeur Motorola 6802 et mis au point par Mr. J.Aventurier au laboratoire de Spectrométrie Physique. Ce module gérait le protocole de configuration de la tête et des mémoires (lesquelles

permettent d'ailleurs un post-déclenchement) sur une liaison série alors que le transfert des données (sur 16 bits) pouvait être effectué sur une liaison parallèle à beaucoup plus haut débit.

La tête d'échantillonnage possédait sa propre horloge interne de synchronisation qui n'avait donc aucune relation de phase avec celle du laser (déclenché par sa propre horloge). Un fonctionnement, dans lequel la séquence de digitalisation aurait été aléatoire (dans la fourchette de 10 ns) par rapport au signal de décroissance à digitaliser (fixé par le laser) n'aurait pas permis de superposer des impulsions de signaux présentant une allure sinusoïdale de fréquences voisines de 50 MHz sans que l'on brouilla leur phase : ceci aurait abouti à une atténuation des hautes fréquences. Pour pallier cet inconvénient il était primordial de synchroniser l'impulsion laser et l'horloge de digitalisation ; comme il n'était pas envisageable de toucher à l'horloge interne de la tête de digitalisation (la plus rapide), c'était elle qui devait synchroniser le laser. Il n'était pas envisageable de reconstruire toute la chaîne interne de synchronisation du laser (mise en charge des condensateurs, déclenchement de la décharge sur les lampes flashes, déclenchement de la cellule de Pockels, etc...) nous avons donc décidé d'interrompre cette chaîne avant le déclenchement de la cellule de Pockels. Le signal électrique de déclenchement de la cellule, ainsi dérouté, était synchronisé sur l'horloge interne de la tête d'échantillonnage avant d'être «rerouté» sur l'électronique de commande de la cellule de Pockels (transistors à effet d'avalanche). Nous avons estimé qu'un «jitter» de 10 ns (fluctuation temporelle entre l'instant où le déclenchement devait initialement avoir lieu et l'instant où il avait effectivement lieu) sur le déclenchement de la cellule de Pockels ne devait pas affecter le fonctionnement de la cavité laser (ce retard étant pratiquement négligeable devant le temps d'éclairement du barreau de Nd:Yag).

Cet ordonnancement du déclenchement supposait, bien sûr, que l'ouverture de la cellule de Pockels ne soit soumise qu'à un «jitter» négligeable après qu'elle ait reçu l'ordre d'ouverture. Ce «jitter» pouvait avoir deux origines différentes résidant, soit dans l'électronique de synchronisation du laser sur la tête de digitalisation (c'est pourquoi nous avons choisi une électronique rapide pour le minimiser), soit dans l'électronique de déclenchement de la cellule de Pockels elle-même (le constructeur donne un temps de «jitter» inférieur à 5 ns). En pratique, la valeur était suffisamment faible pour que nous ne soyons pas gênés.

Pour parvenir à cette synchronisation, il fallait relier, sur plusieurs mètres, un laser réputé générateur de parasites électriques à cause des commutations de hautes tensions, et une électronique faible niveau (logique ECL) et faible bruit de la tête de digitalisation. Autant dire, vouloir faire cohabiter une chèvre et un loup. Pour résoudre ce dilemme la seule solution a été de passer à travers un isolement galvanique (optique). Après de nombreuses approches infructueuses, j'ai finalement abouti, avec l'aide du service électronique de Mr. A. Plante, à la réalisation d'une carte d'«interface» au standard CAMAC (voir figure 4.4) qui assurait, dans un premier temps la transformation du signal d'entrée (issue de l'électronique de commande du laser) en un signal optique et sa transformation en un signal électrique, puis, dans un second temps, la synchronisation de la tête de digitalisation et, enfin, dans un troisième temps, la remise en forme de ce signal à travers un nouveau découplage électrique. Bien évidemment, les connections de masse entre les deux parties de circuits ont été bannies, ces deux parties électriques possédant leur



Le dispositif permet le découplage galvanique.

On a utilisé une logique HECL à $\sim$ 1 ns de temps de commutation pour la partie située du côté de la tête de digitalisation et de la logique TTL rapide pour la partie située du côté du laser. Les diodes laser (LT21MS) d'origine Sharp (780 nm, 10 mW, «high speed») possède un courant de polarisation ajusté par les potentiomètres P_1 et P_3. Les photodiodes (S2216) ont été acquises auprès de la société Hamamatsu (temps de montée : 1 ns). Les transitors rapides (VP) sont de type VMOS-FET.

FIG. 4.4 - SCHÉMA DU DISPOSITIF DE SYNCHRONISATION ENTRE L'ÉLECTRONIQUE DE COMMANDE DU LASER À ND:YAG ET LA TÊTE DE DIGITALISATION

alimentation propre. La première et la dernière des fonctions de la chaîne de synchronisation étaient réalisées grâce à l'emploi d'une diode laser rapide ($\sim$ 1 ns) dont la collecte du faisceau émis était acquise par une photodiode rapide. La fonction de synchronisation proprement dite a été, elle, réalisée par une bascule de type D en logique HECL. Finalement le signal, ainsi confectionné, était réintroduit dans la chaîne de déclenchement de l'électronique de commande de la cellule de Pockels. L'électronique de la tête de digitalisation se trouvait, dans ces conditions, assez bien isolée électriquement.

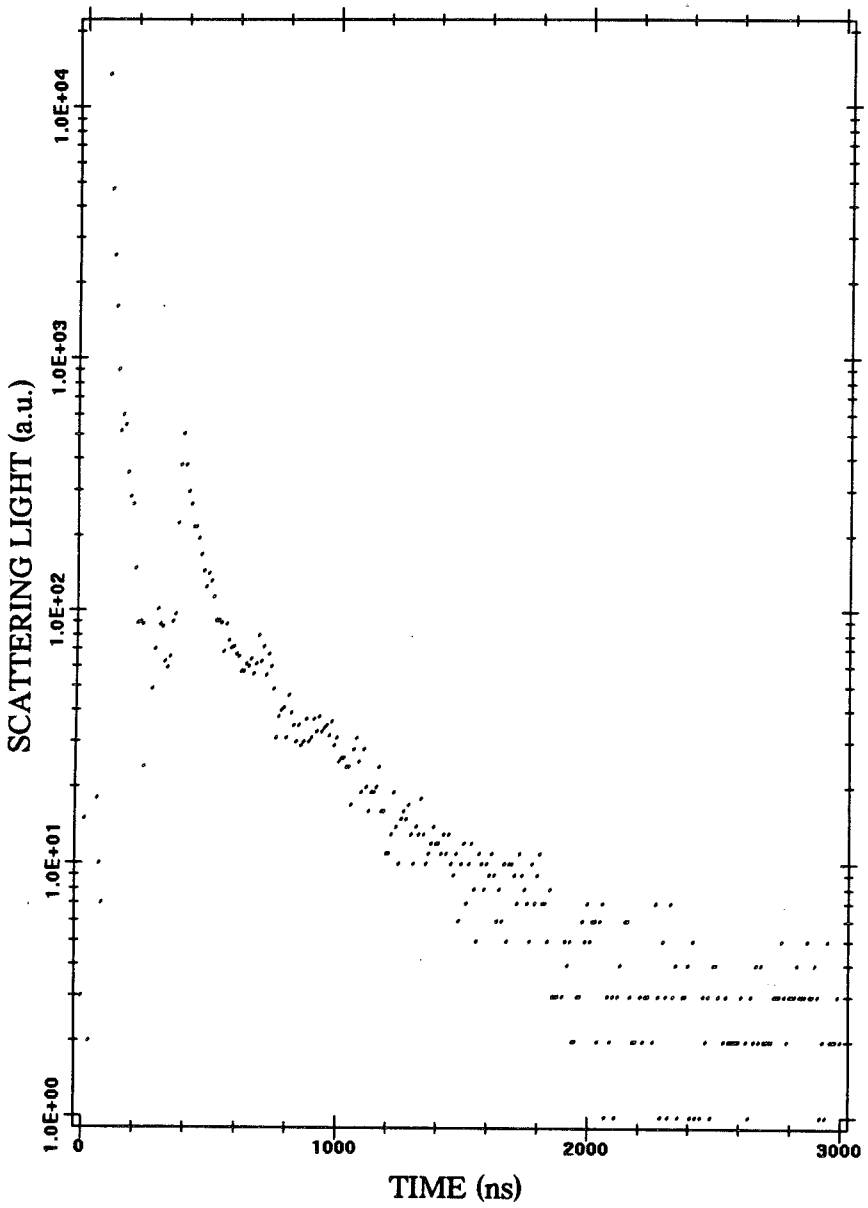
4.5.3 Les tubes Photomultiplicateurs

Le fonctionnement, bon ou mauvais, d'un tube photomultiplicateur n'est pas sans conséquence sur les signaux qu'il délivre, c'est pourquoi je consacre un paragraphe à présenter quelques déboires survenus avec l'un de ces instruments.

Disposant d'un analyseur de transitoires d'une résolution de 10 ns il était convenable de choisir un photomultiplicateur assez rapide afin d'adapter entre elles les bandes passantes. Ce photomultiplicateur devait fonctionner dans le domaine spectral d'émission de l'acétylène qui s'étend assez loin vers l'ultra-violet (Stephenson *et al.*, 1984 ; Abramson *et al.*, 1985). Son adaptation sur une charge 50 Ω nécessitait qu'il possède un gain suffisant pour pouvoir attaquer directement l'analyseur de transitoires (soit de délivrer une tension 500 mV pour obtenir la pleine résolution) sans employer d'amplificateur intermédiaire qui aurait alors nécessairement dû disposer d'une large bande passante. Dans ces conditions, le choix s'était porté vers le modèle R 2059 de chez Hamamatsu (gain : 2 10^7, temps de réponse : 1.3 ns, bande spectrale : 160 à 650 nm).[1]

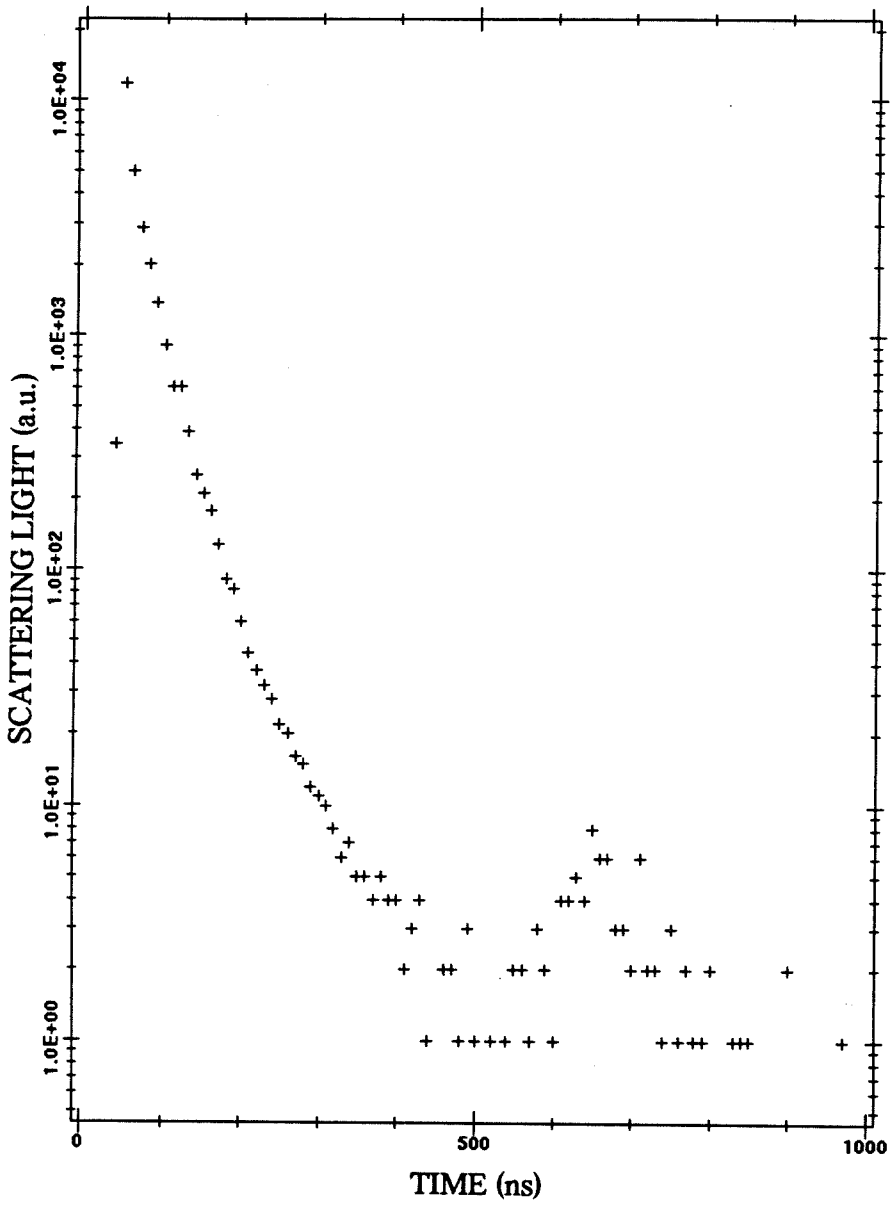
Le fonctionnement de ce tube n'a pas posé de problème spécifique tant que nous n'avons pas cherché à résoudre temporellement la lumière de fluorescence (voir paragraphe 4.5.4). Ceci a bien changé lorsqu'il a fallu analyser des décroissances de fluorescence. On trouve sur la figure 4.5 le comportement de ce photomultiplicateur lorsqu'il était soumis à la lumière diffusée due à une impulsion laser de $\sim$ 6 ns de durée. On observe très nettement, sur la figure 4.5 un second pic situé 290 à 300 ns après le pic principal et d'amplitude égale à 5 à 10% celle du pic principal. Bien entendu, ce type de comportement est catastrophique dans nos conditions d'application surtout lorsque l'amplitude du signal de fluorescence (durée de vie de l'ordre de 250 ns) n'est que de quelques pour-cents comparée à celle du pic de lumière diffusée. La tentative d'explication que nous formulerons stipule l'existence d'un courant ionique apparaissant à l'intérieur du tube suite à l'interaction des photo-électrons avec le gaz résiduel. Cette hypothèse a été proposée au constructeur qui a semblé en convenir puisqu'il a proposé d'utiliser un autre tube (ref. R 4004) de conception identique au précédent, mais possédant une fenêtre, toujours en quartz, mais théoriquement moins poreuse à l'hélium, et donc de domaine spectral moins étendu (185–650 nm). Sur ce nouveau tube le comportement pathologique ne s'est pas manifesté jusqu'à présent (voir figure 4.6). Nous avons retenu comme leçon de ce déboire qu'il est important de placer un tube photomultiplicateur UV à l'abri d'une source d'hélium, gaz abondamment utilisé avec un détecteur de fuite comme ce fut parfois le cas sur notre montage.

[1] Le premier tube livré a dû être retourné chez le fournisseur car il possédait un courant d'obscurité anormalement élevé.



Le tube photomultiplicateur R2059 (Hamamatsu) est ici soumis à une impulsion laser de 6 ns de largeur à 237 nm (lumière diffusée par les fenêtres). 1024 impulsions sont accumulées sur une tête de digitalisation (LeCroy) avec une période d'échantillonnage de 10 ns. On observe qu'un second pic (artefact) dont l'amplitude est 5% à 10% celle du pic primaire et apparaît 290 à 300 ns après celui-ci, il est, sans doute dû à un courant interne d'ions hélium. Il est probable que la porosité des fenêtres de quartz soit suffisante pour permettre une telle diffusion depuis l'extérieur.

FIG. 4.5 - RÉPONSE IMPULSIONNELLE D'UN TUBE PHOTOMULTIPLICATEUR DÉFECTUEUX



Une impulsion laser de 6 ns de largeur à 237 nm traverse une cellule d'acétylène vide (longueur d'onde correspond à l'énergie d'excitation de la transition $3_1^0\ K_1^0\ N_1^0$. 4096 impulsions sont accumulées sur la tête de digitalisation Lecroy (période d'échantillonage : 10 ns) précédée d'un photomultiplicateur R4004 (Hamamatsu).
On remarque, qu'après le premier pic de lumière diffusée, subsiste un léger artefact dont l'amplitude est 1000 plus faible et retardé de 600 ns environ.
Cette figure doit être comparée à la figure 4.5.

FIG. 4.6 - RÉPONSE IMPULSIONNELLE D'UN TUBE PHOTOMULTIPLICATEUR EN BON ÉTAT

4.5.4 Acquisition des signaux

Le dispositif d'acquisition des données a été conçu pour pouvoir fonctionner principalement selon deux modes différents correspondant aux deux types de résultats qui seront présentés dans les chapitres suivants: un mode «spectre d'anticroisements» et un mode «fluorescence résolue temporellement».

4.5.4.1 Acquisition des spectres d'anticroisements

Dans ce mode fonctionnement il était important de minimiser le bruit d'amplitude d'une impulsion à l'autre, or, nous avons vu que les fluctuations de l'énergie des impulsions pouvaient atteindre 10%. Pour réduire ces fluctuations nous avons utilisé le signal issu de la cellule de référence (dont le tube photomultiplicateur (EMI 5958) ne possède pas des caractéristiques de bande passante aussi élevées que celui placé en détection sur la cellule de l'aimant), comme signal de normalisation. Au début de ces travaux, les deux signaux étaient acquis sur deux «box car» (Princeton Applied Research 166) dont nous effectuions le rapport avant que celui-ci ne soit converti, puis enregistré. Par la suite, l'analyseur de transitoires a été utilisé, mais celui-ci ne disposant que d'une seule tête de digitalisation, en conséquence, nous avons choisi de retarder le signal issu de la cellule de référence d'environ $1\,\mu$s à l'aide d'une ligne à retard (200 mètres de câble coaxial 50 Ω à faibles pertes) et de réaliser sa sommation avec le signal issu du tube photomultiplicateur de l'aimant à l'aide d'un «Té» adapté. Le nouveau signal ainsi obtenu contenait les deux signaux utiles séparés temporellement.

Nous avons utilisé un laser fonctionnant avec une fréquence de répétition de 20 Hz, la résolution du convertisseur numérique-analogique de commande de champ magnétique permettait 65536 pas, en accroissant donc, d'une unité le pas de champ magnétique à chaque tir laser, un spectre d'anticroisements sur la plage 0–8 tesla était obtenu en une heure environ. Cela nécessitait, le transfert du signal de fluorescence digitalisé dans la mémoire du «PC» à chaque tir, puis, la sommation des valeurs d'amplitude sur les canaux correspondants à chacune des décroissances (140 canaux sur l'une et 70 sur l'autre), et, enfin, le calcul du rapport de ces deux intégrales. Nous avons éliminé, en fait, les 2 ou 3 premiers canaux de chacune des décroissances parce que porteurs de lumière diffusée en veillant, en outre, à ce qu'il y n'apparaisse pas de saturation du digitaliseur pour ces canaux là. Les spectres ainsi obtenus n'étaient, cependant, pas dépourvus de bruit d'amplitude, notamment pour les transitions de plus faible intensité telles que les transitions ν_1^0, ν_0^0 et ν_1^1 (pour la notation, voir paragraphe 5.1.2) pour lesquelles le rapport signal/bruit était limité par le bruit de photons. Ce mode de fonctionnement a nécessité l'accumulation de plusieurs spectres afin d'en réduire le bruit en moyennant (d'où la nécessité de calibrer les spectres, voir paragraphe 4.5.1).

Entre chaque cycle, le fonctionnement du laser était contrôlé ainsi que son alignement dans l'aimant. Nous nous sommes, en effet, rendu compte que l'élévation de la température de la pièce où se situait le laser (élévation liée au propre fonctionnement du laser, entre autre) provoquait

un léger déplacement du faisceau à la sortie de l'aimant (pièce située un étage en dessous) et induisait un accroissement de la lumière diffusée qu'il était nécessaire de corriger.

4.5.4.2 Acquisition de la fluorescence résolue temporellement

Dans ce mode de fonctionnement il n'était pas nécessaire d'effectuer de rapport de normalisation et nous nous sommes donc «contenté» d'utiliser directement le signal issu du tube photomultiplicateur de la cellule de l'aimant. Le signal était traité différemment puisque les balayages en champ que nous avons effectués étaient beaucoup plus restreints (maximum 10 mT) ; le champ magnétique était stabilisé par un asservissement durant l'accumulation les décroissances dans la mémoire rapide liée à la tête de digitalisation, puis un transfert était effectué sur le «PC». Le nombre d'accumulations dépendait de l'intensité des transitions et de la qualité (en terme de rapport signal sur bruit) que l'on se fixait. Une accumulation de 1024 tirs sur 300 canaux était assez typique. A l'issu de l'une d'entre elle le champ magnétique était accru d'une quantité de l'ordre de 0.06 mT.

4.6 Le montage MIT

Le montage utilisé au MIT étant de conception similaire à celle que nous venons de présenter, nous nous commenterons normalement d'en discuter uniquement les points présentant des différences significatives (voir Abramson, 1985 ; Green, 1989).

Le champ magnétique était produit par un électro-aimant (Harvey-Wells) qui présentait un défaut d'isolement et n'autorisait que des champs magnétiques inférieurs à 0.8 T. La configuration de ce type d'aimant permettait des accès radiaux au vecteur champ magnétique et autorisait donc des excitations en polarisation perpendiculaire σ et parallèle π (idem en détection). Le balayage du champ magnétique étant manuel, nous nous sommes contentés d'enregistrer sa valeur à l'aide d'une sonde à effet Hall située dans l'entrefer de l'électro-aimant. La «calibration», par ce type d'instrument, n'était qu'approximative, les spectres obtenus ont donc été, dans la mesure du possible, réétalonnés sur les spectres obtenus au SNCI avec une sonde RMN. Un système de lentilles permettait la focalisation de la lumière de fluorescence sur un tube photomultiplicateur (RCA 4501V4) situé à un mètre environ de l'électro-aimant et précédé de filtres. La meilleure efficacité de collection de la lumière (extraction radiale) dans ce type d'aimant permettait de travailler avec des pressions d'acétylène plus faibles.

L'excitation des molécules d'acétylène était faite par un laser Lambda-Physics (FL2002) pompé par un laser à Nd:YAG Molectron (MY 34-20) qui fournissait une énergie une peu supérieure à celle disponible au SNCI avec une résolution équivalente et des impulsions à peu de choses près, trois fois plus longues ($\sim$ 18 ns) que celles du SNCI. Le balayage en longueur d'onde était assuré par un étalon placé à l'intérieur d'une cavité dont on modifiait la pression

d'azote. Les réglages grossiers de longueur d'onde (étalon non balayé) étaient lus directement sur l'afficheur que possédait le laser alors que les réglages fins étaient obtenus par comparaison avec le spectre de la molécule de Tellure.

Dans ce montage nous disposions pas de cellule de référence, les seules normalisations en intensité étaient effectuées par la mesure d'intensité d'une réflexion parasite du signal d'excitation recueillie sur une photodiode dont on convertissait (ADC) puis enregistrait le signal sur un «PC», en simultanéité avec les autres signaux de fluorescence.

La digitalisation était effectuée sur un analyseur de transitoires Tektronic, modèle 7912AD (oscilloscope), précédé d'un amplificateur LeCroy (VV 100B) synchronisé par une photodiode rapide (EGG : FND 100) et relié à un «PC» dont le logiciel d'acquisition s'appuyait sur ASYST (version 1.5). La bande passante (250 MHz) de ce type de matériel est bien évidemment supérieure à celle de la tête LeCroy ce qui a permis d'observer des battements quantiques de plus hautes fréquences, la linéarité du balayage temporel était cependant moins bonne que celle de la tête LeCroy.

4.7 La production d'acétylène deutérée

Nous avons, au MIT seulement, obtenus des spectres de la molécule de dideutéro-acétylène (C_2D_2). Sa préparation était assurée sur place par la réaction de l'eau lourde (D_2O) sur du carbure de calcium (CaC_2). Le gaz était recueilli dans des ballons de verre à la pression atmosphérique, puis purifié, et enfin transférait par condensation à l'intérieur de la cellule servant à l'expérimentation.

Chapitre 5

Etude expérimentale des couplages

Nous avons vu au chapitre 3 ce que l'on pouvait attendre de l'introduction du terme de couplage à l'intérieur d'un système formé de deux états de base d'ordre zéro, l'un singulet, l'autre triplet (le même raisonnement a ensuite été étendu au cas d'un système à trois états). Cette étude a porté sur l'évolution temporelle (battements quantiques) d'un état (non stationnaire) préalablement préparé, et sur l'évolution du signal de fluorescence intégré (temporellement) en fonction d'un champ magnétique externe (anticroisement de forme lorentzienne). Ces deux types de spectroscopie sous-entendent que les niveaux couplés soient excités de manière cohérente; en d'autres termes que la largeur spectrale d'excitation soit supérieure à l'écart entre les états couplés. L'enregistrement de la lumière de fluorescence intégrée en fonction du champ magnétique constitue ce que l'on appellera les spectres d'anticroisements alors que l'on parlera de spectroscopie de (ou par) battements quantiques pour ce qui est de l'étude (expérimentale) des décroissances temporelles. Ces deux types de spectroscopies sont la base de ce travail et les résultats issus de ces deux techniques constitueront le cœur de ce chapitre. On doit cependant remarquer qu'elles ont été utilisables à bon escient parce que la spectroscopie dite «classique» de l'acétylène avait été préalablement effectuée. On pourrait en déduire que les résultats obtenus ici ne constituent que des compléments d'informations (par rapport aux précédentes études spectroscopiques), ce point de vue qui doit être fortement nuancé, puisque, comme on aura l'occasion de le discuter, des connexions évidentes apparaîtront entre ces différentes spectroscopies. Par exemple, nous verrons quelques spectres de l'acétylène dont l'allure particulière de certaines transitions peut être interprétée aisément par l'existence d'interactions entre niveaux dus à des couplages *singulet-triplet* qui sont observés sur les spectres d'anticroisements.

On signalera aussi, brièvement, un autre type de spectroscopie : celle des doubles résonances magnéto-optiques qui a, par le passé, permis l'étude en champ magnétique de la molécule de glyoxal (Dupré, 1983). Les grandeurs accessibles par cette technique sont tout à fait similaires à celles déterminées par la méthode des battements quantiques.

En conclusion du chapitre, on donnera une interprétation plausible à nos résultats, l'analyse de ceux-ci sera complétée par une étude statistique présentée dans le chapitre suivant (6).

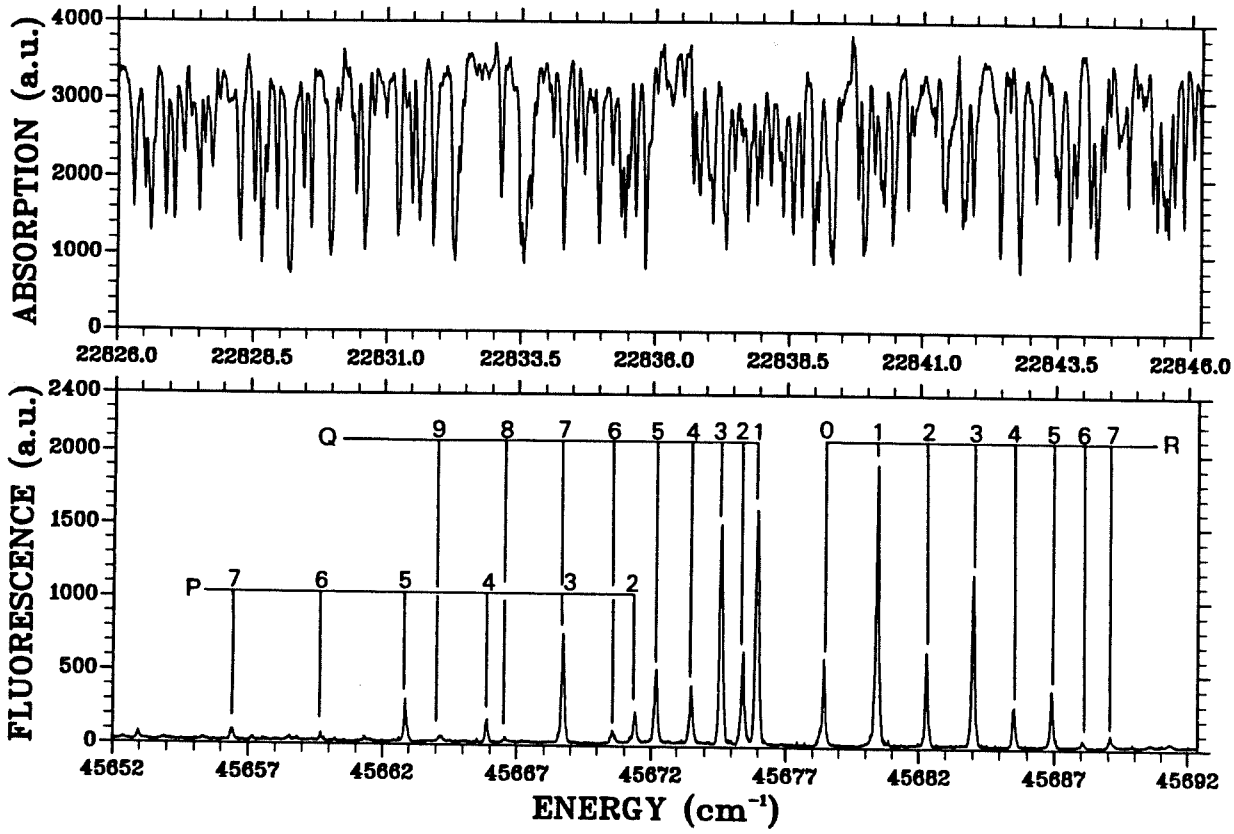
5.1 Spectroscopie de l'acétylène

5.1.1 Généralités

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 1.2, les débuts des études spectroscopiques (des états excités) de l'acétylène moléculaire remontent aux années 1950. Depuis, les techniques se sont perfectionnées, notamment en vue d'accroître la résolution spectrale, l'emploi de lasers étant l'élément central de ces perfectionnements. Dans cet esprit, on citera les derniers résultats obtenus à très haute résolution ($\sim$ 20 MHz) à Nimègue aux Pays-Bas (Drabbels and Meerts, 1991).

Compte tenu de la disposition énergétique des états électroniques excités (voir tableau 2.1), il est nécessaire de recourir à une source ultra-violette pour atteindre le premier état électronique singulet ($\tilde{A}$). Seuls des lasers pulsés permettaient d'atteindre, jusqu'à récemment, ces domaines d'énergie puisque la nécessité de doubler la fréquence d'un faisceau issu d'un laser à colorant requiert de fortes densités d'énergie. En conséquence, la résolution spectrale reste limitée à environ 3 GHz (à 230 nm) ; ceci est dû à la difficulté d'obtenir un fonctionnement mono-mode dans une cavité pulsée (voir figure 5.1). Cependant, l'avènement de nouveaux cristaux doubleurs de fréquence (tel le BBO), possédant des coefficients non-linéaires plus grands et une transparence étendue en UV, a permis d'obtenir, par un doublage intra-cavité, dans un laser continu (de type «en anneau»), un faisceau dans la région de 230 nm, en plaçant ce cristal à l'un des «waist» du faisceau bleu (colorant utilisé : stilbène). Certes, la plage d'accord et la puissance disponible sont limitées mais ceci est compensée par un fonctionnement mono-mode permettant d'atteindre une résolution bien supérieure à celle possible avec un laser pulsé.

En utilisant un tel laser, en le combinaison avec un jet supersonique, on met en évidence le comportement perturbé de nombreuses transitions (rotationnelles) de la molécule d'acétylène, alors que celles-ci étaient considérées comme régulières auparavant. En spectroscopie traditionnelle, on ne peut accéder qu'à des perturbations produisant un déplacement (ou un dédoublement) de raie de l'ordre ou supérieur à la largeur spectrale du laser. Pour mettre en évidence des perturbations plus faibles, la technique d'anticroisements de niveaux en champ magnétique est particulièrement adaptée (c'est une spectroscopie sub-doppler), l'élément de matrice de couplage devant tout de même rester supérieur à la largeur naturelle du niveau (voir paragraphe 3.1.4). La technique des battements quantiques possède qualitativement les mêmes restrictions.



Diamètre du diaphragme : 200 μm ; gaz porteur : Argon ; pression amont : $2{\cdot}10^5$ Pa (2 bar) ; excitation π.

Température rotationnelle déduite : 19 K.

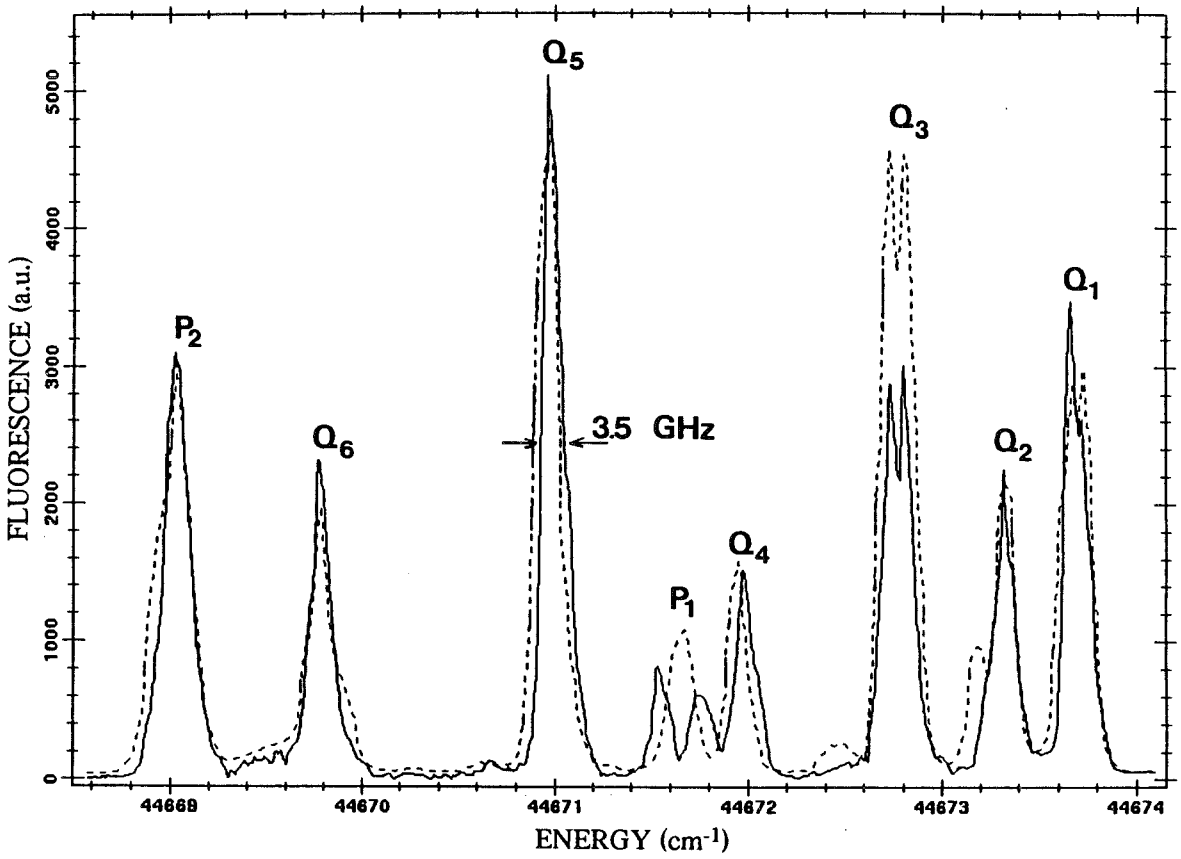
Le spectre est mise en regard avec le spectre d'absorption de la molécule de tellure $^{130}Te_2$ à 530°C servant à l'étalonnage.

On observe que l'on retrouve l'alternance 1:3 due à la symétrie rovibronique de l'état ond amental $K'' = 0$ soit $I = 0$ pour les transtions X_{2p} et $I = 1$ pour les transtions X_{2p+1} $(X = P, Q, R)$.

L'intensité relative des branches est tout à ait con orme aux coefficients de Hönl-London (voir tableau 2.7).

Pour une description détaillée du jet supersonique on pourra se reporter à Pebay-Peyroula *et al.*, 1988.

FIG. 5.1 - SPECTRE D'EXCITATION DE LA MOLÉCULE D'ACÉTYLÈNE EN JET SUPERSONIQUE DANS LE DOMAINE D'ÉNERGIE DE LA SOUS-BANDE $2_0^1\ \nu_0^2\ K_0^1$



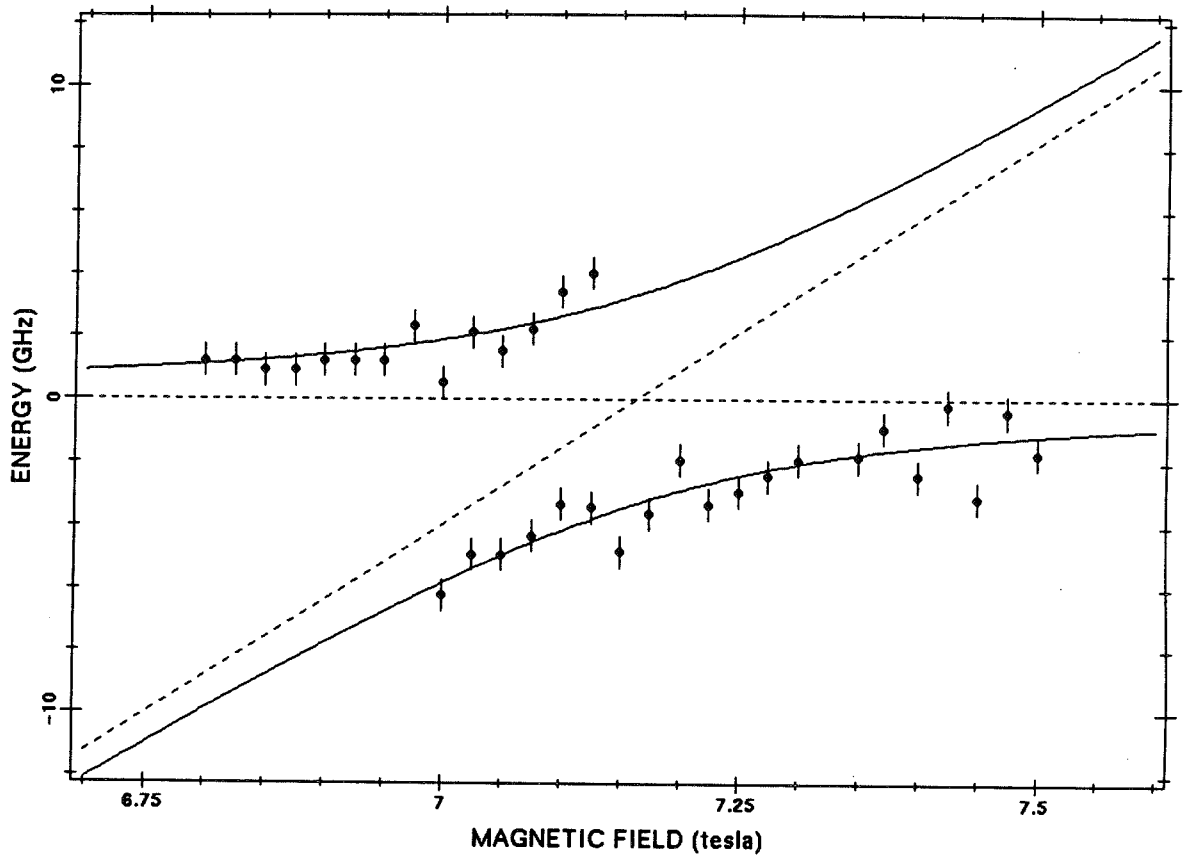
La courbe en trait continu a été obtenue à champ nul et la courbe en trait discontinu à 7.075 tesla. L'élargissement Doppler est évalué a 3.3 GHz (FWHM) alors que la largeur à mi-hauteur de certaines transitions sont ici à peine supérieure à cette valeur.
On retrouve ici aussi l'alternance 1:3 due à la symétrie d'échange des spins nucléaire de l'état excité $K' = 0 : I' = 0$ pour les transitions P_{2p+1}, R_{2p+1} et Q_{2p}, et $I' = 1$ pour les autres.

FIG. 5.2 - SPECTRE DE LA MOLÉCULE D'ACÉTYLÈNE EN CELLULE (SOUS-BANDE $\nu_1^3\ K_1^0$) POUR DEUX VALEURS DU CHAMP MAGNÉTIQUE

5.1.2 Spectroscopie en présence de couplages

Nous avons vu précédemment (paragraphe 3.1.4) que l'excitation cohérente des états mélangés permettait d'induire des couplages inter-multiplets de spin observables sous la forme d'une «modulation» de la lumière de fluorescence. Si l'on peut exciter sélectivement les états propres dans le cas où la largeur spectrale du laser est inférieure à leur séparation énergétique, on pourra se «contenter» de suivre l'évolution des transitions (position et intensité) sur les spectres d'excitation en fonction du paramètre champ magnétique. On observera ainsi un dédoublement de raie comme l'illustre la figure 5.2 (superposition graphique d'un spectre à champ nul et d'un spectre à 7.075 tesla) pour la transition P_1 de la sous-bande vibrationnelle $\nu_0^3\ K_0^1$ (voir figure 2.2).[1] En enregistrant ces spectres pour un ensemble de valeurs du champ magnétique on peut reporter la position des transitions (éventuellement dédoublées) et déterminer, par un ajustage (minimisation de moindres carrés), les paramètres du croisement évité perturbant le niveau supérieur de la transition P_1 (voir figure 5.3). Pour l'unique cas que nous avons étudié au cours de ce travail, nous avons déterminé les paramètres suivants (voir paragraphe 3.1): $B_0 = 7.16(4)\,\mathrm{T}$, $V_{st} = 3.3(4)\,\mathrm{GHz}$, et $g = 1.7(6)$. On observera que la détermination expérimentale des énergies de transition, en incluant leur incertitude, ne permet pas un plein accord avec un modèle de croisement évité à deux niveaux puisque de nombreux points ne se retrouvent qu'approximativement sur les courbes d'énergie ajustées. Les fluctuations, apparemment erratiques des énergies des transitions (par rapport à la courbe ajustée), sont attribuées à la présence d'états non pris en compte dans le modèle, situés au voisinage du croisement évité dominant, et, venant le perturber. Cette hypothèse est tout à fait plausible en raison du nombre d'états vibrationnels situés au voisinage du croisement évité étudié comme nous le verrons au cours des paragraphes 5.2 et 5.6. Ces états perturbatifs ont comme effet de ne pas permettre une détermination plus précise des paramètres du croisement évité alors qu'une meilleure détermination de la valeur du facteur g, notamment, aurait été tout à fait souhaitable puisqu'elle aurait permis de préciser l'hypothèse d'un couplage *singulet-triplet* pour lequel on attend un facteur de Landé égale à 2.0023. Un laser possédant une meilleure résolution serait l'outil adapté pour étudier plus précisément le comportement décrit. Ici, en utilisant un laser de largeur spectrale inférieure à l'élément de matrice de couplage nous avons observé un dédoublement de la transition P_1. L'utilisation d'un laser de 20 MHz de largeur spectrale permettrait d'observer le même type de phénomène beaucoup plus systématiquement, elle a, par exemple, permis de résoudre, en champ nul, la structure fine de certains états rotationnels et, d'observer le comportement de ces états, en fonction d'un champ magnétique faible (Drabbels and Meerts, 1991).

[1] Dans la notation adoptée, $\nu_{n''}^{n'}$ représente la transition où ν est le mode de vibration *trans-bending* CH, soit le mode ν_4'' dans l'état fondamental et ν_3' dans l'état excité.



On a déduit par un ajustage sur les positions de la raies P_1 (voir figure 5.2) pour différentes les valeurs des paramètres de l'anticroisement : $B_0 = 7.16\,(4)\,\mathrm{T}$, $V_{st} = 3.3\,(4)\,\mathrm{GHz}$ et $g = 1.7\,(6)$. Les incertitudes données ici sont égales à 2 fois l'erreur standard.

FIG. 5.3 - DIAGRAMME D'UN CROISEMENT DE NIVEAUX ÉVITÉ OBTENU PAR SPECTROSCOPIE D'EXCITATION RÉSOLUE DE LA TRANSITION P_1 $(K' = N' = I' = 0)$ $(v_3' = 3)$

5.2 Spectroscopie d'anticroisements

Les spectres d'anticroisements de niveaux que l'on a cherché à obtenir entre 0 et 8 tesla constituent le corps de ce travail de thèse. Nous présenterons dans ce chapitre l'esprit dans lequel ils ont été obtenus ainsi qu'une première analyse (de type individuel) en réservant à un chapitre ultérieur (6) l'analyse (statistique) par transformée de Fourier et la discussion y afférent.

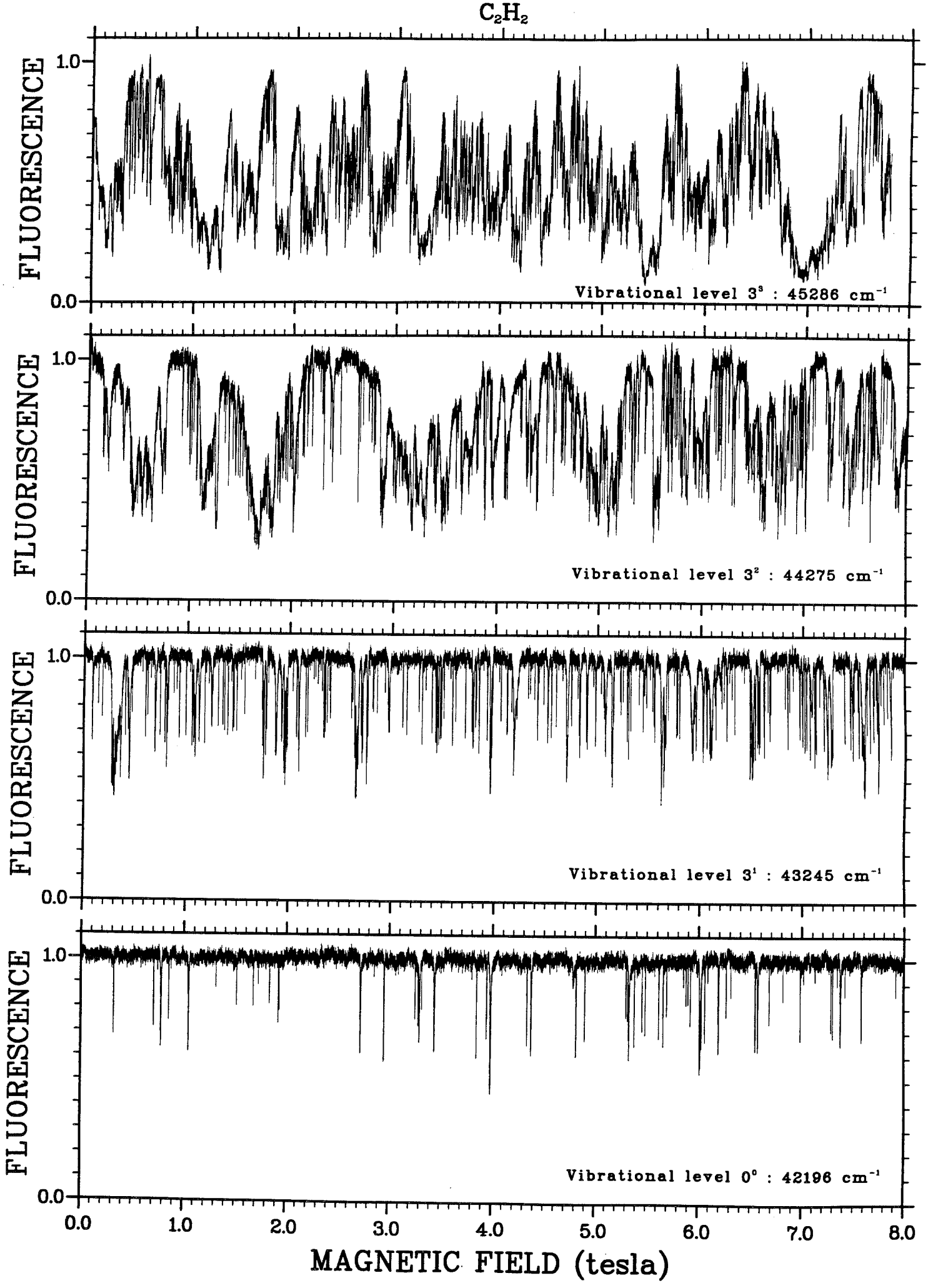
Nous avons choisi d'exciter sur la plus grande gamme d'énergie possible un certain nombre d'états vibrationnels de l'état électronique $\tilde{A}\,{}^1A_u$, en minimisant l'énergie de rotation. Dans un premier temps, nous avons choisi des états sans rotation ($K' = 0$, $N' = 0$), l'idée étant que cela permettrait de réduire au minimum le nombre d'anticroisements (ceux-ci sont régis par des règles de sélection, voir paragraphe 2.6), puis, dans un second temps, nous avons introduit quelques quanta d'énergie de rotation en vue de suivre l'évolution des spectres en fonction de ce paramètre.

5.2.1 Présentation

Le nombre d'états vibrationnels que l'on peut exciter est hélas assez limité. Le premier d'entre eux est bien évidemment le mode dépourvu d'énergie de vibration (0^0) situé à $42197\,\mathrm{cm}^{-1}$ par rapport à l'état d'énergie minimale. L'autre extrémité de la plage d'énergie accessible est fixée par une limite de dissociation située entre 46339 et $46673\,\mathrm{cm}^{-1}$ (ce qui donne une plage de $\sim 4000\,\mathrm{cm}^{-1}$) au-delà de laquelle il n'y a plus de fluorescence (Haijima *et al.*, 1990). Cependant, pour des questions de symétrie, de nombreux modes vibrationnels ne peuvent être excités optiquement ; en fait, seuls les deux modes ν_2' et ν_3' de symétrie a_g sont réellement accessibles (voir figure 2.2).

La série des transitions $\nu_{n''}^{n'}$ est principalement utilisée. Elle permet l'excitation de niveaux sans rotation par l'intermédiaire des transitions perpendiculaires ${}^{P_1}P_1$ (ou P_1) $\left(\nu_1^{n'}, K_1^0, N_1^0, I_0^0\right)$ pour $0 \leq n' \leq 3$ (K représente bien la valeur du nombre quantique de rotation K' dans l'état excité alors qu'il représente le nombre quantique de vibration l''_{ν_4} dans l'état fondamental). Le mode possédant quatre quanta n'a pu être excité dans la mesure où la transition recherchée possède une amplitude trop faible et se trouve située au milieu d'une autre sous-bande $(2_0^1\ \nu_0^2\ K_0^1)$ d'amplitude beaucoup plus élevée. On notera que cette série de transitions possède un maximum d'intensité pour les valeurs non nulles de $\Delta n = n'' - n'$ (phénomène lié au décalage des puits de potentiel $\tilde{X}$ et $\tilde{A}$), ceci explique la faible intensité de la transition ν_1^0 en comparaison notamment des transitions ν_1^2 et ν_1^3. En conséquence, on sera amené à accroître la pression dans la cellule et à accumuler plus d'enregistrements pour obtenir sur les spectres de $\Delta n = 0$ et $+1$, un rapport signal/bruit comparable à ceux des autres transitions (voir légendes des figures).

Pour exciter des états vibrationnels dépourvu d'énergie de rotation, les transitions d'«axis switching» ${}^{q_0}Q_0$ peuvent être envisagées, hélas la transition $0 \leftrightarrow 0$ reste interdite en N ce qui exclut cette possibilité.


C_2H_2
FLUORESCENCE
1.0
0.0
Vibrational level 3^3 : 45286 cm^{-1}
FLUORESCENCE
1.0
0.0
Vibrational level 3^2 : 44275 cm^{-1}
FLUORESCENCE
1.0
0.0
Vibrational level 3^1 : 43245 cm^{-1}
FLUORESCENCE
1.0
0.0
Vibrational level 0^0 : 42196 cm^{-1}
0.0
1.0
2.0
3.0
4.0
5.0
6.0
7.0
8.0
MAGNETIC FIELD (tesla)

Ces états sont dépourvus d'énergie de rotation, les différents modes vibrationnels sont $n\nu_3'$ (n = 0 à 3) : l'énergie d'excitation est chaque fois accrue de $1000\,\mathrm{cm}^{-1}$ environ. Ces spectres sont montrés de façon plus détaillées sur les figures suivantes (5.7 à 5.10).

FIG. 5.4 - VUE D'ENSEMBLE DES 4 SPECTRES D'ANTICROISEMENTS OBTENUS SUR LES TRANSTIONS P_1

Nous avons aussi accepté de ne pas nous en tenir strictement aux états dépourvus d'énergie de rotation, c'est pourquoi nous utiliserons la série de transitions ${}^{r_0}R_0$ (ou R_0): $\nu_0^{n'}\ K_0^1\ N_0^1\ I_0^0$ ($n' = 0$–4). Cette série de transitions possède l'avantage de fournir un plus important signal de fluorescence (comparé aux transitions P_1), elle possède néanmoins l'inconvénient de présenter d'assez fortes perturbations pour certains états, par exemple, le spectre d'excitation de l'état vibrationnel ν_1^3 présente un dédoublement de la transition R_0 (Scherer *et al.*, 1986 ; Ochi and Tsuchiya, 1991).

Enfin, en vue d'étudier les évolutions des spectres d'anticroisements en fonction des nombres quantiques de rotation, on s'est intéressé aux états $N' = 1$ et $N' = 2$ sur les modes vibrationnels de plus basse énergie ($n' = 0$, 1 et 2). On notera que l'état $N' = 1$ possède un spin nucléaire égal à l'unité qui donnera donc naissance à une structure hyperfine.

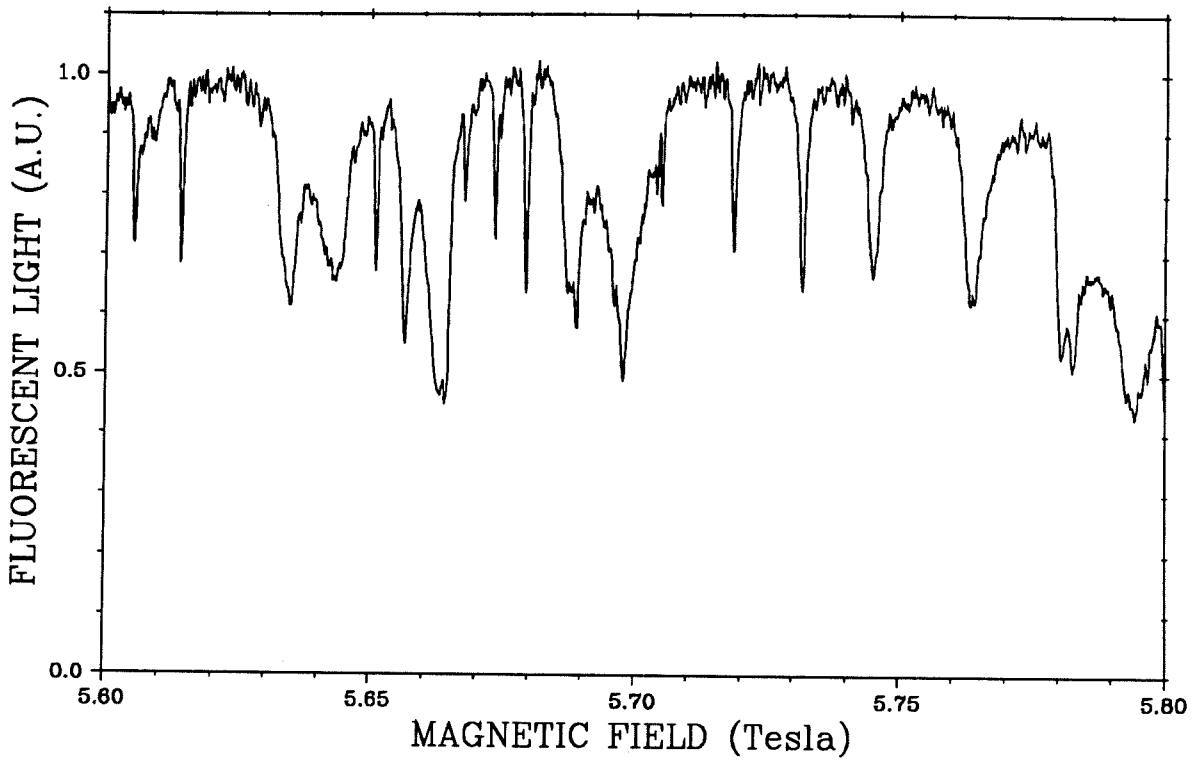
L'intensité des transitions impliquant le mode ν_2' étant encore plus faible que celle des transitions impliquant le mode ν_3' on s'est limité à enregistrer le spectre d'anticroisements de la transition $2_0^1\ \nu_0^2\ K_0^1$.

Les états rotationnels, autres que ceux dépourvus d'énergie de rotation, sont dégénérés ($d_g = [2I' + 1] \cdot [2N' + 1]$) ce qui à pour conséquence, lorsque la structure fine des états triplets est résolue, de diminuer l'amplitude des anticroisements par ce même facteur si tous les niveaux fins sont excités (s'ils ne le sont pas tous, seuls ceux qui sont excités participent à la dégénérescence) et explique pourquoi il n'est guère envisageable dans ce travail d'aller au-delà de $N' = 2$. Les spectres d'anticroisements obtenus par une excitation laser continue (sur la molécule de glyoxal par exemple) possèdent un bien meilleur rapport signal/bruit ce qui ne limitait pas aussi drastiquement la valeur de N'.

5.2.2 Conditions d'analyse

Les spectres d'anticroisements que nous présenterons ici ne sont pas des enregistrements «bruts». Ils résultent de la sommation d'un nombre variable de spectres «individuels» qui ont été préalablement calibrés en champ magnétique (éventuellement après correction des quelques points aberrants) grâce à des marqueurs RMN régulièrement espacés (généralement tous les 0.1 T) issus d'une sonde à résonance magnétique de protons (voir paragraphe 4.5.1).

Comme nous l'avons vu dans le chapitre consacré à la partie expérimentale, les différents spectres sont acquis sur un micro-ordinateur de type «PC» ; en l'occurrence on acquiert simultanément le spectre d'anticroisements et le signal supportant les marqueurs RMN sur 65536 points avec une dynamique de 16 bits. Stockés sur disquettes magnétiques, ces données sont ensuite exploitées sur une station de travail «Apollo DN3500» (acquise en 1988 non sans quelques grincements de dents) dont, d'une part les performances graphiques permettent une visualisation assez confortable (vitesse d'affichage, résolution, couleurs, ergonomie) et d'autre part, les performances «calculatoires» autorisent divers traitements, en mode local, assez élaborés, sans que l'on soit trop pénalisé par des temps de calculs prohibitifs. De nombreux logiciels de traitement et



Ici 10 enregistrements ont été accumulés. Pression d'acétylène : 8.6 Pa (65 mtorr). Le spectre a subi un léger lissage (moyenne sur 2 points) pour réduire le bruit sur la figure.
Excitation en polarisation σ. Energie de la transition 43661.01 cm^{-1}.

FIG. 5.5 - DÉTAILS D'UN SPECTRE D'ANTICROISEMENTS DE L'ÉTAT SANS ROTATION $K_s = N_s = I_s = 0$ (TRANSITION P_1) DE L'ÉTAT VIBRATIONNEL 3^2

de graphisme, plus ou moins volumineux et plus ou moins ergonomiques ont été développés sur cette machine dont les capacités d'interface «homme-machine» ont été exploitées mais hélas dans un environnement constructeur (s'appuyant sur des couches logiciels propriétaires, et ils ne sont donc pas portables).

5.2.3 Analyse visuelle

L'analyse «de visu» des spectres d'anticroisements obtenus possède l'intérêt de l'immédiateté et offre au lecteur la possibilité de se forger un premier jugement. Celui-ci sera par la suite complété par une analyse statistique à laquelle un chapitre (6) sera consacrée.

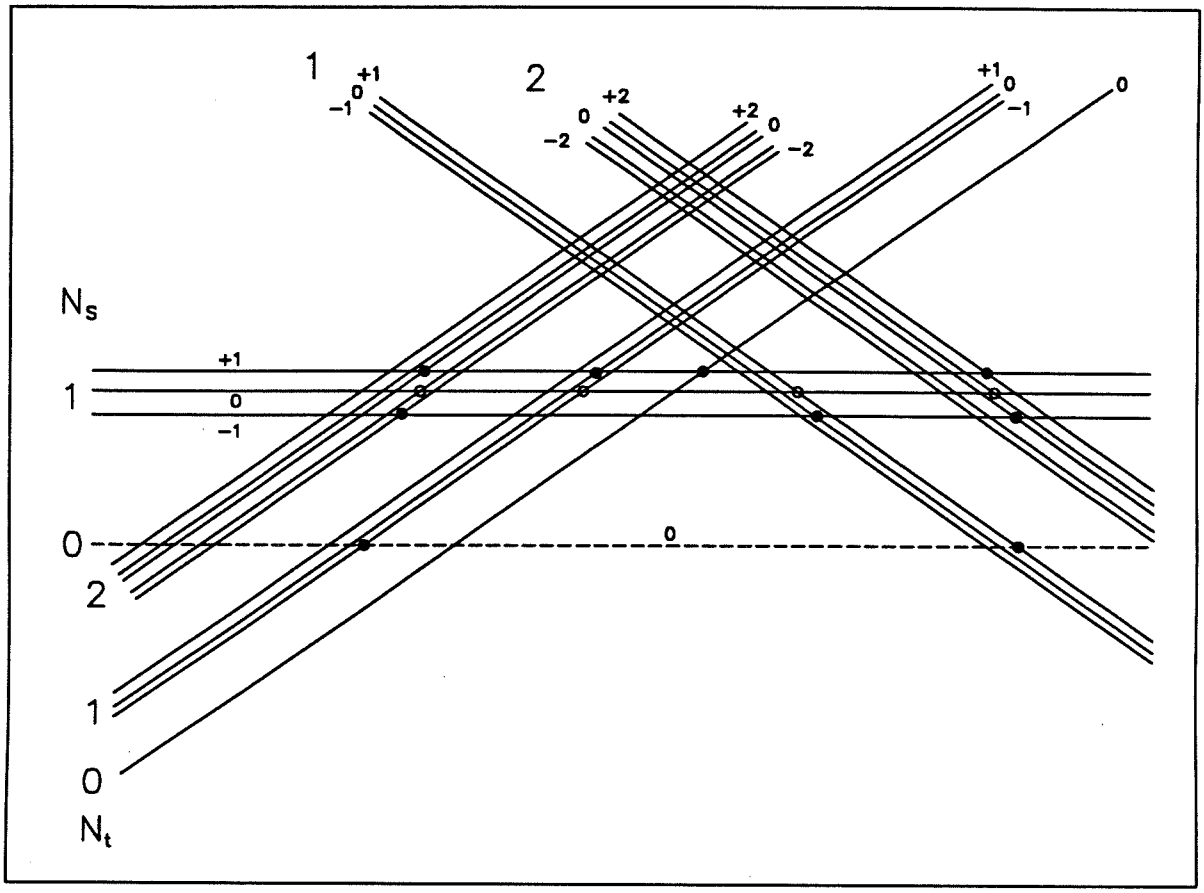
Ainsi, en se limitant par exemple aux spectres obtenus sur les niveaux dépourvus de rotation (figure 5.4), deux faits sont tout à fait remarquables: c'est d'abord l'extrême homogénéité (statistique) des spectres (densités d'anticroisements indépendantes du champ magnétique) et ensuite la rapide évolution des spectres (densités d'anticroisements et largeurs moyennes des anticroisements) en fonction de l'énergie d'excitation. En effet, on passe d'un spectre (état vibrationnel 0^0) où il y a une petite centaine d'anticroisements dénombrables (parce que bien résolus), à une situation, $\sim 3100\,\mathrm{cm}^{-1}$ au dessus (état vibrationnel 3^3), où le recouvrement quasi systématique des anticroisements rend le dénombrement plutôt incertain. La figure 5.5 montre des détails du spectre de l'état 3^2 où l'on observe, d'une part des anticroisements isolés et, d'autre part certains d'entre eux se recouvrant nettement.

Cette évolution rapide de l'allure des spectres d'anticroisements avec l'énergie n'est pas propres aux états dépourvus d'énergie de rotation ($K' = N' = I' = 0$); elle est aussi observable sur les états $K' = N' = 1$ ($I' = 0$), même si ce phénomène apparaît dans des conditions un peu différentes, comme on le verra dans les prochains paragraphes.

5.2.4 Analyse par dénombrement

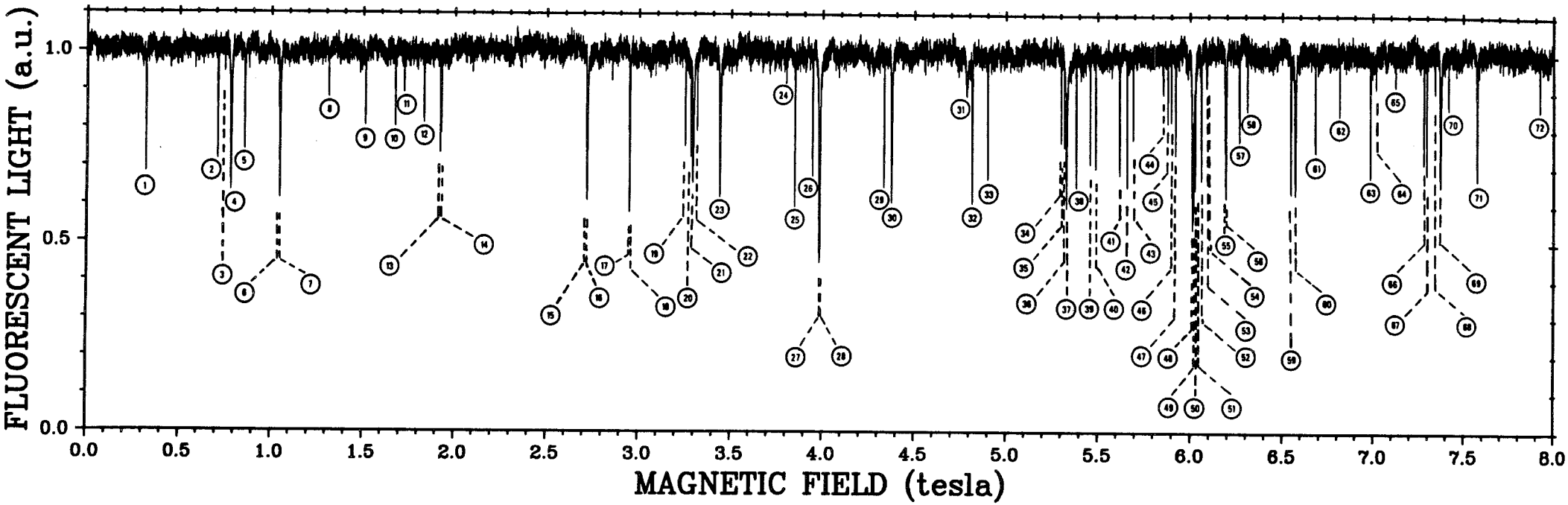
Pour comprendre les spectres d'anticroisements il faut se représenter, dans le cas le plus simple, une succession de croisements évités entre deux niveaux: l'un, l'état rotationnel excité, l'autre, un état rotationnel triplet accordé par le champ magnétique. Puisqu'un même état vibrationnel triplet peut être couplé à l'état excité singulet par l'intermédiaire de plusieurs états rotationnels (couplages régis par des règles de sélection rotationnelles), nous en déduisons qu'il doit exister une relation entre la densité d'anticroisements et la densité d'états vibrationnels triplets (indépendamment de l'intensité des couplages), c'est cette hypothèse que nous allons discuter dans les prochains paragraphes.

Notre analyse passe par des considérations sur les règles de sélection rotationnelles. Si nous nous limitons au cas des couplages *singulet-triplet* induit par un hamiltonien *spin-orbite*, nous avons vu au paragraphe 2.6.4.1 que ces règles étaient simples: $\Delta N = 0, \pm 1$ ($0 \not\leftrightarrow 0$),



On a représenté par des «o» et des «•» les croisements de niveaux fins donnant lieu à un évitement dans le cas d'une excitation ${}^{p_1}P_1$ $(N_s = 0)$ (trait discontinu) et d'un excitation ${}^{r_0}R_0$ $(K_s = N_s = 1)$ (traits continu). Dans le cas d'une excitation R_0 les anticroisements observables sont repérés par des «•» pour le cas d'une excitation $\sigma_\pm$ et par des «o» dans le cas d'une excitation π.
Tous les couplages résultent des règles de sélection rotationnelles: $\Delta N = 0,\ \pm 1\ (0 \not\to 0)$, $\Delta K = 0,\ \pm 1$ et $\Delta m_J = 0$.
En abcisse, figure le champ magnétique, alors c'est l'énergie (rotationnelle plus Zeeman) des différents niveaux qui figure en ordonnées. Pour les niveaux d'énergie croissante $(m_S = +1)$ $K_t = 0$ et pour les niveaux d'énergie décroissante $(m_S = -1)$ $K_t = 1$. On a indiqué en petits caractères les valeurs des nombres quantiques m_{N_s} et m_{N_t}. Les écarts de structure fine de l'état singulet sont très nettement exagérés.

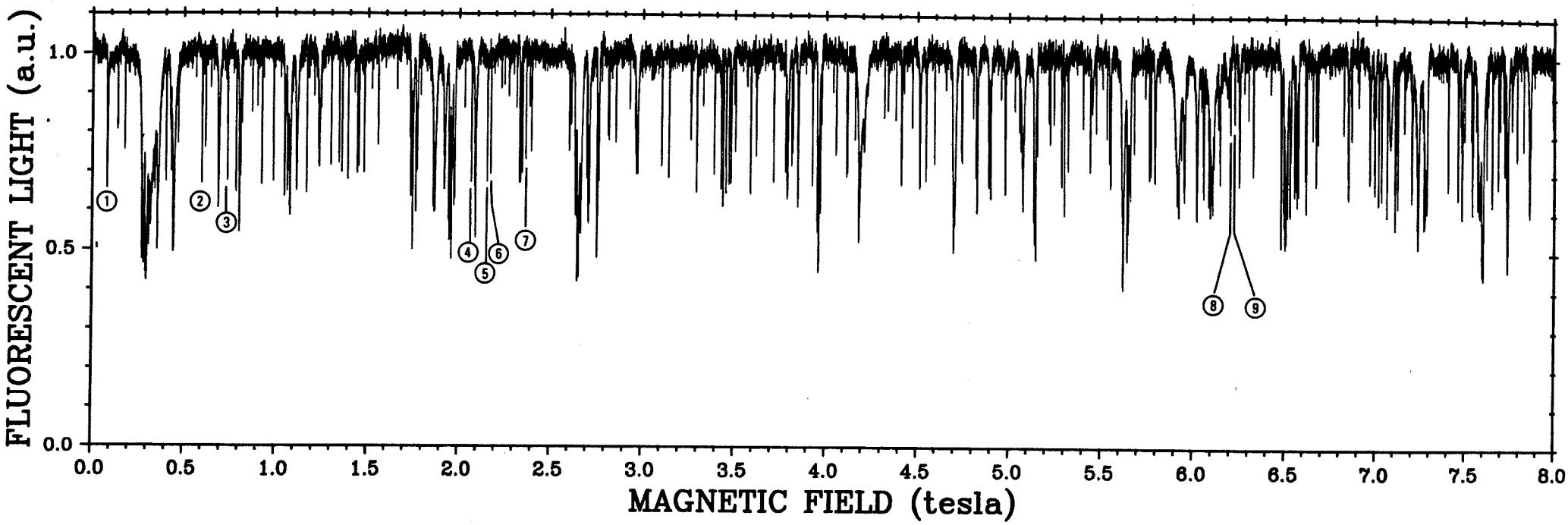
FIG. 5.6 - DIAGRAMME DES COUPLAGES SPIN-ORBITE SINGULET-TRIPLET



Ici 16 spectres de 65536 points ont été accumulés. Pression d'acétylène : 67 Pa (500 mtorr). Le spectre a subi un léger lissage (moyenne sur 2 points) pour réduire le bruit sur la figure.

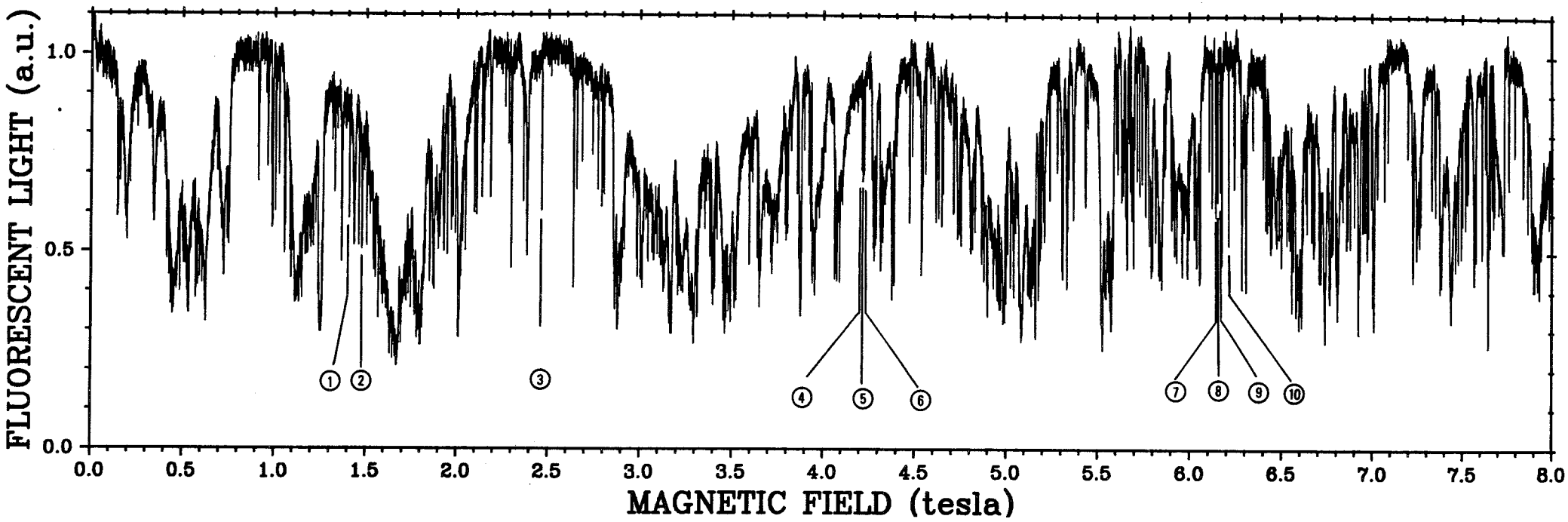
Excitation en polarisation σ. Energie de la transition : $41583.53\,\mathrm{cm}^{-1}$.

FIG. 5.7 - SPECTRE D'ANTICROISEMENTS DE L'ÉTAT DÉPOURVU DE ROTATION $K_s = N_s = I_s = 0$ (TRANSITION P_1) DE L'ÉTAT VIBRATIONNEL 0^0



Ici 8 enregistrements de 65536 points ont été accumulés. Pression d'acétylène : 11 Pa (80 mtorr). Le spectre a subi un léger lissage (moyenne sur 2 points) pour réduire le bruit sur la figure.
Excitation en polarisation σ. Energie de la transition : $42630.77\,\mathrm{cm}^{-1}$.
Les anticroisements numérotés sont analysés par battements quantiques.

FIG. 5.8 - SPECTRE D'ANTICROISEMENTS DE L'ÉTAT DÉPOURVU DE ROTATION $K_s = N_s = I_s = 0$ (TRANSITION P_1) DE L'ÉTAT VIBRATIONNEL 3^1

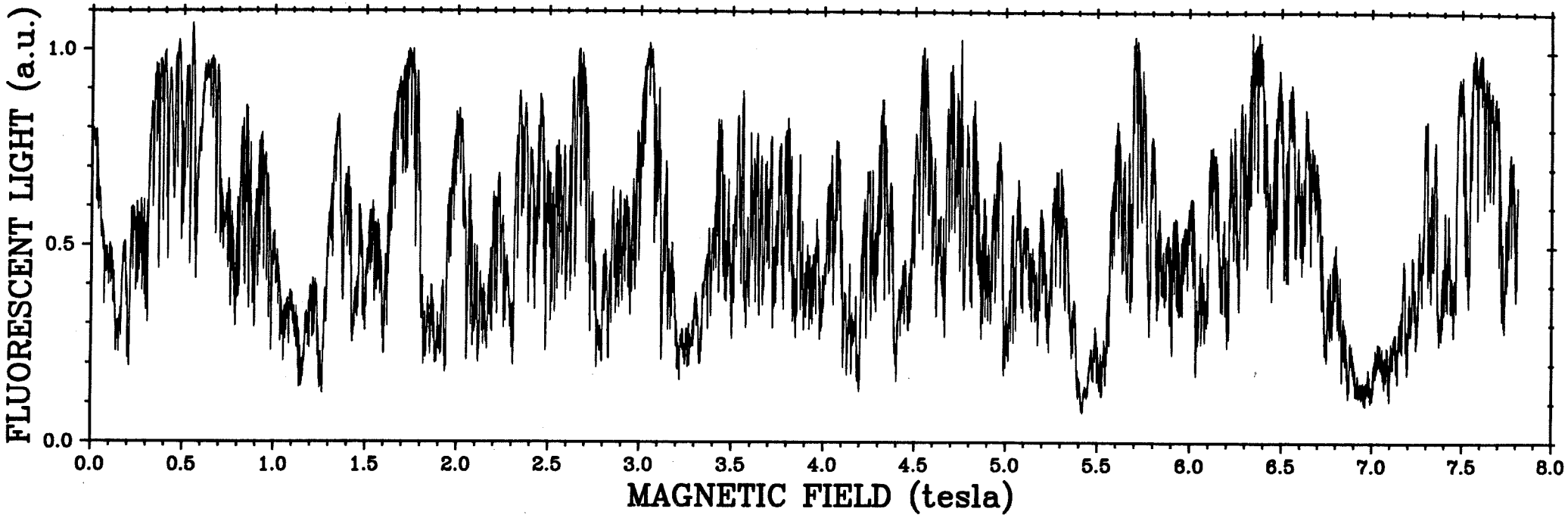


Ici 3 enregistrements de 65536 points ont été accumulés. Pression d'acétylène : 8.6 Pa (65 mtorr). Le spectre a subi un léger lissage (moyenne sur 2 points) pour réduire le bruit sur la figure.

Excitation en polarisation σ. Energie de la transition : 43661.01 cm^{-1}.

Les anticroisements numérotés sont analysés par battements quantiques.

FIG. 5.9 - SPECTRE D'ANTICROISEMENTS DE L'ÉTAT DÉPOURVU DE ROTATION $K_s = N_s = I_s = 0$ (TRANSITION P_1) DE L'ÉTAT VIBRATIONNEL 3^2



Ici 6 enregistrements de 65536 points ont été accumulés. Pression d'acétylène : 8.6 Pa (65 mtorr). Le spectre a subi un léger lissage (moyenne sur 2 points) pour réduire le bruit sur la figure.

Excitation en polarisation σ. Energie de la transition : $E = 44671.66\,\mathrm{cm}^{-1}$.

La région de champ magnétique repérée par un astérisque est représentée avec plus de détails sur la figure 5.37.a.

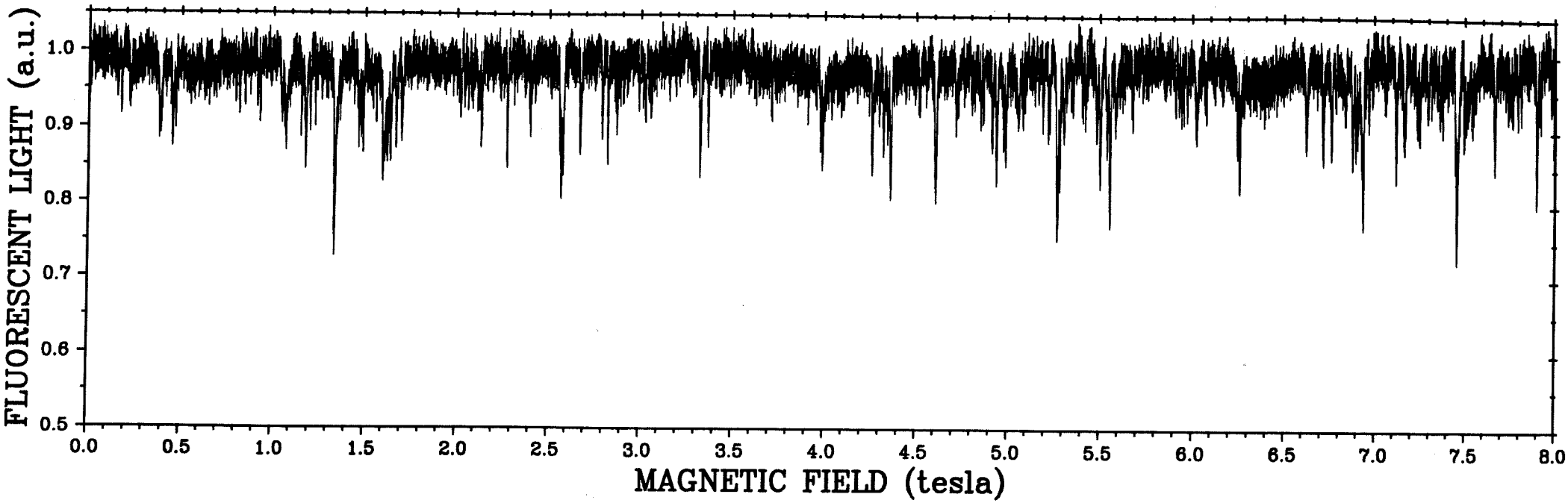
FIG. 5.10 - SPECTRE D'ANTICROISEMENTS DE L'ÉTAT DÉPOURVU DE ROTATION $K_s = N_s = I_s = 0$ (TRANSITION P_1) DE L'ÉTAT VIBRATIONNEL 3^3

$\Delta m_N = \pm 1$ et $\Delta K = 0, \pm 1$ (voir tableau 2.9). Nous devons cependant distinguer la symétrie des états vibrationnels puisque, d'une part, les couplages $u \leftrightarrow g$ sont interdits, et, d'autre part, les couplages $\Delta K = \pm 1$ ne sont permis que pour des états de même symétrie (nous ne considérons ici que les symétries vibroniques). Ainsi, compte tenu des symétries des fonctions d'onde électroniques, un état vibrationnel singulet de symétrie a_g ne peut-être couplé qu'à un état vibrationnel triplet de symétrie a_g ou b_g donnant des couplages soit $\Delta K = 0$, soit $\Delta K = 0, \pm 1$. Dans ce dernier cas les états rotationnels $K_s = N_s = 0$[2] ne peuvent être couplés en champ magnétique fort qu'à des états rotationnels $N_t = 1$, $K_t = 0$ ou $K_t = 1$ (voir figure 5.6), la valeur de m_{S_t} pouvant prendre elle aussi deux valeurs ($m_{S_t} = m_S = \pm 1$) suivant le signe de la différence d'énergie entre les états en champ nul. Nous devons maintenant déterminer la relation entre la densité d'états vibrationnels triplets et la densité d'anticroisements puisque c'est elle (facteur numérique) qui nous permettra de passer de l'une (déterminée expérimentalement) à l'autre (déduite). Pour cela, considérerons un état vibrationnel triplet, il a la possibilité d'induire un anticroisement avec un état rotationnel singulet ($N_s = K_s = 0$) par l'intermédiaire de seulement 4 états rotationnels (1 seule valeur de N_t, 2 valeurs de K_t et 2 de $m_S : \pm 1$) dans la limite, bien sûr, où l'écart d'énergie avec l'état singulet (en champ nul) peut être compensé par l'énergie Zeeman. On observe aussi qu'une seule composante de structure fine triplet est couplée puisque $m_{N_t} = +1$ ou -1, ceci correspond respectivement à $m_S = -1$ ou $+1$. La dégénérescence de l'état singulet considéré étant égale à l'unité, l'amplitude des l'anticroisements sera théoriquement égale à 1/2. Dans le cas où seuls sont permis les couplages $\Delta K = 0$ le nombre d'états rotationnels pouvant être couplés à l'état précédemment considéré est égal à deux. Si nous avions considéré des couplages de type *spin-orbite–spin-rotation* où les couplages $\Delta K = \pm 2$ sont possibles il y aurait eu lieu de considérer deux couplages supplémentaires. Finalement, en se limitant aux couplages induits par un hamiltonien *spin-rotation* le rapport moyen entre le nombre d'anticroisements observables sur une transition P_1 et le nombre d'états vibrationnels triplets couplés de symétrie a_g ou b_g est égale à 3 (moyenne de 2 et de 4).

On remarquera qu'une corrélation de positions devrait exister entre les anticroisements $K_t = 0$ et $K_t = 1$ d'un même état vibrationnel triplet ; cependant, l'écart d'énergie entre ces deux états rotationnels triplets est trop important par rapport à la plage de champ magnétique disponible pour être observé sur nos spectres. La valeur de la séparation entre les deux états rotationnels est égale à $A_t - \bar{B}_t$ et est estimée à $\sim 12\,\mathrm{cm}^{-1}$ (les constantes de rotation sont supposées identiques dans l'état singulet et dans l'état triplet : Wendt *et al.*, 1979). En supposant un facteur de Landé égal à 2.0023 et un effet Zeeman purement linéaire, cet écart d'énergie correspond à un écart en champ magnétique de 12.9 T alors que nous ne disposons que de 8 T.

D'autre part, pour pouvoir observer par anticroisement un état triplet, l'élément de matrice de couplage (*singulet-triplet*) doit induire une largeur d'anticroisement supérieure à celle liée aux inhomogénéités (spatiales et temporelles) de champ magnétique. L'effet des inhomogénéités est équivalent à introduction d'une fonction d'appareil (à laquelle contribue aussi partiellement le fait de sommer les enregistrements) estimée, suivant les cas, à $0.3 \pm 0.1\,\mathrm{mT}$.

[2] A partir de maintenant on indice par s les états singulets qui étaient précédemment primés.



Ici 12 enregistrements de 65536 points ont été accumulés. Pression d'acétylène : 14 Pa (105 mtorr). Le spectre a subi un léger lissage (moyenne sur 2 points) pour réduire le bruit sur la figure.
Excitation en polarisation σ. Energie de la transition : $E = 41585.66\,\mathrm{cm}^{-1}$.

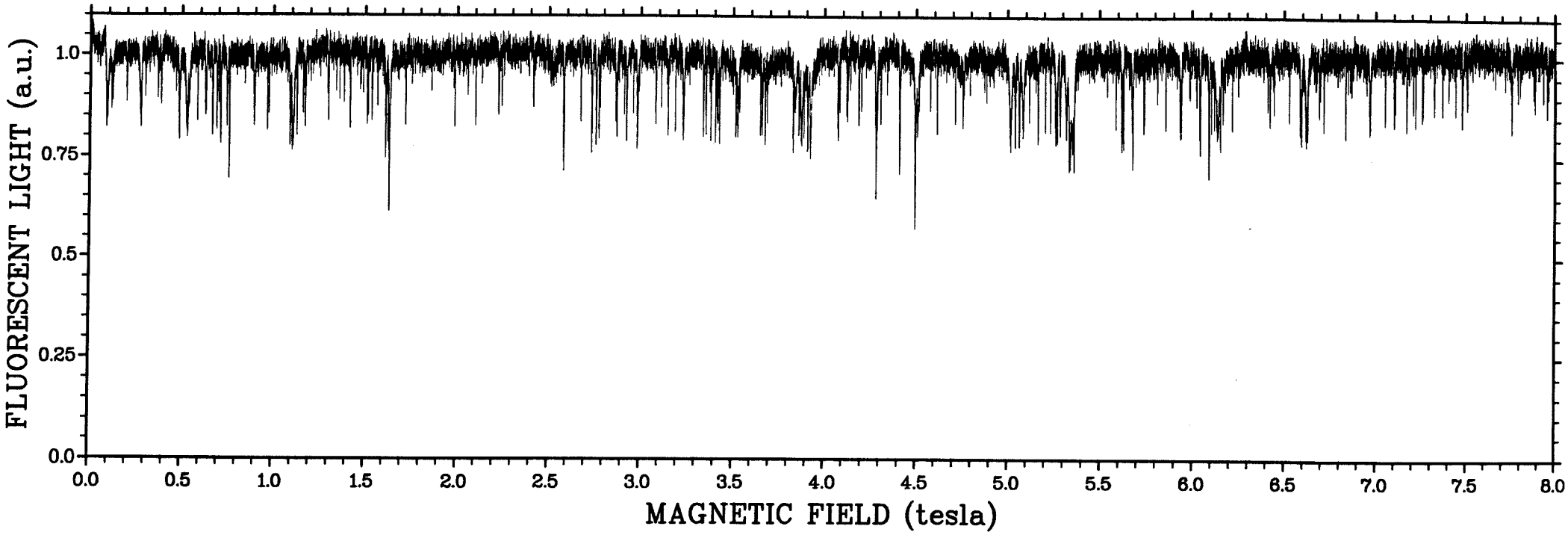
FIG. 5.11 - SPECTRE D'ANTICROISEMENTS DE L'ÉTAT $K_s = 0$, $N_s = I_s = 1$ (TRANSITION Q_1) DE L'ÉTAT VIBRATIONNEL 0^0

Dans les conditions ainsi décrites, le dénombrement des anticroisements (par comptage individuel) a été effectué chaque fois que cela était possible. Pour illustrer ceci nous avons choisi de présenter un certain nombre de spectres sous une forme «compressée» qui permet seulement de se rendre compte du comportement global. Les spectres d'états sans rotation sont présentés sur les figures 5.7 à 5.10. Un spectre d'un état possédant un structure hyperfine: 0^0 $K_s = 0$, $N_s = 1$, $I_s = 1$ (excité par une transition Q_1) est donné sur la figure 5.11 et une série de spectres de transitions R_0 ($N_s = K_s = 1$, $I_s = 0$) sur les figures 5.12 à 5.17. Le dénombrement ne pose aucun problème tant que les anticroisements sont isolés (on dira aussi résolus) comme cela est le cas pour la transition 0^0 $K_s = N_s = 0$. Par contre, la tâche est un peu plus ardue lorsque le recouvrement des anticroisements est fréquent. Si celui-ci est partiel ou occasionnel comme sur les spectres des niveaux 3^1 $K_s = N_s = 0$ et 0^0 $K_s = N_s = 1$, la distinction entre les anticroisements peut être faite sans trop de difficulté. En revanche, lorsque les recouvrements deviennent fréquents et importants, et que l'effet de «masquage» des petits anticroisements par les plus gros devient dominant, comme sur les spectres des états 3^3, toute estimation devient assez incertaine, voire nettement impossible dans le cas où le recouvrement est systématique comme cela est le cas de l'état 3^4.

On se reportera au tableau 5.1 pour discuter les différentes valeurs de densités d'anticroisements issues des différents spectres. On observe une évolution des densités sur les spectres obtenus à partir de l'excitation des transitions R_0 ($K_s = N_s = 1$) un peu similaire à celle obtenue sur les spectres des transitions P_1 ($K_s = N_s = 0$) malgré des différences évidentes. En effet, si l'évolution entre les états 0^0 et 3^1 est assez semblable (du point de vue des densités et des largeurs), entre les états vibrationnels 3^1 et 3^2 la progression (accroissement des largeurs et des densités) est beaucoup plus marquée sur les spectres des transitions P_1 que R_0. De même, les spectres des deux transitions R_0 de l'état vibrationnel 3^3 ne sont pas tout à fait identiques quoique finalement assez similaires, ils se rapprochent du spectre de la transition P_1 du même état vibrationnel.

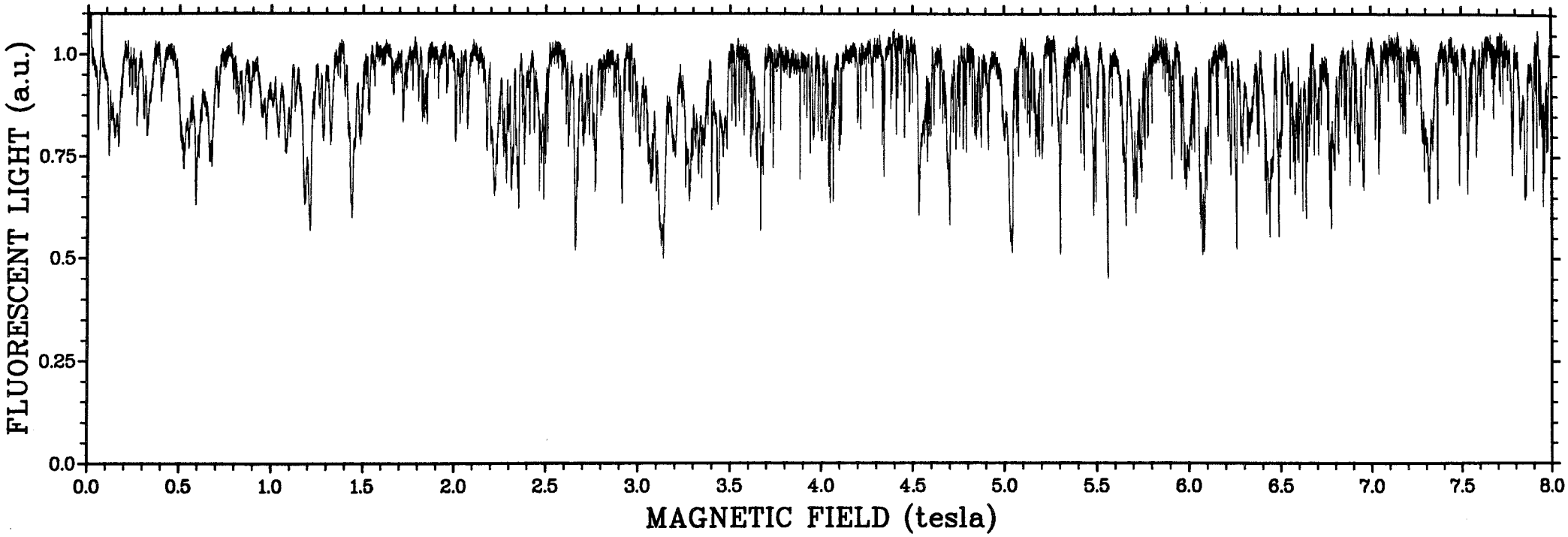
Pour pouvoir comparer les densités d'anticroisements des spectres des transitions R_0 et P_1 il est nécessaire d'adopter un raisonnement similaire à celui précédemment présenté et qui met à profit les règles de sélection rotationnelles. On peut montrer que pour $K_s = N_s = 1$ ($I_s = 0$), un niveau vibrationnel triplet générera 18 anticroisements fins si l'on considère les couplages $\Delta K = 0, \pm 1$ et 6 si l'on considère les couplages $\Delta K = 0$, ce qui donne une moyenne de 12 (voir figure 5.6). Nous avons tenu compte du fait que seuls les sous-niveaux $m_{N_s} = +1$ et $m_{N_s} = -1$ sont excités en polarisation σ. Cette hypothèse suppose bien évidemment que les anticroisements de structure fine sont tous résolus, ce qui n'est sûrement pas toujours vrai. Dans le cas où les anticroisements fins sont tous résolus leur amplitude est de 1/4 alors que s'ils ne le sont pas elle est de 1/2 (voir paragraphe 5.2.7).

Le tableau 5.1 permet de comparer les densités d'états vibrationnels triplets déduites des spectres d'anticroisements obtenus sur les transitions R_0 et P_1. Les résultats sont assez similaires pour l'état vibrationnel 0^0 mais deviennent vite assez dissemblables lorsque l'énergie d'excitation croit (c'est à dire en augmentant le nombre de quanta dans le mode ν_3'). D'ailleurs, sur



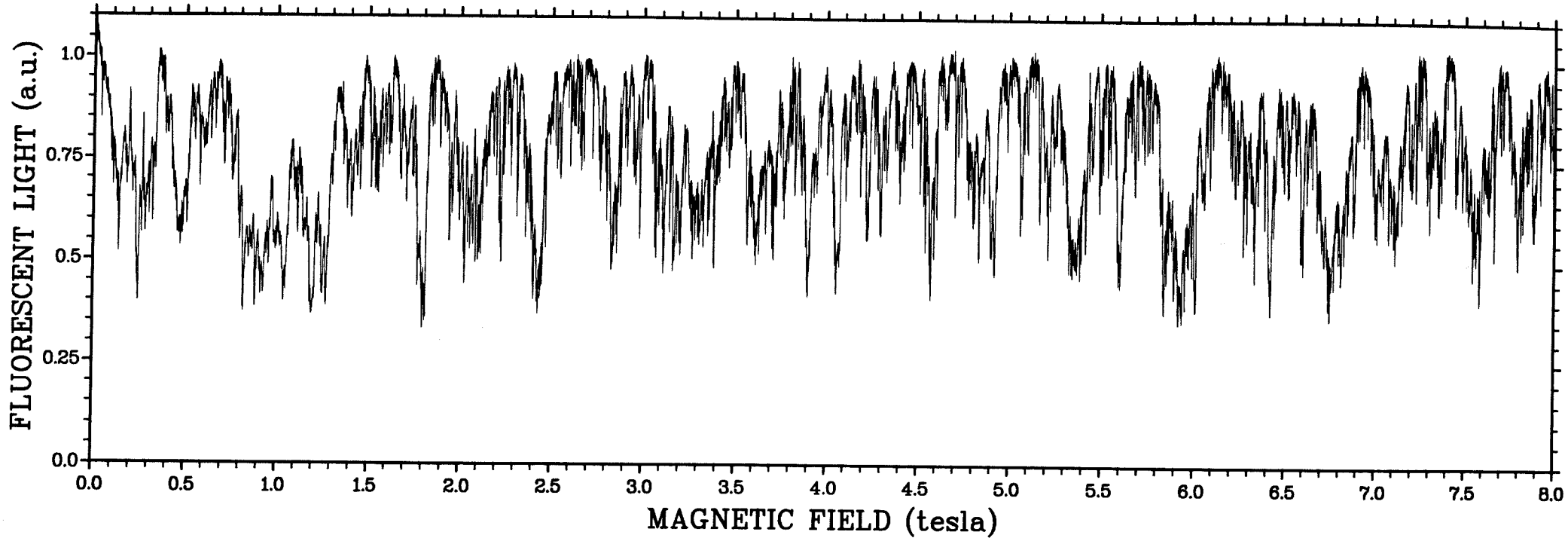
Ici 12 enregistrements de 65536 points ont été accumulés. Pression d'acétylène : 40 Pa (300 mtorr). Le spectre a subi un léger lissage (moyenne sur 2 points) pour réduire le bruit sur la figure.
Excitation en polarisation σ. Energie de la transition : $E = 42211.72\,\mathrm{cm}^{-1}$.

FIG. 5.12 - SPECTRE D'ANTICROISEMENTS DE L'ÉTAT $K_s = N_s = 1$, $I_s = 0$ (TRANSITION R_0) DE L'ÉTAT VIBRATIONNEL 0^0



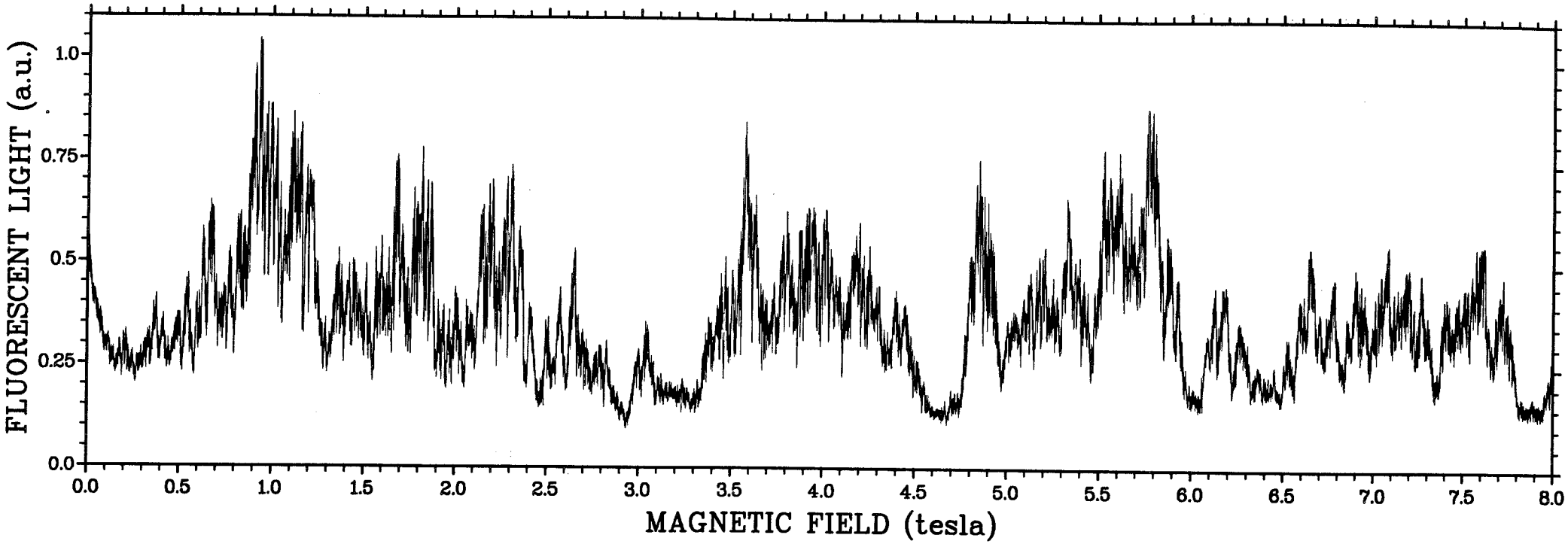
Ici 22 enregistrements de 65536 points ont été accumulés. Pression d'acétylène : 14 Pa (105 mtorr). Le spectre a subi un léger lissage (moyenne sur 2 points) pour réduire le bruit sur la figure.
Excitation en polarisation σ. Energie de la transition : $E = 43260.25\,\mathrm{cm}^{-1}$.

FIG. 5.13 - SPECTRE D'ANTICROISEMENTS DE L'ÉTAT $K_s = N_s = 1$, $I_s = 0$ (TRANSITION R_0) DE L'ÉTAT VIBRATIONNEL 3^1



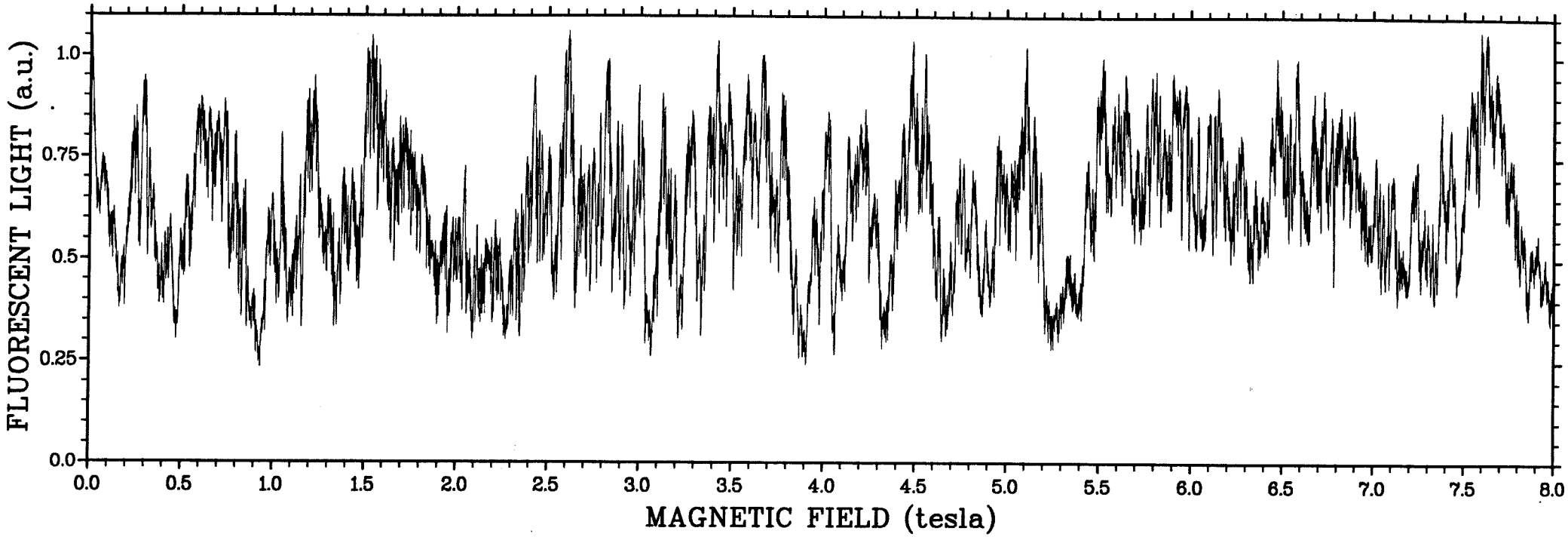
Ici 9 enregistrements de 65536 points ont été accumulés. Pression d'acétylène : 8.6 Pa (65 mtorr). Le spectre a subi un léger lissage (moyenne sur 2 points) pour réduire le bruit sur la figure.
Excitation en polarisation σ. Energie de la transition : $E = 44291.43\,\mathrm{cm}^{-1}$.

FIG. 5.14 - SPECTRE D'ANTICROISEMENTS DE L'ÉTAT $K_s = N_s = 1$, $I_s = 0$ (TRANSITION R_0) DE L'ÉTAT VIBRATIONNEL 3^2



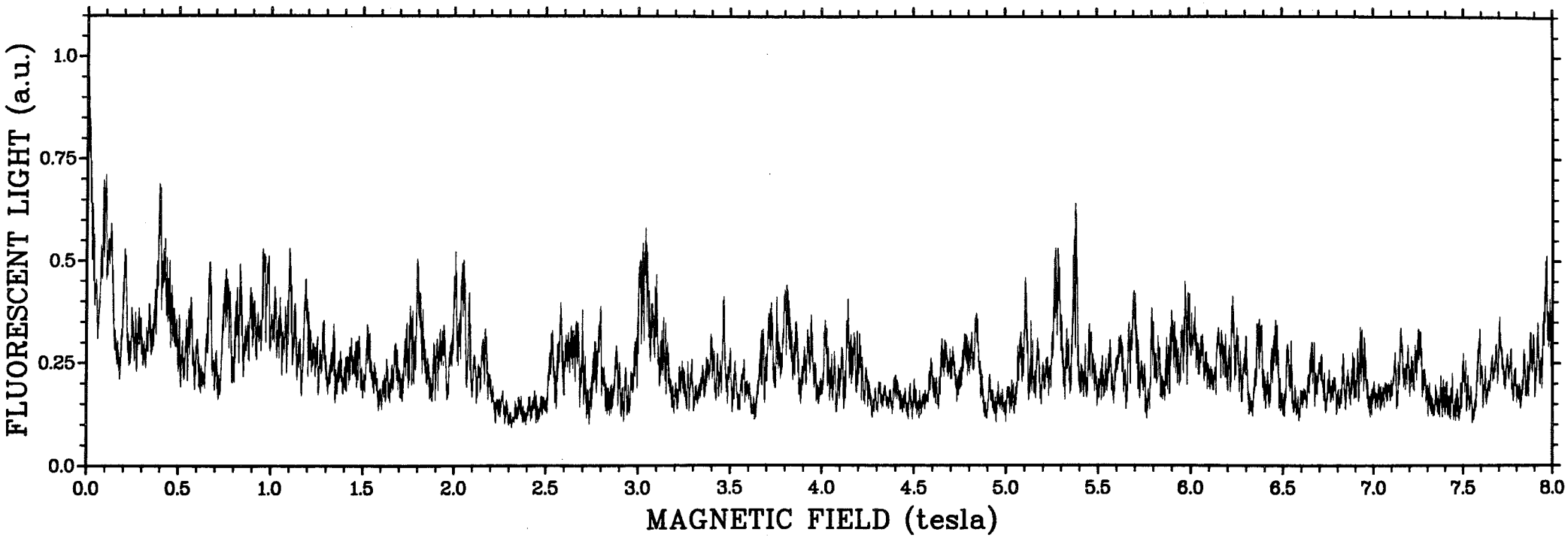
Ici 4 enregistrements de 65536 points ont été accumulés. Pression d'acétylène : 8.6 Pa (65 mtorr). Le spectre a subi un léger lissage (moyenne sur 2 points) pour réduire le bruit sur la figure.
Excitation en polarisation σ. Energie de la transition : $E = 45303.16\,\mathrm{cm}^{-1}$.

FIG. 5.15 - SPECTRE D'ANTICROISEMENTS DE L'ÉTAT $K_s = N_s = 1$, $I_s = 0$ (TRANSITION R_0 DE PLUS BASSE ÉNERGIE) DE L'ÉTAT VIBRATIONNEL 3^3



Ici 7 enregistrements de 65536 points ont été accumulés. Pression d'acétylène : 8.6 Pa (65 mtorr). Le spectre a subi un léger lissage (moyenne sur 2 points) pour réduire le bruit sur la figure.
Excitation en polarisation σ. Energie de la transition : $E = 45303.70\,\mathrm{cm}^{-1}$.

FIG. 5.16 - SPECTRE D'ANTICROISEMENTS DE L'ÉTAT $K_s = N_s = 1$, $I_s = 0$ (TRANSITION R_0 DE PLUS HAUTE ÉNERGIE) DE L'ÉTAT VIBRATIONNEL 3^3



Ici 7 enregistrements de 65536 points ont été accumulés. Pression d'acétylène : 8.6 Pa (65 mtorr). Le spectre a subi un léger lissage (moyenne sur 2 points) pour réduire le bruit sur la figure.
Excitation en polarisation σ. Energie de la transition : $E = 46290.73\,\mathrm{cm}^{-1}$.

FIG. 5.17 - SPECTRE D'ANTICROISEMENTS DE L'ÉTAT $K_s = N_s = 1$, $I_s = 0$ (TRANSITION R_0) DE L'ÉTAT VIBRATIONNEL 3^4

l'état vibrationnel 3^3 les spectres d'anticroisements obtenus sur les différentes transitions sont finalement assez semblables (comparaison des figures 5.10 et 5.16) alors que notre hypothèse prévoyait une densité d'anticroisements se réduisant dans un rapport allant de 12 à 3 (soit 4).

Dans l'hypothèse où la structure fine triplet ne serait pas résolue (écart entre les composantes $m_{N_t} = 1$ et $m_{N_t} = -1$[3] inférieure à la largeur moyenne des anticroisements) le nombre moyen d'anticroisements observés pour un état vibrationnel triplet donné, serait ramené de 12 à 7 alors que l'amplitude des anticroisements serait doublée (voir précédemment). La réduction de ce nombre d'anticroisements a comme conséquence d'augmenter la densité d'états vibrationnels déduite (nombre entre parenthèses dans le tableau 5.1). Elle serait, cependant, encore insuffisante pour expliquer nos observations, du moins sur les spectres des états vibrationnels 3^2 et 3^3 bien que, l'évolution de l'amplitude des anticroisements, soit grossièrement dans le rapport 2 attendu : de 1/2 à 1/4 (voir figures). On observera que cette hypothèse conduit à une densité d'états évaluée à partir du spectre de l'état rovibrationnel 0^0 $K_s = N_s = 1$, proche de celle évaluée sur l'état 0^0 $K_s = N_s = 0$. Ceci serait un point positif mais alors l'amplitude moyenne des anticroisements (partiellement résolus dans un cas) d'un spectre à l'autre devrait être dans un rapport allant de 1/2 à 3/8 (moyenne de 1/2 et de 1/4), ce qui n'est pas tout à fait le cas si l'on compare les figures 5.7 et 5.12.

In fine, nous noterons que l'analyse détaillée des spectres, notamment lorsque la densité est élevée, révèle des allures d'anticroisements assez surprenantes faisant parfois douter que les formes observées soient issues de la superposition de courbes de type lorentziennes, mais nous sommes généralement parvenus à les modéliser à peu près convenablement.

5.2.5 Comparaison des densités d'états calculées et observées

Les densités d'états vibrationnels triplets (auxquelles sont attribués les anticroisements) sont évaluables théoriquement si l'on connaît les positions énergétiques des fonds de puits électroniques triplets. Ceux-ci sont plutôt mal connus expérimentalement : seules des transitions par impacts d'électrons, donc avec une résolution assez faible, ont permis de fixer l'un d'entre eux : état T_2 en configuration *trans* (Wilden *et al.*, 1977), voir tableau 5.2. Cependant, plusieurs calculs théoriques prédisent l'existence et les énergies d'autres états triplets (voir tableau 5.3). En s'inspirant de ces travaux, on peut s'intéresser aux deux états électroniques triplets de plus basse énergie T_1 et T_2 (en configuration *cis* et/ou *trans*) dont on évalue les densités d'états vibrationnels au voisinage des états rovibrationnels (de l'état singulet $\tilde{A}$) dont nous avons acquis les spectres d'anticroisements. Nous supposons des formes de puits de potentiel similaires à celle de l'état électronique singulet $\tilde{A}$ (en l'occurrence, que les fréquences des modes de vibrations sont identiques à celles de ce dernier).

[3]Ceci concerne le cas des spectres obtenus par excitation des transitions R_0.

Niveaux vibrationnels (S_1)	Energies triplet[a] (cm^{-1})	Densités calculées[b,c] (comptage) (par cm^{-1}) (a_g, a_u, b_g, b_u)	Densités calculées[c] (algébrique) (par cm^{-1})	Densité d' AC sur transition $P_1^{(d)}$ (par tesla)	Densité d'états vibrationnelle[e] (extraite de P_1) (par cm^{-1})	Densité d' AC sur transition $R_0^{(f)}$ (par tesla)	Densité d'états vibrationnelle[g] (extraite de R_0) (par cm^{-1})
0^0	13850 (T_2 *trans*)	0.54 (0.17 0.13 0.11 0.14)	0.59	9 ± 0.5	3.2 ± 0.2	25.5 ± 1.5	2.27 ± 0.13 (3.90 ± 0.23)
	15250 (T_1 *trans*)	0.89 (0.27 0.22 0.16 0.24)	0.96				
	18250 (T_1 *cis*)	2.2 (0.62 0.50 0.49 0.62)	2.4				
3^1	14900 (T_2 *trans*)	0.79 (0.25 0.19 0.15 0.19)	0.86	38 ± 4	13.6 ± 1.4	62 ± 13	5.5 ± 1.2 (9.5 ± 2.0)
	16300 (T_1 *trans*)	1.3 (0.39 0.28 0.23 0.35)	1.3				
	19300 (T_1 *cis*)	3.0 (0.78 0.63 0.67 0.90)	3.1				
3^2	15930 (T_2 *trans*)	1.1 (0.30 0.27 0.26 0.27)	1.2	74 ± 10	26.4 ± 3.6	69 ± 16	6.2 ± 1.4 (10.5 ± 2.4)
	17330 (T_1 *trans*)	1.7 (0.51 0.40 0.36 0.44)	1.8				
	20330 (T_1 *cis*)	3.9 (1.0 0.78 0.90 1.2)	4.0				
3^3	16940 (T_2 *trans*)	1.5 (0.43 0.36 0.34 0.39)	1.6	117 (−15, +30)	42 (−5, +11)		
	18340 (T_1 *trans*)	2.2 (0.60 0.55 0.54 0.55)	2.4				
	21340 (T_1 *cis*)	5.0 (1.4 1.3 1.1 1.3)	5.2				

[a]énergies données par rapport au fond des puits triplets en adoptant pour énergie électronique des états T_1 et T_2 les valeurs proposées par Binkley (1984) qui sont des valeurs intermédiaires en regard de celles proposées par les autres auteurs (voir tableau 5.3) et bien que la valeur expérimentale de la seule transition singulet-triplet observée jusqu'à présent ne soit en accord avec celle proposées par Binkley (1984) qu'à $2000\,\mathrm{cm}^{-1}$ près (voir tableau 5.2).

[b]densités calculées par comptage données, pour l'ensemble des symétries et, pour chacune des symétries prises séparément a_g ou a_1, a_u ou a_2, b_g ou b_1 et b_u ou b_2 en supposant que dans le cas d'une configuration *cis* les énergies des modes de vibration sont identiques à celles de la configuration *trans*. Les valeurs soulignées correspondent aux densités d'états a_g et/ou b_g qui sont théoriquement les seules auxquels on puisse accéder.

[c]fréquences vibrationnelles utilisées pour évaluer les densités sont extraites du tableau 2.1.

[d]densités d'anticroisements obtenues par comptage direct sur les spectres des transitions ${}^{p_1}P_1$ $(K_s = N_s = I_s = 0)$, l'incertitude sur les valeurs données ici sont d'autant plus élevées que l'on observe un grand nombre d'anticroisements superposés.

[e]densités d'états vibrationnels déduites des spectres d'anticroisements en supposant qu'un état vibrationnel triplet donne naissance à en moyenne 3 (2 pour $K_t = 0$ et 4 pour $K_t = 0$ et 1) anticroisements de structure fine : $m_{N_t} = \pm 1$ $(m_S = \mp 1)$, $(N_t = 0)$, $g = 2.0023$ (1 tesla correspond à $\sim 0.935\,\mathrm{cm}^{-1}$). Les couplages avec des états $m_{N_t} = +1$ correspondent à des états situés en dessous le l'état excité en champ nul et les couplages $m_{N_t} = -1$ à des états situés en dessus en champ nul (voir figure 5.6), ces deux types d'anticroisements sont observables même si on observe l'un ou l'autre (ils ne sont pas distinguables).

[f]densités d'anticroisements obtenues par comptage direct sur les spectres des transitions ${}^{r_0}R_0$ $(K_s = N_s = 1,\ I_s = 0)$, pour l'état 3^3 deux spectres ont été obtenus (dédoublement de la transition) mais aucun des deux ne permet réellement de déterminer une densité d'anticroisements compte tenu de leur recouvrement presque systématique.

[g]densités d'états vibrationnels déduites du comptage direct du nombre d'anticroisments sur les spectres des transitions ${}^{r_0}R_0$ en tenant compte du nombre de niveaux rotationnels moyens couplés possibles (12) en incluant les sous-niveaux de structure fine (voir figure 5.6) ; entre parenthèses figurent les densités déduites dans le cas où la structure fine ne serait pas résolue (7 anticroisements liés à un état vibrationnel triplet).

TAB. 5.1 - COMPARAISON ENTRE LES DENSITÉS D'ÉTATS OBSERVÉES ET CALCULÉES

5.2.5.1 Calculs de densités d'états

Le tableau 5.1 donne les densités d'états calculées pour trois positions de fond de puits triplets correspondant grossièrement aux états de plus basse énergie prédits (ceux qui donnent donc les densités les plus élevées). Cette évaluation est faite par deux méthodes différentes qui toutes les deux présupposent des formes de puits harmoniques pour chacun des modes normaux. La première consiste à construire les niveaux d'énergies vibrationnels (par rapport au fond du puits) puis à effectuer le comptage de ces états au voisinage d'une énergie donnée en utilisant la formule (2.39), en tenant compte des symétries vibrationnelles. La seconde méthode consiste à utiliser une formule analytique, fournissant la densité de niveaux vibrationnels en fonction de l'écart d'énergie par rapport au fond du puits. On trouvera dans Robinson and Holbrook (1972) l'établissement d'une telle formule dans le cadre d'une approximation dite «classique» :

$$\rho(E) = \frac{E^{n-1}}{(n-1)!\ \prod_{i=1}^{n} \hbar\,\omega_i} \tag{5.1}$$

où n est le nombre de mode normaux et les ω_i sont les fréquences de chacun des modes (voir paragraphe 2.3.3). Dans une approximation semi-classique on introduit l'énergie de point zéro, ce qui donne :

$$E_z = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \hbar\,\omega_i \tag{5.2}$$

d'où :

$$\rho_{vib}(E) = \frac{(E_v + E_z)^{n-1}}{(n-1)!\ \prod_{i=1}^{n} \hbar\,\omega_i} \tag{5.3}$$

où : $E_v = \sum_{i=1}^{n} v_i\,\hbar\,\omega_i$ (v_i : nombre de quanta dans le mode i).

Cette formule est encore connue sous le nom d'approximation de Marcus-Rice (Marcus and Rice, 1951) qui est en faite le premier terme d'un développement en série dont la troncature au premier terme est particulièrement justifiée si $E_v > E_z$ et si le nombre de modes n'est pas trop élevé (Haarhoff, 1963). Elle est connue pour donner une surévaluation des densités d'états calculées par rapport au comptage direct (ce qui est d'ailleurs le cas ici, voir tableau 5.1) c'est pourquoi il a été proposé d'introduire un coefficient empirique devant le terme E_v pour compenser cet effet (Robinson and Holbrook, 1972).

5.2.5.2 Discussion

La première chose que nous remarquons lorsque l'on suit l'évolution des densité d'états prédites en fonction de l'énergie d'excitation est le relativement faible accroissement de cette densité quand on passe de l'état vibrationnel 0^0 à l'état 3^3 : en gros un facteur 2 voire 3, mais pas plus. On comprend d'ailleurs que, dans ces conditions, les différents écarts d'énergie supposés entre les états triplets n'induisent que des variations d'un facteur 3 à 4 dans les

densités d'états vibrationnels pour chacun des états vibrationnel de l'état électronique $\tilde{A}$. Cette variation relativement faible d'un état vibrationnel à l'autre contraste très fortement avec celle des densités d'anticroisements observées (cette variation est la plus marquée sur les transitions P_1) ou bien avec les densités d'états vibrationnels qui en sont déduites.

L'autre fait à retenir est le possible accord entre les densités vibrationnelles calculées et celle déduite des observations pour le mode 0^0 : $3.2(\pm 0.2)$ niveaux/cm^{-1} pour l'état $K_s = N_s = I_s = 0$, 2.3 à 4.0 pour l'état $K_s = N_s = 1$ suivant que nous considérons ou non le recouvrement des structures fines triplets (voir discussion du début du paragraphe 5.2). Ces valeurs sont à comparer à des densités d'états a_g et b_g calculées (plus précisément de leur somme) variant de 0.30 à 1.1 niveaux/cm^{-1}. Cet accord n'est certes qu'assez partiel (facteur 2 à 3) et il serait plus satisfaisant si nous incluons, d'une part les deux états électroniques (gain d'un facteur deux environ) et, d'autre part toutes les symétries vibrationnelles triplets (gain d'un autre facteur deux). Il nous faut remarquer que les transitions *trans-cis* sont interdites ce qui joue en défaveur de l'accord si nous nous en tenons aux géométries proposées. Nous n'avons pas, jusqu'à présent, distingué les deux états électroniques triplets qui, à cause de leur symétrie différente, peuvent générer un nombre différent d'anticroisements. Le raisonnement que nous avons suivi revient à supposer que les anticroisements interviennent de façon identique ou bien encore que les couplages *singulet-triplet* se produisent entre des fonctions d'onde dont la symétrie triplet (donc avec des règles de sélection $\Delta K = 0$ ou $\Delta K = 0, \pm 1$) est fixée par les états vibrationnels triplets (voir le tableau 5.5 où l'on a calculé les densités d'anticroisements que l'on devrait observer compte tenu de l'hypothèse formulée sur les règles de sélection et des positions théoriques des états électroniques triplets). L'hypothèse du non-découplage des fonctions d'onde électronique et vibrationnelle est tout à fait recevable si nous nous reportons aux observations effectuées sur la molécule de glyoxal (Dupré *et al.*, 1983). Par contre, si nous supposons que ceux sont les symétries électroniques (par l'intermédiaire des composantes de l'opérateur moment cinétique : voir formule 2.139) qui gèrent les couplages $\Delta K = 0$ ou $\Delta K = 0, \pm 1$, alors le désaccord entre les résultats issus des observations et les calculs devient plus important comme le montre le tableau 5.4 puisque c'est une densité de 1.1 anticroisements/T que nous devrions observée, comparée à une densité effectivement observée de 3.2 ou de 2.3 à 4.0 suivant l'état rotationnel considéré (voir tableau 5.1).

D'évidence, il ressort de ces différentes discussions que le seul accord envisageable entre les densités vibrationnelles observées et les évaluations théoriques concerne l'état vibrationnel 0^0, état en dehors duquel les densités observées sont beaucoup trop grandes par rapport aux évaluations théoriques. Les densités observées varient de plus d'un ordre de grandeur alors que les densités d'anticroisements théoriques auxquelles elles sont comparées ne varient que d'un facteur 2.5 environ. Une modification de la position énergétique des états triplets, ou bien même, de leur nombre (dans le cas où l'on aurait des doutes sur les prédictions théoriques) ne peut fondamentalement remettre en cause ce désaccord même s'il pouvait favoriser un meilleur accord pour l'état 0^0. De même, la prise en compte d'autres types de couplage offrant des règles de sélection moins strictes (permettant donc un plus grand nombre d'anticroisements,

ENERGIES	TRANSITIONS	AUTEURS	TECHNIQUES
5.2 et 6.0 eV 42000 et 48000 cm^{-1}		Kuppermann *et al.*, 1968	Spectrométrie électronique par impact d'électrons
5.2 et 6.1 eV 42000 et 49200 cm^{-1}		Trajmar *et al.*, 1968	Spectrométrie électronique par impact d'électrons
< 4.7 eV < 38000 cm^{-1}		Burton and Hunziker, 1972	Réaction de photo-sensibilité du mercure en absorption
4.5 eV 36300 cm^{-1}	*linéaire* $\leftrightarrow$ *trans*	Hemminger *et al.*, 1976	Impact électronique en jet détection d'électrons Auger
4.367 (7) eV 35220 (60) cm^{-1}	$^1\Sigma_g^+ \leftrightarrow {}^3A_u$	Wilden *et al.*, 1977	Spectroscopie de perte d'énergie par impact électronique
7387.8 ± 0.5 cm^{-1}	$^3A_2 \leftrightarrow {}^3B_2$	Wendt *et al.*, 1979	Réaction de photo-sensibilité du mercure en absorption infra-rouge

Dans ce tableau on trouve les différentes transitions observées expérimentalement mettant en jeu 1 ou 2 états électroniques triplets. Un seul résultat semble donner une valeur précise (celle-ci n'a cependant jamais été confirmée).

TAB. 5.2 - LES QUELQUES TRANSITIONS ÉLECTRONIQUES IMPLIQUANT DES ÉTATS TRIPLETS

		Kammer 1970	Demoulin and Jungen 1974	Demoulin 1975	Wetmore and Schaefer III 1978	Peric *et al.* 1984	Binkley 1984	Lischka and Karpfen 1986
$\tilde{A}$	^1A_u	6.91 eV 55700 cm^{-1}		5.22 eV 42100 cm^{-1}				5.46 eV 44000 cm^{-1}
	$^1\Sigma_u^-$	7.81 eV 63000 cm^{-1}	6.69 eV 54000 cm^{-1}	6.31 eV 50900 cm^{-1}		6.39–6.50 eV 51500–52400 cm^{-1}		7.42 eV 59800 cm^{-1}
	$^1A_2$	7.18 eV 57900 cm^{-1}		5.62 eV 45300 cm^{-1}				5.88 eV 47400 cm^{-1}
T_1 ($\tilde{a}$)	$^3B_2$	4.84 eV 39000 cm^{-1}		3.55 eV 28600 cm^{-1}	3.49 eV 28100 cm^{-1}		84.6 kcal/mol 29600 cm^{-1}	3.84 eV 31000 cm^{-1}
	$^3\Sigma_u^+$	6.20 eV 50000 cm^{-1}	5.02 eV 40500 cm^{-1}	4.55 eV 36700 cm^{-1}				5.61 eV 45200 cm^{-1}
	^3B_u	5.12 eV 41300 cm^{-1}		3.73 eV 30100 cm^{-1}	3.84 eV 31000 cm^{-1}		93.2 kcal/mol 32600 cm^{-1}	4.12 eV 33200 cm^{-1}
T_2 ($\tilde{b}$)	$^3A_u^\dagger$	5.99 eV 48300 cm^{-1}		4.40 eV 35500 cm^{-1}	4.18 eV 33700 cm^{-1}		97.3 kcal/mol 34000 cm^{-1}	4.55 eV 36700 cm^{-1}
	$^3\Delta_u$	7.02 eV 56000 cm^{-1}	5.87 eV 47300 cm^{-1}	5.43 eV 43800 cm^{-1}				6.60 eV 53200 cm^{-1}
	$^3A_2$	6.15 eV 49600 cm^{-1}		4.65 eV 37500 cm^{-1}	4.56 eV 36800 cm^{-1}			4.89 eV 39400 cm^{-1}
T_3	^3B_u			5.38 eV 43400 cm^{-1}				5.78 eV 46600 cm^{-1}
	$^3\Delta_u$	7.02 eV 56600 cm^{-1}	5.87 eV 47300 cm^{-1}	5.43 eV 43800 cm^{-1}				6.60 eV 53200 cm^{-1}
	$^3B_2$			5.38 eV 43400 cm^{-1}				5.88 eV 47400 cm^{-1}
T_4	^3A_u			6.26 eV 50500 cm^{-1}				6.72 eV 54200 cm^{-1}
	$^3\Sigma_u^-$	7.81 eV 63000 cm^{-1}	6.69 eV 54000 cm^{-1}	6.31 eV 50900 cm^{-1}				7.38 eV 59500 cm^{-1}
	$^3A_2$			6.26 eV 50500 cm^{-1}				6.72 eV 54200 cm^{-1}

Position des fonds de puits (par rapport à l'état fondamental) et symétries des différents états électronique (selon différents auteurs).
†état observé expérimentalement (voir tableau 5.2).

TAB. 5.3 - ENERGIES THÉORIQUES DE DIFFÉRENTS ÉTATS SINGULET ET TRIPLETS DE PLUS BASSE ÉNERGIE DANS L'ACÉTYLÈNE

$^1\Gamma_v$	$^1\Gamma_e$	Γ_{so}	$^3\Gamma_e$	$^3\Gamma_v$	$\rho(^3\Gamma_v)$	Nombres de sous-niveaux couplés	Densités d'anticroisements (par tesla)
a_g	A_u	A_g ($\Delta K = 0, \pm 1$)	A_u (T_2)	a_g	0.17	4	0.64
		B_g ($\Delta K = 0$)	B_u (T_1)	a_g	0.27	2	0.50
							1.14

Symétries et densités d'anticroisements théoriques (cas d'un couplage avec découplage des fonctions d'ondes électronique et vibrationnelle) obtenues à partir des positions en énergie et des symétries des états électroniques triplets (Blinkley, 1984). On pourra se reporter au tableau 5.1 pour comparer ces densités d'anticroisements avec celles observées, et au tableau 2.8 pour les considérations de symétrie.

TAB. 5.4 - DENSITÉS D'ANTICROISEMENTS DUES AUX ÉTATS ÉLECTRONIQUES T_1 ET T_2 CAS LE CAS OÙ LA SYMÉTRIE VIBRATIONNELLE EST CONSERVÉE

voir tableau 2.9) ne saurait faire évoluer significativement ce constat.

Sous des aspects théoriques nous avons évoqué au paragraphe 3.2 le fait que des anticroisements puissent être induits par un couplage *singulet-triplet* de grande intensité (anticroisement à trois niveaux). Nous pourrions tenter, ici, de faire appel à ce mécanisme d'anticroisements induits pour expliquer les densités d'anticroisements plus élevées, voire beaucoup plus élevées, que celles attendues. Cependant, l'«induction» d'anticroisements provenant d'états triplets de $m_S = 0$ ou d'états vibrationnels singulets hautement excités (en très grand nombre) de l'état électronique fondamental $\tilde{X}$ devrait, à priori, conduire à un effet similaire d'accroissement des densités d'anticroisements sur chacun des spectres d'anticroisements étudiés. Nous n'étendrons pas plus ici cette possible interprétation qui ne peut être retenue dans son assertion la plus simple. Elle sera néanmoins développée dans un paragraphe ultérieur en en présentant tout l'intérêt.

5.2.6 Analyse des largeurs des anticroisements de l'état 0^0 $K_s = N_s = 0$ ($I_s = 0$)

En plus de l'analyse de la densité d'anticroisements précédemment présentée, une analyse de la largeur des anticroisements est possible, au moins tant que leur recouvrement est faible (et que donc, le produit de la densité d'anticroisements par leur demi-largeur est faible $\rho_{AC} \cdot w \ll 1$). En pratique nous nous limiterons ici au seul spectre de l'état 0^0 $K_s = N_s = I_s = 0$. Les 72 anticroisements observés sur celui-ci ont tous été analysés individuellement. Pour chacun d'entre

$^1\Gamma_{ev}$	Γ_{so}	$^3\Gamma_{ev}$	$^3\Gamma_e$	$^3\Gamma_v$	$\rho\,(^3\Gamma_v)$	Nombres de sous-niveaux couplés	Densités d'anticroisements (par tesla)
A_u	A_g ($\Delta K = 0, \pm 1$)	A_u	B_u (T_1)	b_g	0.16	4	0.60
			A_u (T_2)	a_g	0.17	4	0.64
	B_g ($\Delta K = 0$)	B_u	B_u (T_1)	a_g	0.27	2	0.50
			A_u (T_2)	b_g	0.11	2	0.21
							1.9

Symétries et densités d'anticroisements théoriques (cas d'un couplage sans découplage des fonctions d'ondes électronique et vibrationnelle) obtenues à partir des positions en énergie et des symétries des états triplets (Blinkley, 1984). On pourra se reporter au tableau 5.1 pour comparer ces densités d'anticroisements avec celles observées et au tableau 2.8 pour les considérations de symétrie.

TAB. 5.5 - DENSITÉS D'ANTICROISEMENTS DUES AUX ÉTATS ÉLECTRONIQUES T_1 ET T_2 DANS LE CAS OÙ LA SYMÉTRIE VIBRONIQUE EST CONSERVÉE

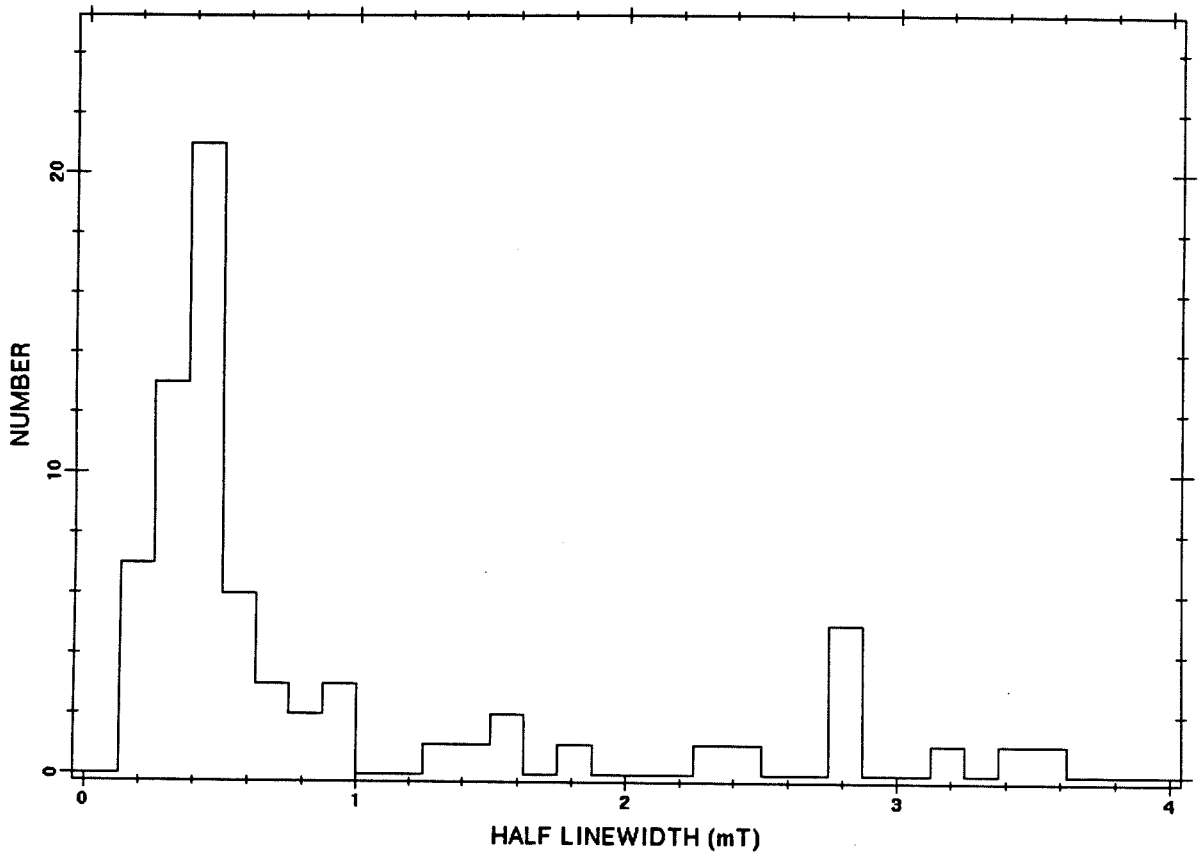
eux nous avons ajusté 4 paramètres (ligne de base, centre, demi-largeur, amplitude) pour décrire la forme lorentzienne supposée. Nous avons numéroté de 1 à 72 chacun des anticroisements : voir figure 5.7. Leur analyse nécessite de faire appel à parfois plus de 4 paramètres (soit à un multiple de 3, plus un pour la ligne de base) lorsqu'il y a un phénomène de superposition d'anticroisements (chacun d'entre eux étant toujours considéré comme indépendant des autres, c'est à dire non couplé). Pour une description formelle de la méthode de minimisation de la variance (méthode de «Marquardt») le lecteur pourra se reporter à l'ouvrage de Bevington (Bevington, 1969).

5.2.6.1 Analyse des demi-largeurs

Nous avons reporté sur la figure 5.18 l'histogramme des demi-largeurs. Celui-ci fait apparaître une forte proportion d'anticroisements de faibles demi-largeurs (valeur moyenne du pic estimée à 0.5 mT). La valeur moyenne des demi-largeurs est elle égale à 0.91 mT (avec un écart type de 0.98 mT). Cet histogramme semble donc montrer une abondance d'anticroisements étroits dont cependant peu possèdent une largeur inférieure à 0.4 mT. Ceci est attribué à la largeur de la fonction d'appareil équivalente introduite dans les spectres (convolution). Pour s'en assurer nous avons tracé le diagramme des amplitudes en fonction des demi-largeurs, ce dont nous discuterons au paragraphe suivant.

5.2.6.2 Analyse des amplitudes

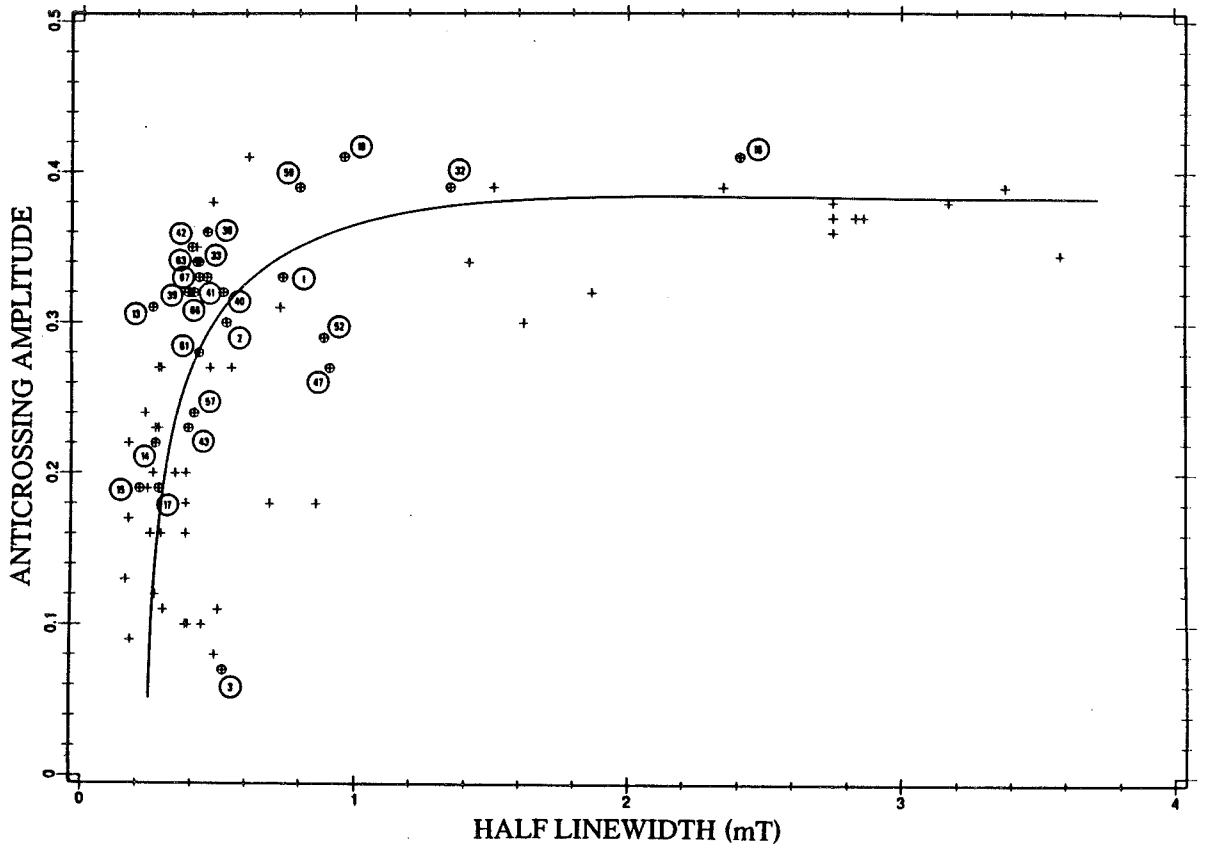
Nous voyons sur la figure 5.19 que les anticroisements de demi-largeurs supérieures à 0.7 mT possèdent tous une amplitude à peu près homogène d'environ 0.38 alors que nous pouvons qualitativement estimer (à quelques exceptions près) que, statistiquement, plus un anticroisement est étroit et plus son amplitude est faible. Cependant quelques anticroisements semblent échapper à ce comportement moyen. On remarque que l'amplitude moyenne des anticroisements ne subissant pas l'effet d'une convolution n'est pas égale à 0.5 comme attendu. Cette valeur de l'amplitude légèrement trop faible est sans doute attribuable à un décalage de zéro lié à la lumière diffusée résiduelle non compensé. Cet effet est net sur ce spectre (comparativement aux autres) à cause de la faiblesse du signal de fluorescence. Cependant, un effet de pression réduisant les durées de vie singulet et triplet peut donner lieu à un effet identique (voir figure 3.3) qui est d'autant plus important que les éléments de matrice de couplage sont petits (anticroisements étroits) ; ceci peut, tout comme l'effet des inhomogénéités de champ magnétique, expliquer le phénomène moyen observé d'affaiblissement de l'amplitude des anticroisements étroits.



Analyse du spectre de la figure 5.7.

Valeur moyenne obtenue : 0.91 mT, écart quadratique moyen : 0.98 mT.

FIG. 5.18 - HISTOGRAMME DES DEMI-LARGEURS DES ANTICROISEMENTS DU SPECTRE DE L'ÉTAT 0^0 ($K_s = N_s = I_s = 0$)



Analyse du spectre de la figure 5.7.

Les anticroisements numérotés ont été analysés par battements quantiques (voir paragraphe 5.3.5).

FIG. 5.19 - DIAGRAMME SUR LEQUEL ON A PORTÉ LES AMPLITUDES DES ANTICROISEMENTS DE L'ÉTAT 0^0 ($K_s = N_s = I_s = 0$) EN FONCTION DE LEUR DEMI-LARGEUR

5.2.7 Comportement de l'état 0^0 ($K_s = N_s = 1, I_s = 0$) à faible champ magnétique

Compte tenu des règles de sélection rotationnelles, un état vibrationnel triplet, s'il est couplé à l'état singulet excité, donnera un nombre d'anticroisements qui dépendra des nombres quantiques rotationnels N_s, K_s et m_{N_s}. Dans le cas d'une excitation par des transitions ${}^rO R_0$, deux types de polarisation peuvent être utilisés : σ et π. Chacune d'entre elles doit générer un spectre d'anticroisements différent puisque en polarisation σ (la seule possible sur le montage «SNCI»), seules les composantes $m_{N_s} = \pm 1$ sont peuplées ce qui permet d'observer un même état vibrationnel triplet par l'intermédiaire de 18 anticroisements fins si l'on suppose la règle de sélection rotationnelle $\Delta K = 0, \pm 1$ et 6 si l'on suppose la règle $\Delta K = 0$. En polarisation π (possible avec l'électro-aimant du MIT), seules les composantes $m_{N_s} = 0$ sont peuplées, ce qui permet d'observer le même état vibrationnel par l'intermédiaire de seulement 10 anticroisements fins s'ils suivent la règle de sélection $\Delta K = 0, \pm 1$ et 4 s'ils suivent la règle $\Delta K = 0$ (le tableau 5.6 donne pour chacun des anticroisements de structure fine l'intensité relative du couplage qui dépend bien évidemment du nombre m_{N_t}, relativement au couplage intrinsèque $V_{st}^{[0]}$). Ceci explique pourquoi les spectres d'anticroisements obtenu par l'intermédiaire de ces deux polarisations sont différents.

Sur la figure 5.20 nous avons reporté les deux spectres de l'état vibrationnel 0^0 obtenus dans les deux conditions d'excitation précédemment décrites (polarisations σ et π). Les conditions d'acquisition expérimentales sont cependant très différentes ce qui explique la différence de rapport signal/bruit liée au mode de collection de la lumière de fluorescence nettement plus favorable en électro-aimant (voir chapitre 4). En outre, la calibration en champ magnétique des spectres obtenus en aimant de type Bitter est tout à fait précise ($< 10^{-4}$: marqueurs RMN, voir paragraphe 4.5.1) alors que celle des spectres obtenus en électro-aimant est beaucoup moins précise ($< 10^{-1}$ sonde à effet Hall plus ou moins bien calibrée).

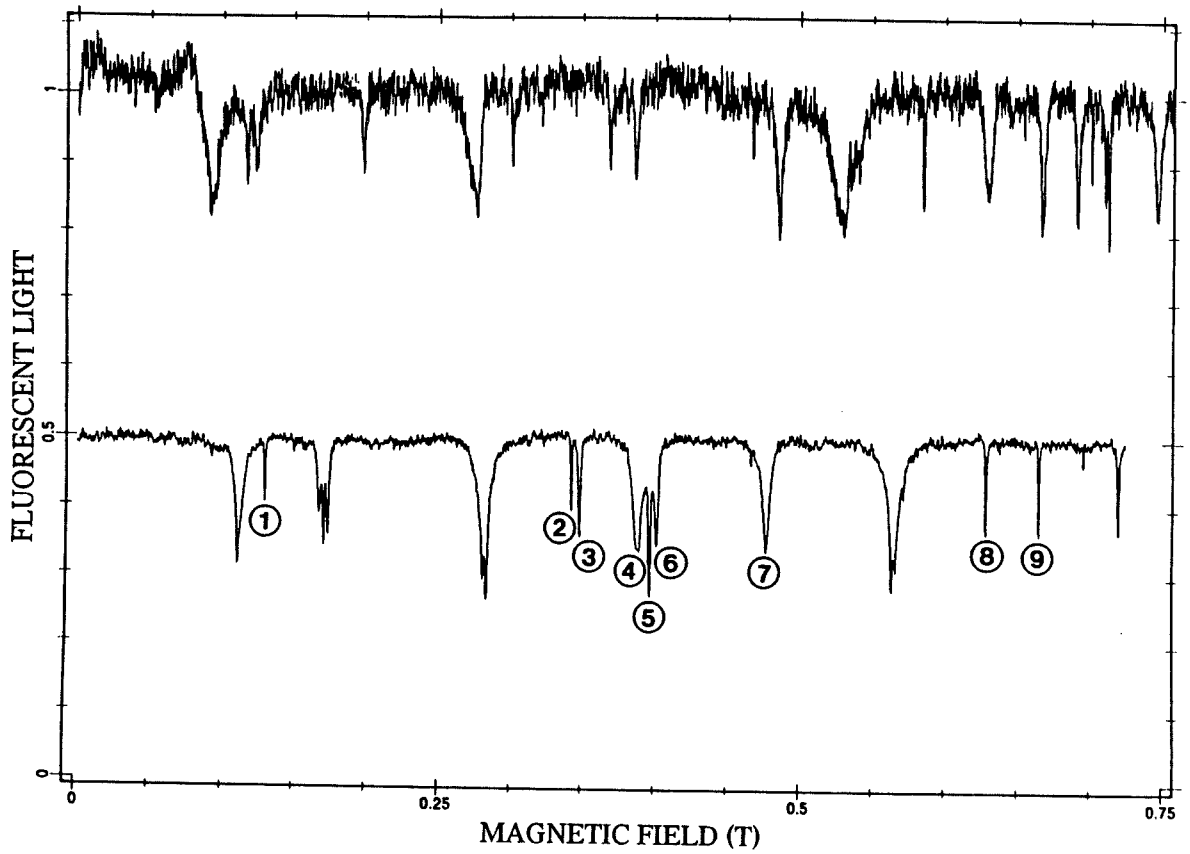
En comparant les deux spectres nous observons une certaine similitude quant à leur allure générale : intensité des couplages, nombre d'anticroisements, amplitude, quoiqu'ils ne soient pas superposables. On remarquera en outre que les densités moyennes d'anticroisements ne sont pas dans le rapport attendu (12 à 7). La faiblesse statistique des l'échantillons ne permet pas de discuter plus profondément cet écart. D'autre part, le fait que les anticroisements observés sur le spectre obtenu en polarisation π ne se retrouvent pas dans celui obtenu en polarisation σ permet de penser (si l'on s'en tient à notre modèle) que la structure fine des états triplets (séparation entre les différentes valeurs de m_{N_t}) est assez nettement supérieure aux couplages en jeu.

La comparaison de ces deux spectres est en définitive assez peu instructive quantitativement puisque nous pouvons seulement en déduire que les écarts entre les états de structure fine triplet sont, en moyenne, bien supérieurs au couplage *singulet-triplet*.

EXCITATION R_0	$N_s = 1$ $K_s = 1$	$N_t = 0$ $K_t = 0$		$N_t = 1$ $K_t = 0,1$		$N_t = 2$ $K_t = 0,1,2$	
	m_{N_s}	m_{N_t}	$V_{so}/V_{so}^{[0]}$	m_{N_t}	$V_{so}/V_{so}^{[0]}$	m_{N_t}	$V_{so}/V_{so}^{[0]}$
π	0			-1 $(+1)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	-1 $(+1)$	$\sqrt{\frac{2}{5}}$
σ	$+1$	0	1	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0 (2)	$\sqrt{\frac{3}{5}}$ $\left(\frac{1}{\sqrt{10}}\right)$
	-1	(0)	(1)	(0)	$\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)$	-2 (0)	$\frac{1}{\sqrt{10}}$ $\left(\sqrt{\frac{3}{5}}\right)$

On a indiqué les sous-niveaux triplets couplés avec leur rapport de couplage $V_{so}/V_{so}^{[0]}$: rapport de l'élément de matrice en base découplée (fonction de m_{N_t}) par rapport à sa valeur en base couplée (où le nombre quantique m_N n'a pas de sens : voir paragraphe 2.6.4.1) pour $m_S = 1$. Entre parenthèses les sous-niveaux couplés pour $m_S = -1$.

TAB. 5.6 - INTENSITÉ DES COUPLAGES SINGULET-TRIPLET (SPIN-ORBITE) DANS LE CAS D'UNE ÉXCITATION $^{r_0}R_0$



La courbe supérieure a été obtenue en polarisation σ (détails de la figure 5.12).
La courbe inférieure (décalée de 0.5 en ordonnée et divisée par un facteur 2 : l'origine des ordonnées est le même pour les deux courbes) a été obtenue en polarisation π (électro-aimant). Pression 6.7 Pa (50 mtorr).
Les anticroisements numérotés ont été analysés par battements quantiques.

FIG. 5.20 - SPECTRES D'ANTICROISEMENTS À FAIBLE CHAMP MAGNÉTIQUE DE L'ÉTAT 0^0, $K_s = N_s = 1$ ($I_s = 0$) DE LA MOLÉCULE C_2H_2

5.3 Spectroscopie par battements quantiques

Nous avons vu au paragraphe 3.1.3 les principes de base attachés à l'évolution temporelle d'un état mélangé *singulet-triplet* dont seule la composante singulet est excitée. La fréquence des battements quantiques ν_B, si elle est unique, est directement égale à l'écart (à une constante de proportionnalité près) entre les énergies propres (au nombre de deux) des états mélangés. Les fréquences de battements sont une fonction du mélange entre les états (et donc du champ magnétique), leur détermination, au voisinage d'un anticroisement, permet d'accéder aux états propres moyennant des hypothèses relatives au modèle supposé. Par exemple, dans le cas d'un couplage entre deux niveaux, on tire de la relation (3.11) (cas où $\hbar(\gamma_s - \gamma_t) \ll 4\, V_{st}^{app}$ dans une approximation de second ordre tout à fait adaptée à notre situation) :

$$\Delta E_{\pm}(B) = \sqrt{(E_s - E_t)^2 + 4\, V_{st}^{app^2}} \tag{5.4}$$

En supposant un effet Zeeman linéaire pour l'état triplet nous aurons, de plus ($\mu_B < 0$) :

$$E_t - E_s = -g_l\, \mu_B\, m_S\, (B - B_0) \tag{5.5}$$

Les déterminations successives de $\Delta E_{\pm}(B) = \hbar\nu_B$ permettent, par un ajustage de paramètres (minimisation pondérée de la somme des carrés), de fixer la valeur de chacun d'eux (V_{st}^{app}, g_l, B_0). Nous considérerons que le couplage mesuré n'est qu'une valeur apparente du couplage lorsque $g_l \neq 2$.

Dans ce modèle la valeur du facteur g_l ainsi obtenue est l'écart entre la valeur du facteur de Landé (ou facteur g) de l'état perturbateur (dans le cas d'un état triplet pur $g = 2$) et de l'état rovibrationnel excité (g_{sin}) ; cependant, comme nous avons pu l'observer, l'énergie des transitions optiques utilisées est indépendante du champ magnétique (à la largeur spectrale du laser près) excepté en cas de fortes perturbations locales entraînant un dédoublement spectral (voir, par exemple, la figure 5.2). Nous en déduisons une limite supérieure de g_{sin} ($g_{sin} < 0.03$), cette valeur permet d'accréditer l'hypothèse formulée au paragraphe 2.6.1 ($g_{sin} \sim 0$) que nous supposerons vérifiée par la suite.

Nous exploiterons aussi l'évolution des durées de vie des états propres au voisinage des l'anticroisements pour en déduire les durées de vie des états purs singulet et triplet.

Il est, bien entendu, exclu d'analyser tous les anticroisements possédant des éléments de matrice, à priori compatibles avec notre dispositif de détection, c'est pourquoi notre effort portera sur un certain nombre d'entre eux seulement. D'une manière générale, nous nous attacherons à étudier des anticroisements isolés et d'allure simple, sur des états dépourvus d'énergie de rotation (ou de faible valeur du nombre quantique de rotation). Seront donc présentés des résultats sur les états vibrationnels : 0^0, 3^1, 3^2 et 3^3. L'état rovibrationnel 0^0, $K_s = N_s = I_s = 0$ est celui qui fera l'objet de l'étude la plus exhaustive car il satisfait le plus favorablement les conditions énoncées : ceci est lié au faible nombre d'anticroisements observés (72). En complément de cette

étude, seront présentés des résultats portant sur les anticroisements obtenus par l'excitation de quatre autres états rovibrationnels. Ce genre d'étude ne permet de déterminer, ni la valeur de m_S ($+1$ ou -1) ni la valeur des nombres quantiques rotationnels de l'état triplet, participant à l'interaction (m_{N_t}, N_t, K_t), et encore moins les caractéristiques vibrationnelles de l'état triplet.

5.3.1 Les limites de la méthode

Lors de l'établissement de la formule (3.44) (cas d'un couplage entre deux états de base: $|s\rangle$ et $|t\rangle$) nous avons supposé une excitation impulsionnelle (de type Dirac), c'est à dire une impulsion dont le temps caractéristique était négligeable devant les autres constantes de temps du phénomène. En pratique, la fonction temporelle du signal de désexcitation doit être considérée comme le produit de convolution de l'évolution temporelle théorique (relation (3.44)) par la fonction impulsionnelle du laser $f_L(t)$. Cette fonction pouvant être, plus ou moins bien rendue par un modèle (la forme des impulsions n'est d'ailleurs pas parfaitement reproductible d'un tir à l'autre) nous supposerons qu'une fonction gaussienne (de largeur τ_L) en est une bonne approximation. La valeur non nulle de cette largeur a pour conséquence de fixer une fréquence supérieure de coupure aux battements observables. Les évolutions temporelles ont été enregistrées à l'aide de deux systèmes d'acquisition différents décrits au chapitre 4. Les différences portent à la fois sur l'excitation et sur la détection. Le montage «SNCI» fournit des impulsions d'environ 6 ns de largeur à mi-hauteur ce qui donne une atténuation de l'amplitude des battements d'un facteur égal à 2 pour une fréquence de 74 MHz. La digitalisation est obtenue avec une résolution de 10 ns ce qui correspond à une fréquence maximale détectable de 50 MHz (théorème de Shannon: Max, 1972). Dans ces conditions on ne devrait pas être gêné par la durée finie des impulsions laser. Par contre, dans le montage MIT, la largeur à mi-hauteur des impulsions est plutôt de 18 ns ce qui cause une atténuation d'un facteur 2 de l'amplitude d'un signal de 25 MHz de fréquence, la période de digitalisation généralement adoptée correspond elle à une borne supérieure de la bande passante de 256 MHz. Dans ces conditions, nous nous attendons à des atténuations importantes de l'amplitude des battements hautes fréquences.

Il existe bien entendu une fréquence de coupure basse de la bande passante des battements qui n'est pas liée aux dispositifs expérimentaux utilisés mais, uniquement à la durée de vie des états ; en effet, on doit grossièrement pouvoir enregistrer une période d'un signal sinusoïdal (battements) lors de la décroissance ce qui fixe approximativement la fréquence de coupure basse de 1 à 2 MHz (celle-ci dépendant du rapport signal/bruit).

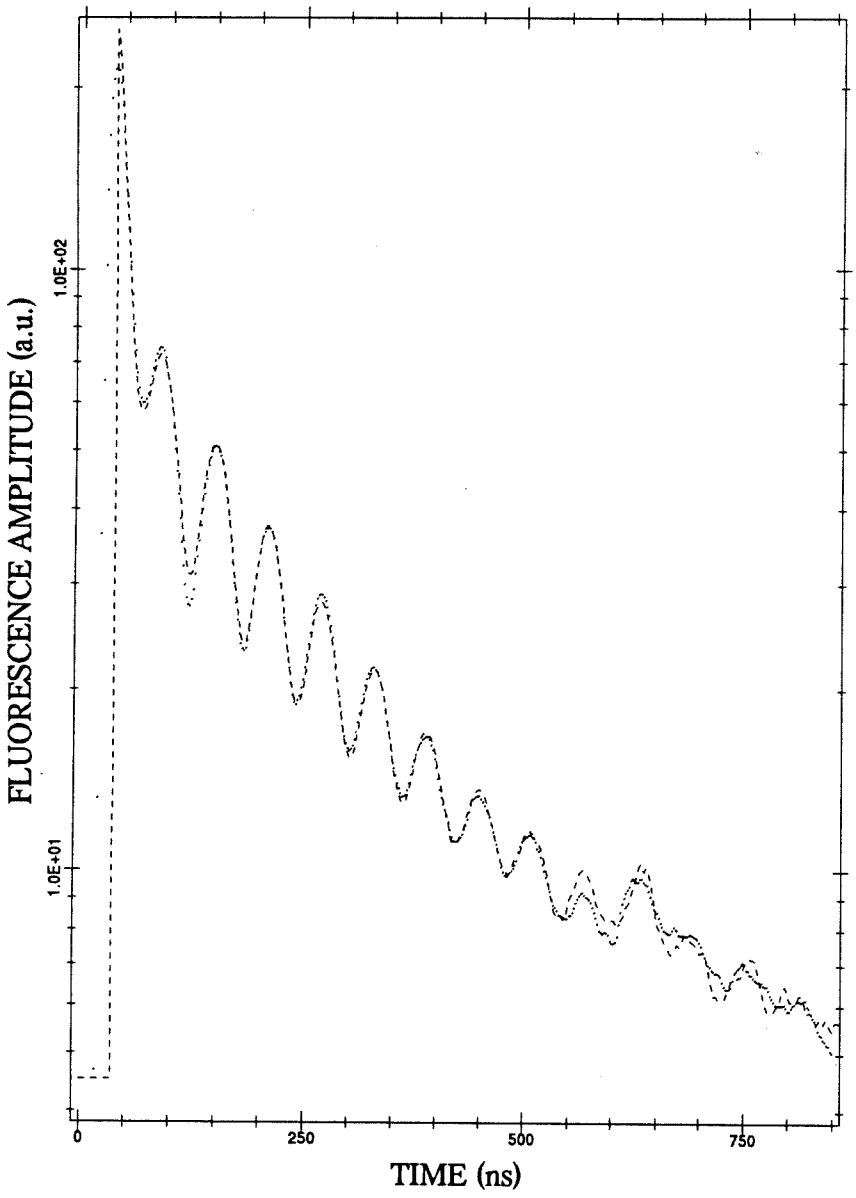
En conclusion de ce paragraphe nous retiendrons que les résultats expérimentaux obtenus sur les deux montages possèdent des caractéristiques assez différentes : fréquences observables limitées à 50 MHz sans atténuation très marquée dans un cas (montage «SNCI»), fréquences observables beaucoup plus élevées dans l'autre cas (montage «MIT») mais avec une atténuation marquée des hautes fréquences. Cet effet n'est d'ailleurs pas fondamentalement gênant puisque nous nous contenterons généralement de déterminer la fréquence des battements en faisant abstraction de leur amplitude et de leur phase.

5.3.2 Quelques exemples de battements quantiques

A titre d'illustration de la formule (3.44) nous présenterons au cours de ce paragraphe quelques enregistrements de décroissance temporelle présentant des oscillations uniques ou multiples : figures 5.21 à 5.23. Cependant, nous n'envisagerons pas de déterminer directement tous les paramètres de cette formule. A cela deux raisons, la première est liée au fait que la relation dont il est question fait apparaître deux termes d'exponentielles décroissantes et qu'il est difficile de les distinguer expérimentalement : soit l'un des deux termes est négligeable par rapport à l'autre (et c'est la décroissance de cette dernière qui domine), soit les deux termes sont d'amplitude comparable et leur constante de décroissance est quasi identique. L'introduction de deux exponentielles distinctes engendrerait l'ajustage de paramètres fortement corrélés (d'où l'introduction d'une certaine ambiguïté). En conséquence, nous n'ajusterons qu'un seul terme de décroissance exponentielle (τ_B) mais, s'il y a lieu, les termes de décroissance des différentes fréquences de battements τ_{m_i} (de fréquence ν_{B_i}) seront eux ajustés indépendamment dans la mesure du possible. Les différents résultats mettent, d'ailleurs, en évidence que la (ou les) constante(s) de temps d'atténuation des battements (par exemple due aux instabilités et inhomogénéités du champ magnétique) est (sont) plus faible(s) que la décroissance des durées vie propres. La seconde raison qui ne permet pas d'utiliser directement la formule (3.44) vient du fait que la lumière d'excitation (faisceau laser) traversant les différentes fenêtres de la cellule donne un signal important de lumière diffusée sur certaines transitions. Pour tenir compte de cet effet nous avons été amenés à employer deux modèles : l'ajustage des paramètres d'amplitude (I_d) et de constante de décroissance (τ_d) d'une exponentielle rapide, et/ou l'ajustage d'un coefficient de proportionnalité (α_r) d'un signal représentant la lumière diffusée ayant été préalablement enregistré en l'absence de gaz dans la cellule.

Pour contrôler la convergence d'ajustage des différents paramètres nous avons mis au point un programme basé sur la méthode dite de «Marquardt» permettant l'ajustage d'un nombre de paramètres pouvant aller jusqu'à 30 pris parmi un total de 40, ceux-ci pouvant être à volonté rendu variable, fixe ou bien contraint (c'est à dire égal à la valeur d'un autre paramètre). Ce programme offre une visualisation, des courbes expérimentale et ajustée, ou de la courbe différence (expérimentale, ajustée) ainsi que celle des transformées de Fourier correspondantes. La transformée de Fourier de la courbe différence permet de déceler les éventuelles fréquences résiduelles. Nous avons aussi introduit une pondération des points expérimentaux basée sur la valeur de leur amplitude afin de ne pas trop favoriser ceux d'entre eux possédant une grande amplitude (c'est à dire les premiers points de la décroissance) par rapport à ceux de faible amplitude.

La figure 5.21 illustre le cas où nous avons décelé qu'une seule fréquence de battement pour un anticroisement à faible champ magnétique (ce dernier correspond approximativement au centre de l'anticroisement numéro 1 de la figure 5.7). La présence d'une assez forte pression d'acétylène explique la relative bonne qualité des enregistrements malgré un rapport signal de fluorescence sur lumière diffusée égal à 0.25 (transition $\nu_1^0\ K_1^0\ N_1^0$). La figure 5.22 a été obtenue

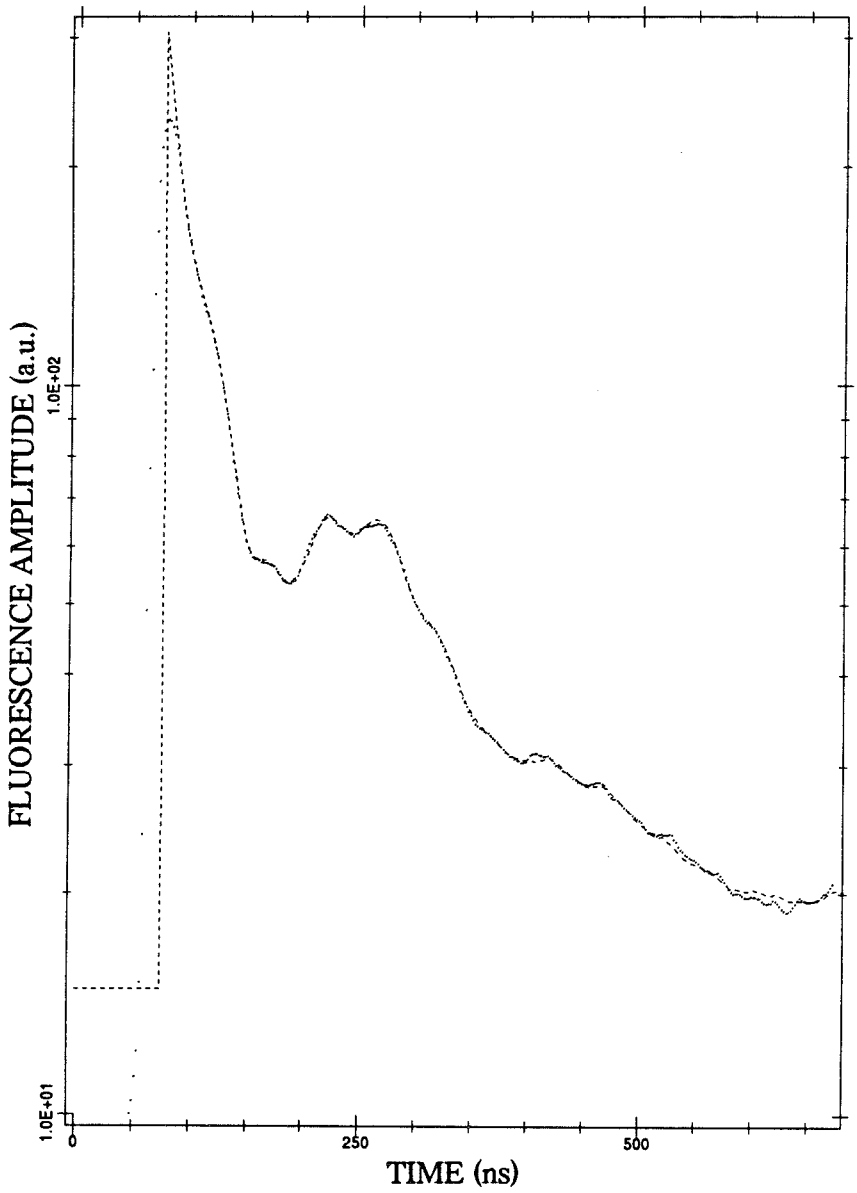


$A_0 = 4.52\,(18)$
$\alpha_r = 1.68\,(5)$
$I_0 = 56.9\,(9)$
$\tau_B = 201\,(12)\,\text{ns}$
$m_B = 0.43\,(4)$,
$\tau_m = 155\,(14)\,\text{ns}$,
$\nu_B = 16.64\,(10)\,\text{MHz}$,
$\varphi = 0.70\,(9)$.

Cette figure concerne l'anticroisement numéro 1 de la figure 5.7.

Pression : 135 Pa (1 torr), 512 impulsions accumulées, période d'échantillonnage : 1.95695 ns.
En pointillés : les points expérimentaux (montage «MIT»).
En trait discontinu : le résultat d'un ajustage des 8 paramètres de la relation suivante :
$I(t) = A_0 + \alpha_r \cdot I_r(t) + I_0 \cdot \left[e^{-t/\tau_B} + m_B \cos(2\pi\nu_B t + \varphi)\, e^{-t/\tau_m}\right]$ où $I_r(t)$ est une courbe de lumière diffusée résiduelle préalablement enregistrée en l'absence de gaz dans la cellule.
Ajustage de 414 points pondérés par un poids égal à l'inverse de la racine carrée de l'amplitude.
Les incertitudes sont égales à 3 fois l'erreur standard.

FIG. 5.21 - EVOLUTION TEMPORELLE L'ÉTAT ROVIBRATIONNEL 0^0 $K_s = N_s = I_s = 0$, (MOLÉCULE C_2H_2) POUR UNE VALEUR DE CHAMP MAGNÉTIQUE ÉGALE À 0.28766 T

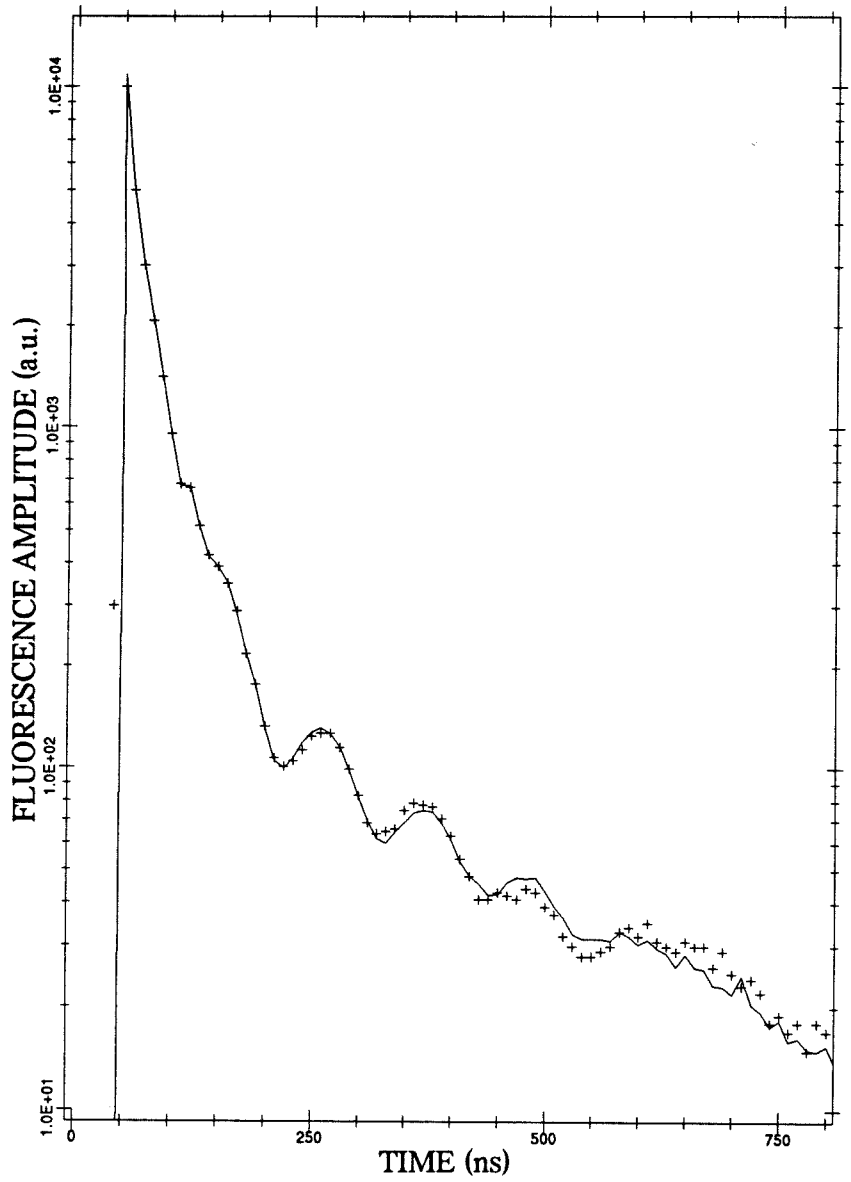


$A_0 = -14.76\,(22)$,
$\alpha_r = 0.55\,(9)$,
$I_d = -112\,(9)$,
$\tau_d = 13.5\,\text{ns}$
$I_0 = -110.5\,(9)$,
$\tau_B = 178\,(12)\,\text{ns}$,
$m_{B_1} = 0.55\,(4)$,
$\tau_{m_1} = 105\,(14)\,\text{ns}$,
$\nu_{B_1} = 4.86\,(11)\,\text{MHz}$,
$\varphi_1 = 0.20\,(8)$
$m_{B_2} = 0.09\,(6)$,
$\tau_{m_2} = 113\,(47)\,\text{ns}$,
$\nu_{B_2} = 19.7\,(6)\,\text{MHz}$,
$\varphi_2 = 0.9\,(4)$
$m_{B_3} = 0.07\,(6)$,
$\tau_{m_3} = 136\,(90)\,\text{ns}$,
$\nu_{B_3} = 14.6\,(9)\,\text{MHz}$,
$\varphi_3 = 0.9\,(8)$.

Cette figure concerne l'anticroisement numéro 5 de la figure 5.20.

Pression : 21 Pa (160 mtorr), 512 impulsions accumulées, période d'échantillonnage : 1.95695 ns.
En pointillés : les points expérimentaux (montage «MIT»).
En trait discontinu : le résultat d'un ajustage des 17 paramètres de la relation suivante :
$I(t) = A_0 + \alpha_r \cdot I_r(t) + I_d \cdot e^{-t/\tau_d} + I_0 \cdot \left[e^{-t/\tau_B} + \sum_{i=1}^{3} m_{B_i} \cos(2\pi\nu_{B_i} t + \varphi_i)\, e^{-t/\tau_{m_i}}\right]$ où $I_r(t)$ est une courbe de lumière diffusée résiduelle (préalablement enregistrée).
Ajustage de 304 points pondérés par un poids égal à l'inverse de la racine carrée de leur amplitude.
Les incertitudes sont égales à 3 fois l'erreur standard.

FIG. 5.22 - EVOLUTION TEMPORELLE DE L'ÉTAT ROVIBRATIONNEL 0^0 $K_s = N_s = 1$ $I_s = 0$, (MOLÉCULE C_2H_2) POUR UNE VALEUR DE CHAMP MAGNÉTIQUE ÉGALE À 0.3972 T



$A_0 = -0.33\,(4)$
$\alpha_d = 3800\,(15)$,
$\tau_d = 34\,(3)$ ns
$I_0 = 204\,(10)$
$\tau_B = 283\,(15)$ ns
$m_B = 0.69\,(18)$,
$\tau_m = 132\,(22)$ ns,
$\nu_B = 9.15\,(21)$ MHz,
$\varphi = -0.016\,(15)$.

Cette figure concerne l'anticroisement numéro 52 de la figure 5.7.

Pression : 18 Pa (135 mtorr), 4096 impulsions accumulées, période d'échantillonnage : 10 ns (montage «SNCI»).
En trait continu : le résultat d'un ajustage des 9 paramètres de la relation suivante :
$I(t) = A_0 + I_d \cdot e^{-t/\tau_d} + I_0 \cdot \left[e^{-t/\tau_B} + m_B \cos(2\pi\nu_B t + \varphi)\, e^{-t/\tau_m}\right]$
Ajustage de 135 points (les 6 premiers points de la courbe sont rejetés) pondérés par un poids égal à l'inverse de la racine carrée de son amplitude.
Les incertitudes sont égales à 3 fois l'erreur standard.

FIG. 5.23 - RÉPONSE TEMPORELLE DE L'ÉTAT ROVIBRATIONNEL 0^0 $K_s = N_s = 1$, $I_s = 0$, (MOLÉCULE C_2H_2) POUR UNE VALEUR DE CHAMP MAGNÉTIQUE ÉGALE À 6.0293 (5) T

avec le même montage «MIT» mais pour une transition plus intense (transition $\nu_0^1\ K_0^1\ N_0^1$) ; ceci a permis de diminuer la pression d'acétylène. Nous nous sommes placés, là encore, sensiblement, au centre de l'anticroisement numéro 5 de la figure 5.20 et l'on devine immédiatement, à l'allure de la courbe, une superposition d'oscillations. Le dépouillement de cette décroissance fait apparaître 3 fréquences dont l'une est la somme des deux autres: nous interprétons ce comportement comme celui provenant d'un anticroisement incluant trois niveaux. La figure 5.23 est une autre illustration des battements obtenus par excitation de l'état $0^0\ K_s = N_s = I_s = 0$ à fort champ magnétique (montage «SNCI»). On notera l'allure globale légèrement différente, due entre autre, à une période d'échantillonnage environ 5 fois plus grande. De plus, le rapport signal de fluorescence sur signal de lumière diffusée est ici voisin de 0.05 seulement.

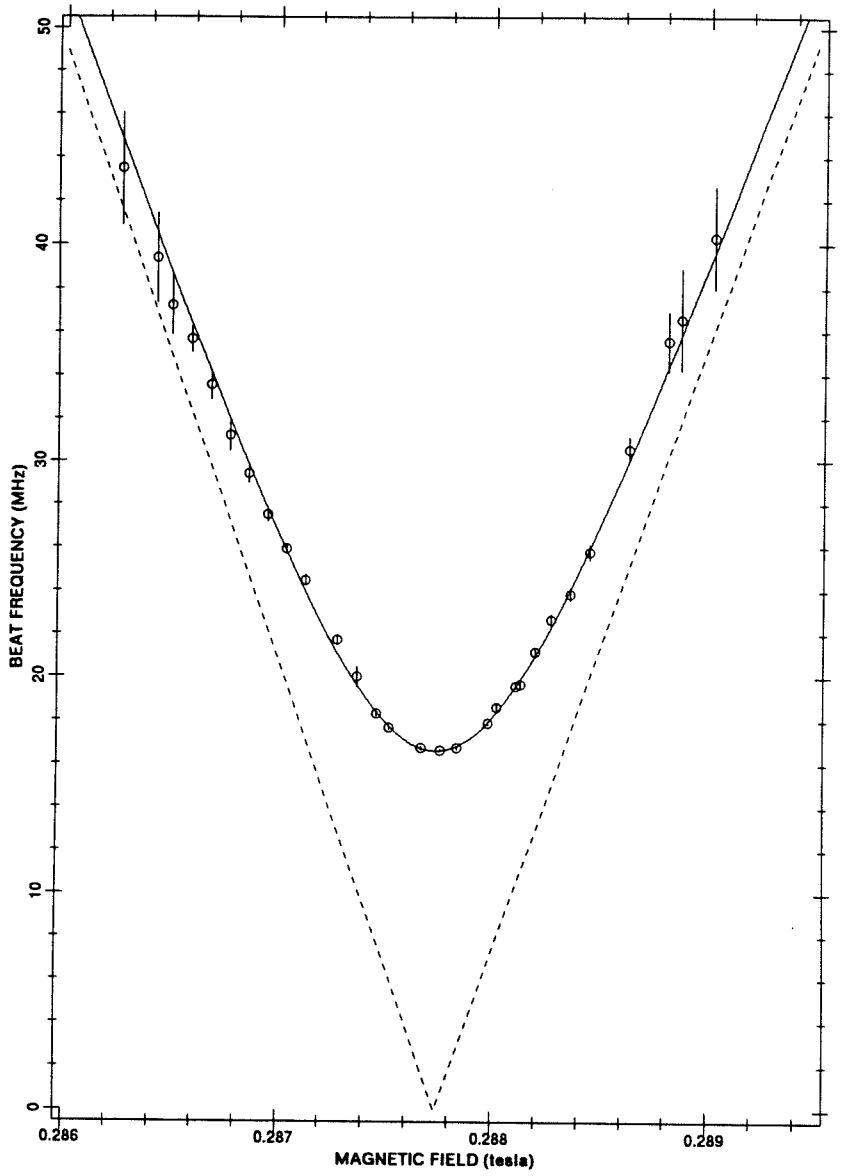
Pour l'ensemble des acquisitions effectuées nous nous sommes efforcés d'accumuler un assez grand nombre de décroissances afin de disposer d'un rapport signal sur bruit suffisant ; c'est la raison pour laquelle le bruit n'apparaît que faiblement sur les figures présentées. Par contre, on observe qu'au-delà d'une certaine valeur de temps, des irrégularités apparaissent de façon reproductible. Elles sont sans doute liées au couple photomultiplicateur, tête de digitalisation (ces irrégularités sont déjà présentes sur les enregistrements de lumière diffusée : voir figure 4.5). On remarquera aussi que les durées de vie des battements sont systématiquement plus courtes que les durées de vie des décroissances exponentielles et que, d'autre part, les amplitudes de modulation sont plutôt inférieures à celles attendues (100% au centre d'un anticroisement à deux niveaux dans l'approximation $\hbar\,(\gamma_s - \gamma_t) \ll 4\ V_{st}^{app}$).

5.3.3 Analyse d'anticroisements par battements quantiques

Disposant des résultats de l'analyse des décroissances temporelles (principalement de la fréquence des battements) nous pouvons, comme nous l'avons vu en début du paragraphe 5.3, analyser chacun des anticroisements sélectionnés. Avec cette préoccupation, nous ferons progresser la valeur du champ magnétique par pas réguliers (asservissement sur une sonde à résonance de protons), ceux-ci étant généralement de 0.06 mT. Cette méthode sera illustrée dans ce paragraphe, nous présenterons quelques résultats typiques.

La figure 5.24 correspond au balayage de l'anticroisement numéro 1 de la figure 5.7. Le comportement obtenu est parfaitement conforme à celui que l'on peut prédire dans le cas d'un couplage à deux niveaux, c'est à dire une variation hyperbolique de la fréquence des battements (fréquence de battement minimale égale à deux fois la valeur du couplage au centre de l'anticroisement). De plus, la valeur du facteur de Landé obtenue ici est quasiment égale à 2 ce qui tend à prouver l'existence d'un couplage entre un état singulet et un état triplet pur centré à environ 0.28774 T.

L'analyse des fréquences de battements de cet anticroisement peut-être complétée par l'étude de l'évolution de la durée de vie des états mélangés en fonction du champ magnétique, voir figure 5.25. Nous observons un maximum de la valeur de la durée de vie au centre de



En ordonnées les fréquences de battement portées sur cette figure sont extraites des décroissances temporelles (l'une de ces fréquences provient de la figure 5.21) pour les valeurs de champ magnétique leur correspondant. Ici c'est l'anticroisement numéro 1 de la figure 5.7 qui est représenté: état rovibrationnel 0^0 $K_s = N_s = I_s = 0$.

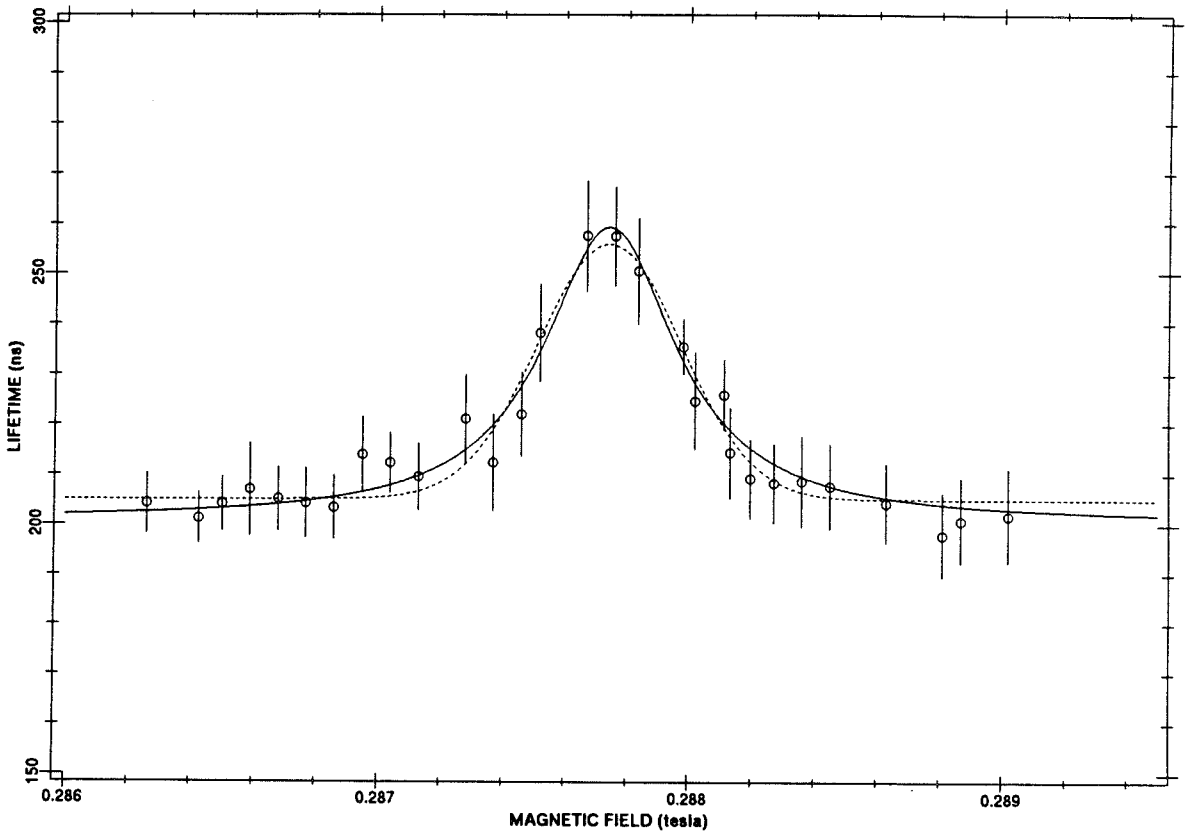
On a ajusté les 3 paramètres des formules (5.4) et (5.5) en pondérant chacun des points par une valeur égale à l'inverse de l'incertitude obtenue lors de l'ajustage des fréquences ν_B.

On obtient ainsi:

$B_0 = 0.28774\,(3)\,\mathrm{T}$, $g_l = 2.01\,(4)$, $m_S = 1$, $V_{st}^{app} = 8.31\,(6)\,\mathrm{MHz}$.

Les incertitudes sont égales à 3 fois l'erreur standard.

FIG. 5.24 - ANTICROISEMENT «STANDARD»



Cette figure concerne l'anticroisement numéro 1 de la figure 5.7.

Les valeurs et leur incertitude sont issues de l'ajustage des paramètres des décroissances temporelles. On se reportera à la figure 5.24 pour l'évolution fréquencielle.
Les points expérimentaux sont ajustés à l'aide d'une fonction de forme gaussienne (trait continu) et d'une fonction de forme lorentzienne (trait discontinu). Ces deux fonctions sont centrées sur la valeur de B_0 déterminée lors de l'ajustage des fréquences (voir figure 5.24). On en déduit ainsi : $\tau_s = 203\,(20)$ ns, $\tau_t = 352\,(40)$ ns.
Pression d'acétylène : 135 Pa (1 torr).
Les incertitudes sont égales à 3 fois l'erreur standard.

FIG. 5.25 - EVOLUTION DE LA DURÉE DE VIE DE L'EXPONENTIELLE DÉCROISSANCE SOUS TENDANT LES BATTEMENTS QUANTIQUES AU VOISINAGE D'UN ANTICROISEMENT

l'anticroisement, conformément à la relation (3.43). En effet, dans ces conditions, et d'après la relation (3.51), les deux exponentielles, ayant pour décroissance temporelle respective les durées de vie propres des états mélangés, se transforment en une seule exponentielle de durée de vie égale à une moyenne des durées de vie singulet et triplet :

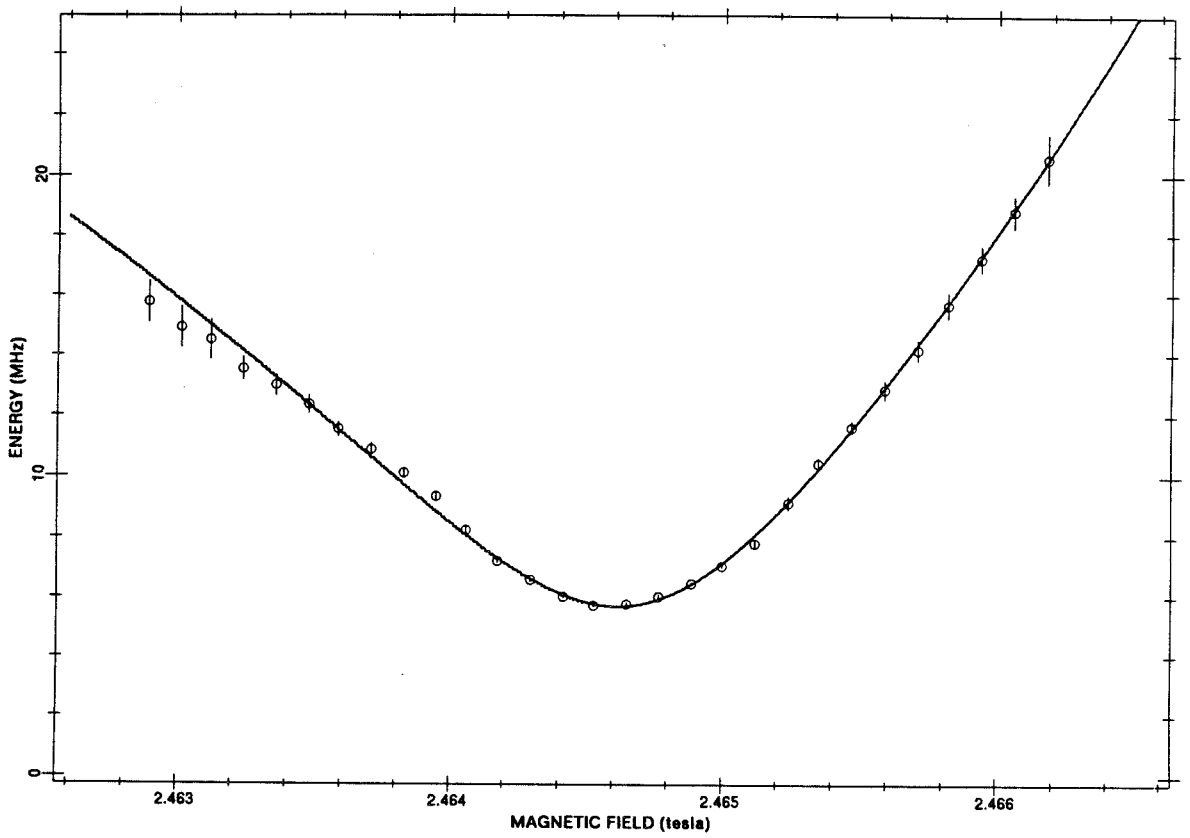
$$\tau_{B=B_0} = 2\,\frac{\tau_s \cdot \tau_t}{\tau_s + \tau_t} \tag{5.6}$$

Pour s'affranchir des fluctuations relatives aux déterminations de cette grandeur autour de B_0 nous avons introduit une dépendance analytique «ad hoc» de τ_B avec le champ magnétique. Les deux allures proposées sont lorentzienne et gaussienne, mais comme on peut l'observer sur la figure 5.25, il est bien difficile de trancher entre l'une ou l'autre des deux hypothèses. En outre, on notera que les durées de vie dépendent de la pression d'acétylène à l'intérieur de la cellule, celle-ci n'est pas connue avec une grande précision, à cela deux raisons : d'une part les jauges de pression utilisées, de type «Pirani», doivent être périodiquement réétalonnées et d'autre part, la pression d'acétylène évolue en cours d'expérience du fait de l'augmentation de pression attribuée à la photo-dissociation.

L'évolution des fréquences de battement en fonction du champ magnétique est souvent plus complexe que celle présentée sur la figure 5.24. Des exemples sont donnés sur les figures 5.26, 5.28, 5.30 et 5.32. Généralement, la seule façon de tirer parti de ces comportements est d'introduire un état supplémentaire participant au couplage. A cette fin, nous avons développé un progiciel diagonalisant des matrices 3x3 et 4x4 et permettant d'en ajuster les paramètres (méthode des moindres carrés). Nous avons, là aussi, tenté une approche ergonomique (interface graphique) permettant d'afficher, en fonction du champ magnétique, les énergies propres ou leurs différences (battements) de plusieurs modèles considérés comme les plus probables (au nombre de 6). La recherche d'un premier jeu de paramètres s'effectue de façon intuitive en s'aidant de la visualisation ; ensuite un algorithme peut prendre la relève.

La figure 5.26 est un exemple où nous avons tenu compte de l'évolution dissymétrique des fréquences en introduisant un état supplémentaire dont l'énergie est invariante avec le champ magnétique $m_S = 0$ (voir figure 5.27 et sa légende). Le résultat proposé ne possédant pas un caractère univoque, nous avons choisi de fixer la valeur du facteur de Landé à 2.00 (état triplet pur) ; ce paramètre, lorsqu'on le laisse varier a tendance à décroître. Nous aurions aussi pu choisir une simulation impliquant deux états triplets purs identiques mais décalés (en énergie) et obtenir la même évolution des fréquences de battements.

La figure 5.28 est un exemple où nous avons observé trois fréquences de battements pour certaines valeurs du champ magnétique (voir figure 5.22). Celles-ci ont permis de reconstituer le diagramme d'anticroisement de la figure 5.29 mais (contrairement à l'exemple précédemment discuté) en laissant varier la valeur du facteur de Landé (il était impossible de le fixer à 2.00), conduisant à une valeur proche de 1. Dans ce cas, nous aurions aussi pu choisir un état triplet perturbateur dépendant du champ magnétique ($m_S = \pm 1$).



Fréquences de battement déduites de l'analyse temporelle en fonction du champ magnétique au voisinage d'un anticroisement isolé de l'état 3^2 $K_s = N_s = I_s = 0$ (voir figure 5.9).
La non symétrie de l'allure du tracé a conduit à introduire un état perturbateur $|t_0\rangle$. Celui-ci est supposé ici être un état de nombre quantique $m_S = 0$ séparé d'une énergie E_{t_0} de l'état excité. Le résultat de l'ajustage d'un tel modèle donne :
$g = 2$ (non ajusté), $m_S = +1$, $B_0 = 2.4683\,(11)\,\mathrm{T}$,
$V_{t_0} = 81\,(23)\,\mathrm{MHz}$, $V_{st} = 4.57\,(11)\,\mathrm{MHz}$, $E_{t_0} = -65\,(20)\,\mathrm{MHz}$.
La valeur du facteur de Landé local g_l (c'est à dire au voisinage de $2.4646\,\mathrm{T}$) est voisine de $0.76\,(4)$ pour un couplage apparent de $2.84\,(6)\,\mathrm{MHz}$.
Les points sont pondérés, la solution n'est pas univoque.
Les incertitudes sont égales à 3 fois l'erreur standard.

FIG. 5.26 - ANTICROISEMENT PERTURBÉ

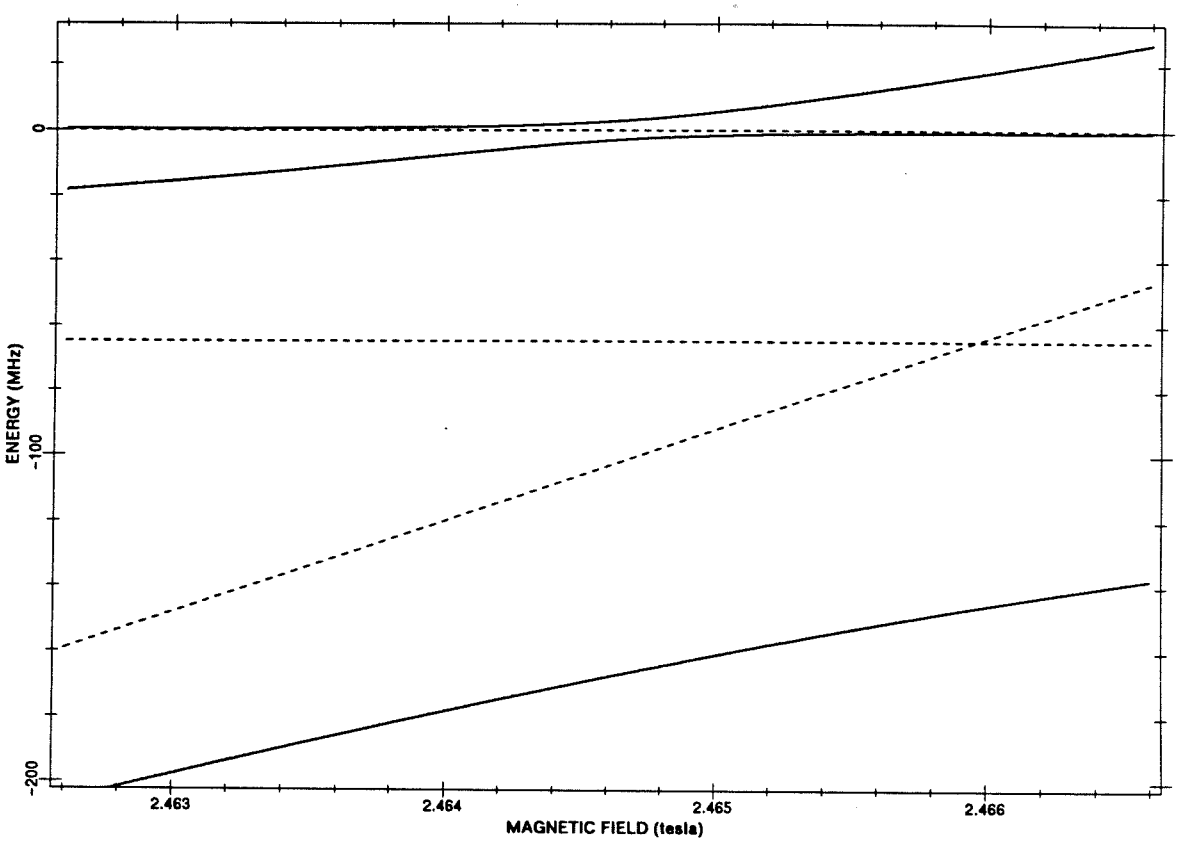


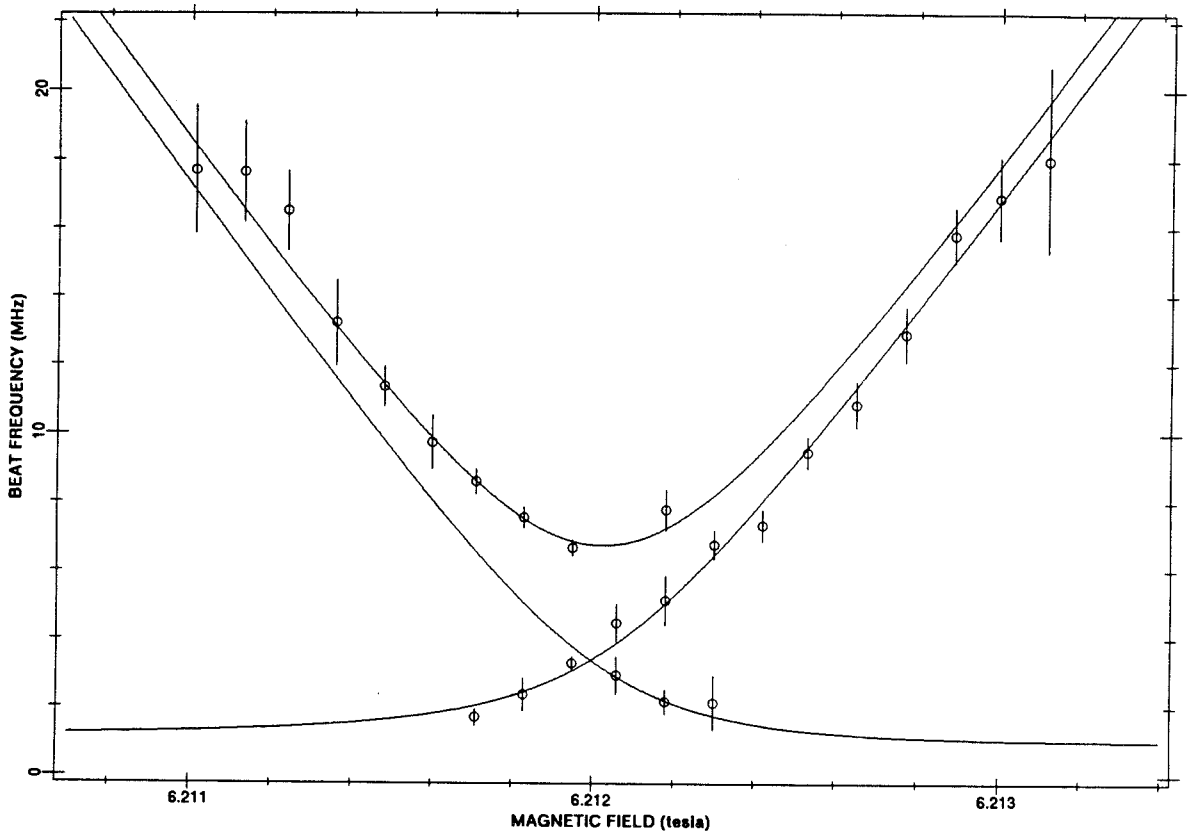
Diagramme d'énergie correspondant à la figure 5.26

Les énergies propres résultent de la diagonalisation de la matrice suivante (sur la base des états: $(|s\rangle, |t\rangle, |t_0\rangle)$) :

$$\begin{pmatrix} 0 & V_{st} & 0 \\ V_{st} & 2\,|\mu_B|\,(B - B_0) & V_{t_0} \\ 0 & V_{t_0} & E_{t_0} \end{pmatrix}$$

En traits continus l'énergie des états propres et en traits discontinus l'énergie des états de base.

FIG. 5.27 - DIAGRAMME DES NIVEAUX D'ÉNERGIE RÉSULTANT DE L'AJUSTAGE DES PARAMÈTRES EFFECTUÉ SUR LA FIGURE PRÉCÉDENTE



On a reporté les fréquences des différents battements extraites de l'analyse temporelle au voisinage d'un anticroisement dont on ne soupçonnait pas la complexité, état rovibrationnel : 3^2 $K_s = N_s = I_s = 0$ (voir figure 5.9, anticroisement numéro 10). Pour comprendre l'évolution des fréquences de battement on peut prendre un modèle d'anticroisement à trois niveaux dont on observe partiellement chacune des fréquences, différences entre les états propres (la plus grande des trois fréquences est égale à la somme des deux autres).

On a arbitrairement modélisé ici cet anticroisement en introduisant un état supplémentaire $|t_0\rangle$ indépendant du champ magnétique ($m_S = 0$). On obtient alors après minimisation de la somme des carrés :

$B_0 = 6.21199\,(7)\,\mathrm{T}$, $g_l = 1.19\,(8)$, $m_S = +1$,

$V_{st_1}^{app} = 2.1\,(9)\,\mathrm{MHz}$, $V_{st_2}^{app} = 2.6\,(7)\,\mathrm{MHz}$, $E_{t_0} = 1.0\,(1.3)\,\mathrm{MHz}$.

Les incertitudes sont égales à 3 fois l'erreur standard.

FIG. 5.28 - ANTICROISEMENT À TROIS NIVEAUX

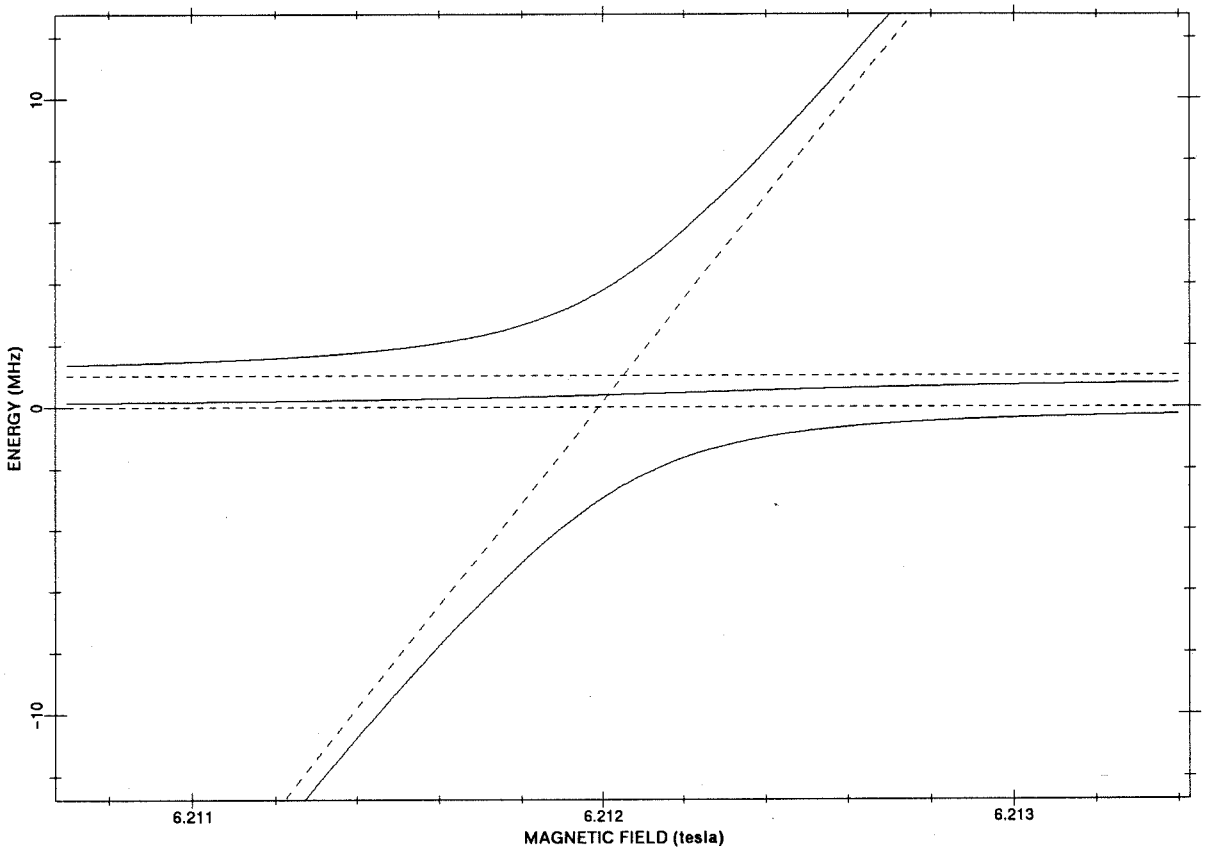


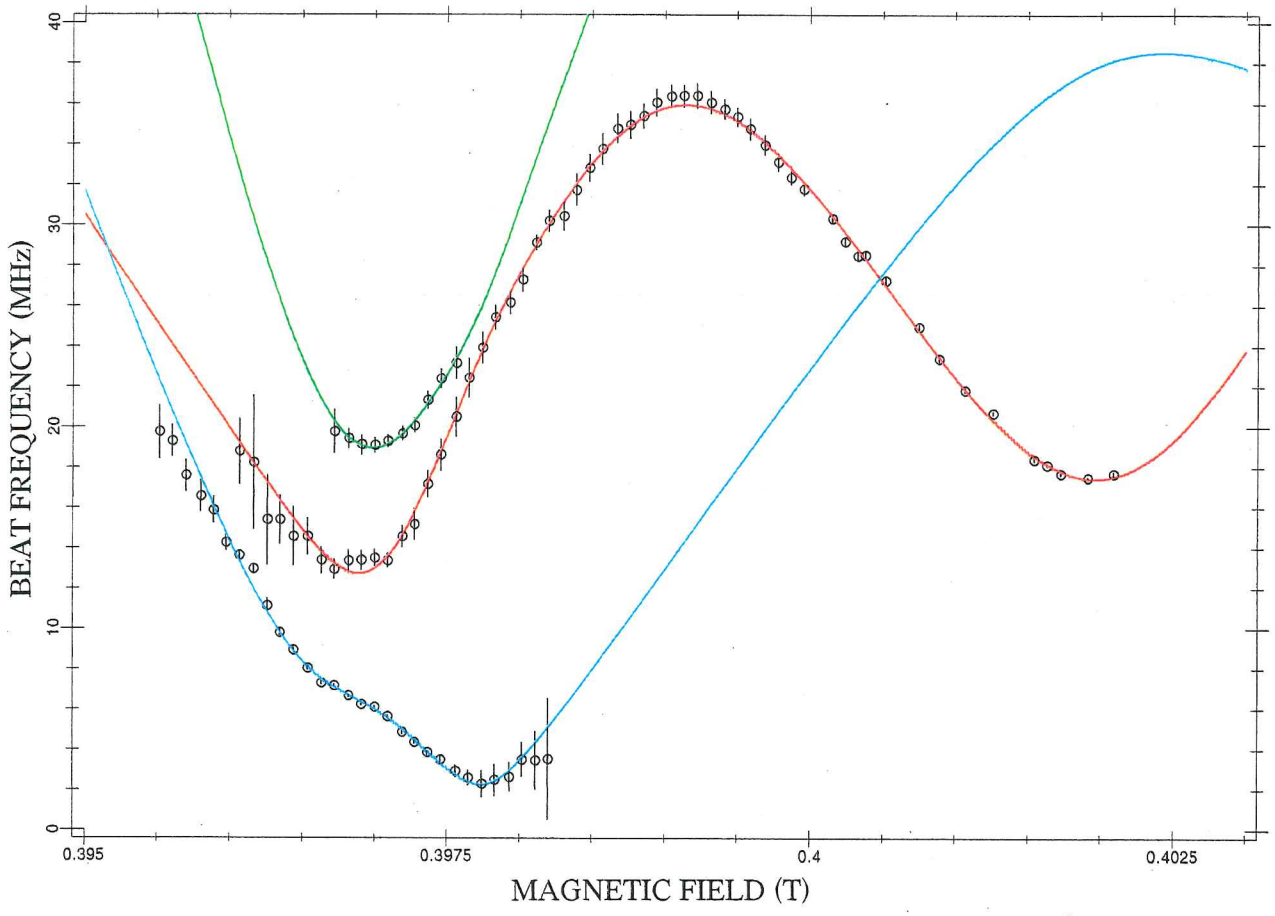
Diagramme d'énergie correspondant à la figure 5.28

Les énergies propres sont obtenues par diagonalisation de la matrice suivante (sur la base des états : $(|s\rangle, |t\rangle, |t_0\rangle)$) :

$$\begin{pmatrix} 0 & V_{st_1}^{app} & 0 \\ V_{st_1}^{app} & g_l\,|\mu_B|\,(B - B_0) & V_{st_2}^{app} \\ 0 & V_{st_2}^{app} & E_{t_0} \end{pmatrix}$$

En traits continus l'énergie des états propres et en traits discontinus l'énergie des états de base.

FIG. 5.29 - DIAGRAMME DES NIVEAUX D'ÉNERGIE RÉSULTANT DE L'AJUSTAGE DES PARAMÈTRES ÉFFECTUÉ SUR LA FIGURE PRÉCÉDENTE



Fréquences des battements quantiques en fonction du champ magnétique au voisinage des anticroisements numéros 5 et 6 de la figure 5.20 (état rovibrationnel 0^0 $K_s = N_s = I_s = 0$). On s'est, entre autre, servi des résultats présentés sur la figure 5.22 pour constituer ce diagramme.
On a choisi ici de modéliser les résultats expérimentaux à l'aide de trois états «triplets» dépendant du champ magnétique en plus de l'état singulet, on en déduit :
$B_{0_1} = 0.39634\,(13)\,\mathrm{T}$, $g_{l_1} = 1.45\,(10)$, $m_{S_1} = 1$, $V_{st_1}^{app} = 7.7\,(6)\,\mathrm{MHz}$
$B_{0_2} = 0.39771\,(10)\,\mathrm{T}$, $g_{l_2} = 0.77\,(10)$, $m_{S_2} = -1$, $V_{st_2}^{app} = 2.4\,(5)\,\mathrm{MHz}$
$B_{0_3} = 0.40221\,(10)\,\mathrm{T}$, $g_{l_3} = 1.19\,(10)$, $m_{S_3} = -1$, $V_{st_3}^{app} = 10.3\,(5)\,\mathrm{MHz}$
$V_{12} = 6.2\,(4)\,\mathrm{MHz}$, $V_{23} = 0\,\mathrm{MHz}$ (non ajusté), $V_{13} = 21\,(6)\,\mathrm{MHz}$
Les incertitudes sont égales à 3 fois l'erreur standard.

FIG. 5.30 - ANTICROISEMENT À QUATRE NIVEAUX

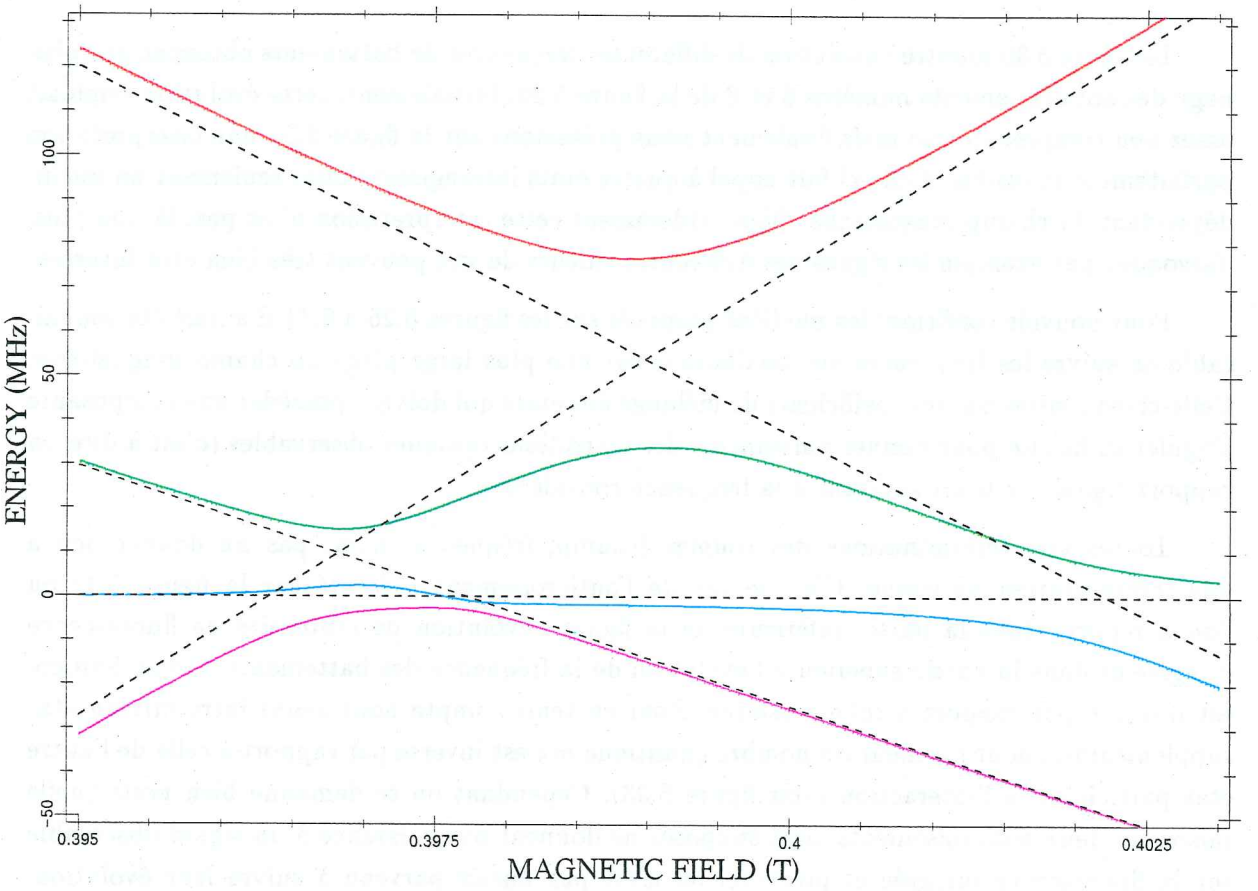


Diagramme d'énergie correspondant à la figure 5.30

On précise que la courbe en rouge de la figure 5.30 correspond à l'écart entre les états dessinés en vert et bleu ici, que la courbe en vert de la même figure correspond à la différence entre les états dessinés ici en vert et magenta et que la courbe en bleu correspond à l'écart entre les états dessinés ici en bleu et magenta.

Les énergies propres sont résultent de la diagonalisation de la matrice suivante (sur la base des états : $(|s\rangle, |t_1\rangle, |t_2\rangle, |t_3\rangle)$) :

$$\begin{pmatrix} 0 & V_{st_1}^{app} & V_{st_2}^{app} & V_{st_3}^{app} \\ V_{st_1}^{app} & g_{l_1} |\mu_B| (B - B_{0_1}) & V_{12} & V_{13} \\ V_{st_2}^{app} & V_{12} & g_{l_2} |\mu_B| (B - B_{0_2}) & 0 \\ V_{st_3}^{app} & V_{13} & 0 & g_{l_3} |\mu_B| (B - B_{0_3}) \end{pmatrix}$$

En traits continus l'énergie des états propres et en traits discontinus l'énergie des états purs.

FIG. 5.31 - CROISEMENT ÉVITÉ À QUATRE NIVEAUX

La figure 5.30 montre l'évolution de différentes fréquences de battements obtenues au voisinage des anticroisements numéros 5 et 6 de la figure 5.20. Initialement, cette évolution semblait assez peu compréhensible mais finalement nous présentons sur la figure 5.31 une interprétation parfaitement plausible. Celle-ci fait appel à quatre états interagissant dont seulement un est indépendant du champ magnétique. Bien évidemment cette interprétation n'est pas, là non plus, univoque : par exemple les signes des différentes valeurs de m_S peuvent très bien être inversés.

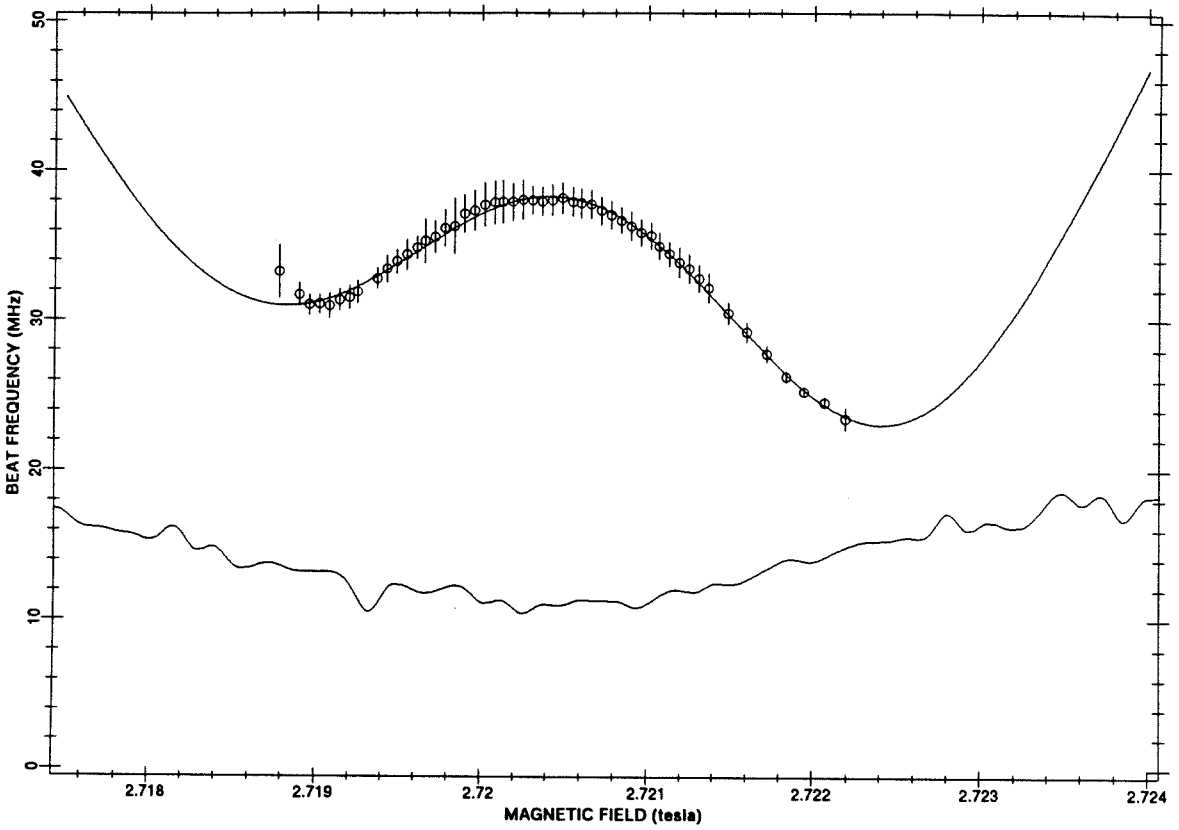
Pour pouvoir confirmer les modèles proposés sur les figures 5.26 à 5.31 il aurait été souhaitable de suivre les fréquences des oscillations sur une plus large plage du champ magnétique. Celle-ci est limitée par les coefficients de mélange des états qui doivent posséder une composante singulet suffisante pour donner naissance à des transitions optiques observables (c'est à dire un rapport signal sur bruit suffisant à la fréquence considérée).

Toutes nos déterminations des couples (champ, fréquence) n'ont pas pu donner lieu à une interprétation univoque. C'est le cas de l'anticroisement présenté sur la figure 5.32 où l'on a reporté dans la partie inférieure de la figure l'évolution de l'intensité de fluorescence intégrée et dans la partie supérieure l'évolution de la fréquence des battements. Cette dernière est inversée par rapport à celle attendue. Pour en tenir compte nous avons introduit un état supplémentaire dont la valeur du nombre quantique m_S est inversé par rapport à celle de l'autre état participant à l'interaction (voir figure 5.33). Cependant on se demande bien pour quelle raison les deux anticroisements ainsi supposés ne donnent pas naissance à un signal observable sur la fluorescence intégrée et pourquoi on n'est pas mieux parvenu à suivre leur évolution. D'évidence, l'allure de la fluorescence intégrée n'est pas compatible avec le modèle proposé. Nous nous contenterons tout de même de celui-ci sachant qu'un modèle faisant appel à plus de trois niveaux pourrait sans doute mieux rendre compte du phénomène observé mais que, de toute façon, nous ne disposons pas des éléments nécessaires à l'argumentation de cette hypothèse qui impliquerait l'existence de battements de fréquences supérieures à 50 MHz donc inobservables (voir paragraphe 5.3.1).

5.3.4 Analyse par battements quantiques des anticroisements de l'état rovibrationnel 0^0 ($K_s = N_s = I_s = 0$)

5.3.4.1 Présentation de l'étude

Le spectre d'anticroisements de l'état 0^0 $K_s = N_s = I_s = 0$ possède 72 anticroisements dénombrés (voir figure 5.7) sur la plage de champ magnétique accessible (0–8 tesla). Environ 25 d'entre eux ont été analysés par battements quantiques, les résultats sont donnés sur le tableau 5.7. Les anticroisements qui ne figurent pas sur ce tableau n'ont pas été analysés pour diverses raisons que nous allons préciser. La première tient au fait qu'il n'était pas possible d'asservir le champ magnétique dans l'aimant (Bitter) en dessous de 2 tesla (rapport signal/bruit de



On a reporté dans la partie inférieure de la figure l'évolution de la fluorescence intégrée de l'état 0^0 $K_s = N_s = I_s = 0$ en fonction du champ magnétique (anticroisement numéro 16 de la figure 5.7). La fréquence des battements présente un maximum au centre, on a tout de même tenté une simulation par deux états triplets purs (voir figures 5.33). On obtient ainsi :

$B_{0_1} = 2.71843\,(15)\,\mathrm{T}$, $g_1 = 2.00$, $m_{S_1} = +1$, $V_{st_1} = 20.8\,(9)\,\mathrm{MHz}$

$B_{0_2} = 2.7227\,(15)\,\mathrm{T}$, $g_2 = 2.00$, $m_{S_2} = -1$, $V_{st_2} = 17.4\,(8)\,\mathrm{MHz}$

$V_{tt} = 30\,(4)\,\mathrm{MHz}$

Les incertitudes sont égales à 3 fois l'erreur standard.

FIG. 5.32 - EXEMPLE D'ANTICROISEMENT À PARAMÈTRES INCERTAINS

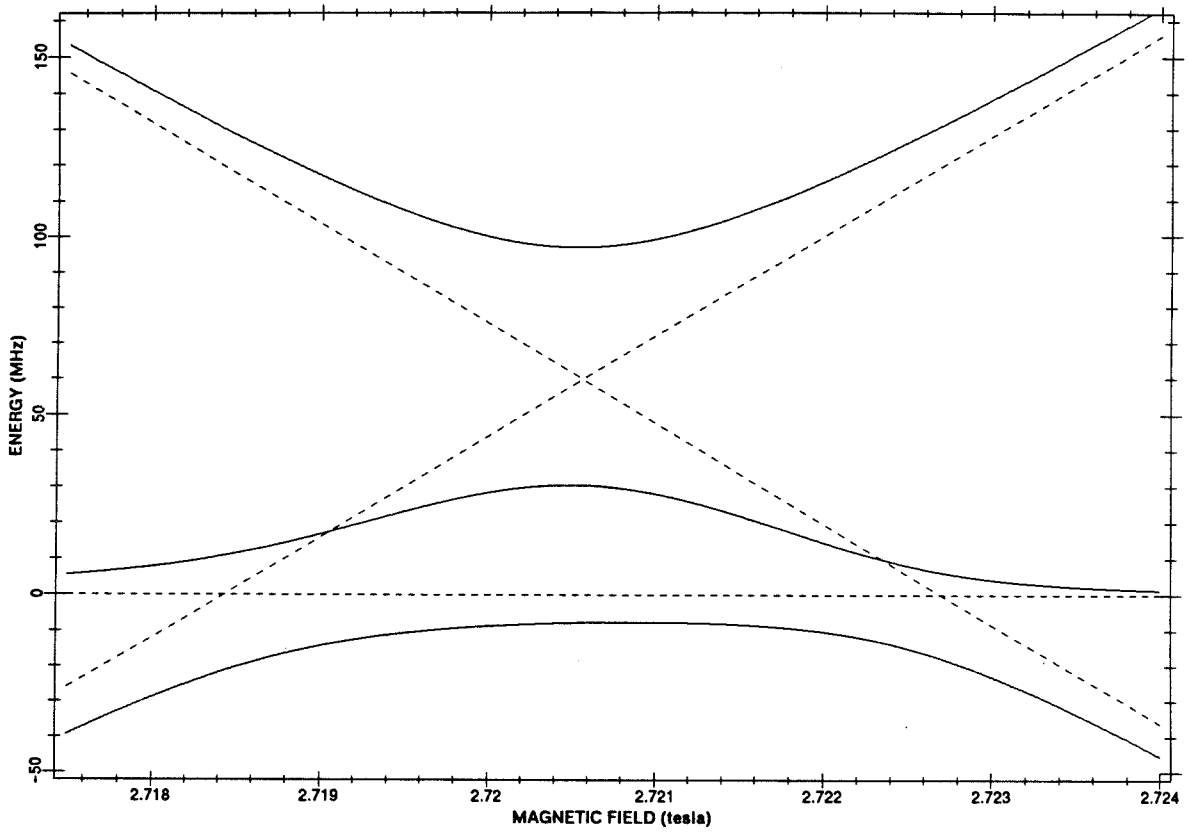


Diagramme d'énergie correspondant à la figure 5.32

Les énergies propres résultent de la diagonalisation de la matrice suivante (sur la base des états: $(|s\rangle, |t_1\rangle, |t_2\rangle)$) :

$$\begin{pmatrix} 0 & V_{st_1} & V_{st_2} \\ V_{st_1} & 2\,|\mu_B|\,(B - B_{0_1}) & V_{tt} \\ V_{st_2} & V_{tt} & -2\,|\mu_B|\,(B - B_{0_2}) \end{pmatrix}$$

En traits continus l'énergie des états propres et traits discontinus l'énergie des états de base.

FIG. 5.33 - CROISEMENTS ÉVITÉ À PARAMÈTRES INCERTAINS

la sonde à résonance de protons insuffisant). En dessous de 0.7 tesla les anticroisements ont été étudiés en électro-aimant (sans asservissement). Ensuite, un certain nombre d'anticroisements ont été éliminés, soit que leur amplitude ait été jugée trop faible, soit que leur largeur était trop grande (correspondant à des éléments de matrice supérieurs à 25 MHz). A cette série d'anticroisements il faut ajouter ceux qui ne sont pas isolés, l'objectif étant principalement d'obtenir des éléments statistiques en évitant les cas complexes (tels que les anticroisements issus d'un couplage à trois niveaux: voir paragraphe 3.2.1) que l'on pensait ne pas pouvoir interpréter (nous verrons en fait ultérieurement un exemple d'un tel cas). Enfin certains anticroisements ont été étudiés avec un photomultiplicateur défectueux comme nous l'avons rapporté au paragraphe 5.2.3 et les enregistrements correspondant n'ont pu être exploités de façon satisfaisante.

5.3.4.2 Analyse des résultats

La discussion portera essentiellement sur les valeurs du facteur de Landé et sur les durées de vie. En effet, la valeur intrinsèque du terme de couplage n'a qu'un intérêt relatif puisque nos résultats sont biaisés de part le fait que les éléments de matrice de valeur supérieure à 25 MHz ne peuvent être mesurés. La valeur des couplages mesurés n'est qu'une valeur apparente dans les cas où le facteur de Landé est inférieur à 2.0023 ce que l'on interprète comme le résultat de la présence d'un état perturbateur fortement couplé à l'état triplet (voir paragraphe 3.2.2).

Facteur de Landé

Comme on le remarque immédiatement dans le tableau 5.7 nous n'observons qu'exceptionnellement des états triplets purs puisque la valeur du facteur g_l n'est que rarement égale à 2. Cependant, le fait d'observer à $\sim$ 0.29 T un état triplet pur (anticroisement numéro 1 de la figure 5.7) permet d'affirmer qu'un assez faible champ magnétique est suffisant pour produire un découplage complet des moments cinétiques de rotation et de spin électronique (justifiant le choix de la base découplée $|N\ S\rangle$) ce qui, a contrario, permet d'exclure le non-découplage de ces moments cinétiques comme une origine possible aux facteurs de Landé inférieurs à 2. Si une valeur de ce facteur semble d'ailleurs supérieure à 2 (comme sur l'anticroisement numéro 63), on remarque que l'incertitude qui affecte cette valeur reste compatible avec les caractéristiques d'un état triplet pur ($g = 2.0023$).

On observe aussi que de nombreux anticroisements, que nous pensions être simples à l'origine (car isolés et d'allure lorentzienne) mettent, en fait, en jeu plus de deux niveaux : le nombre d'anticroisements pour lesquels nous pouvons ne faire appel qu'à deux niveaux (détermination des seuls trois paramètres V_{st}^{app}, g_l et B_0) est inférieur (10) au nombre d'anticroisements présentant un comportement plus complexe (15). Un comportement apparemment régulier n'est cependant pas un signe de l'absence d'un troisième niveau «perturbateur» puisque les valeurs du facteur de Landé inférieures à 2 peuvent justement être expliquées par la présence d'un tel état non-observable directement, comme l'illustre la relation (3.68) ; on peut aussi se reporter à la discussion du paragraphe 3.2.2 (nous reviendrons sur cet argument).

ETAT ROTATIONNEL: 0^0 (K = N = I = 0)								
No	B_0 (tesla)	1/2 LARGEUR (mtesla)	COUPLAGE (MHz)	FACTEUR g	τ_s (ns)	τ_t (ns)	PRES. (Pa)	COMMENTAIRES
1[a]	0.28774 (3)	0.85 (7) 0.63 (2)	8.31 (6)‡	2.01 (4)	203 (20)	352 (40)	135	
2[a]	0.70736 (5)	0.50 (4)	3.9 (8)	1.72 (15)	200 (15)		135	Anticroisements multiples Durées de vie irrégulières $V_{st} = 4.2$ (1.0) MHz
3[a]	0.74469 (7)	0.34 (11) 0.5 (1)	0.81 (28)	0.73 (9)	197 (12)	197 (15)	135	Anticroisements multiples $V_{st} = 1.3$ (7) MHz
13[b]	1.92128 (8)†	0.26 (2)			203 (12)		67	Fréquences inversées Durée de vie constante
14[b]	1.92724 (11)†	0.27 (6)			203 (12)		67	Fréquences inversées Durée de vie constante
15[b]	2.71633 (21)†	0.21 (6)			203 (6)		67	Pas de battement
16[b]	2.72025 (6)	2.41 (8)			175 (20)		67	3 niveaux au moins $B_{0_1} = 2.71843$ (15) T $B_{0_2} = 2.72275$ (15) T $g_1 = 2.00$, $g_2 = -2.00$ $V_{st_1} = 20.8$ (9) MHz $V_{st_2} = 17.4$ (8) MHz $V_{12} = 30$ (4) MHz Durées de vie irrégulières
17[b]	2.94841 (33)†	0.28 (3)			170 (30)		67	Pas de battement Durées de vie irrégulières
18[b]	2.95158 (4)	0.96 (3)	10.46 (33)	1.42 (13)	160 (30)		67	Anticroisements multiples Durées de vie irrégulières $V_{st} = 12.4$ (9) MHz
32[c]	4.81463 (4)	1.35 (6) 1.45 (3)	17.06 (8)	1.71 (2)	259 (10)	359 (20)	18	$V_{st} = 18.47$ (21) MHz
33[c]	4.89953 (5)	0.43 (4) 0.41 (12)	4.68 (19)	1.77 (44)	238 (15)	382 (40)	18	$V_{st} = 5.0$ (9) MHz
38[c]	(5.38265 (9))	0.46 (3) 0.35 (5)	4.3 (4)‡	2.00	230 (20)	548 (80)	18	3 niveaux $E_{t_0} = 7.8$ (9) MHz $V_{t_0} = 5.5$ (3) MHz
39[c]	5.4579 (3)	0.39 (3) 0.27 (21)	2.5 (1.3)	1.6 (6)	251 (10)	410 (25)	18	Fréquences irrégulières $V_{st} = 2.8$ (2.1) MHz
40[c]	5.48861 (5)	0.52 (3) 0.46 (3)	4.14 (8)	1.42 (5)	244 (10)	317 (20)	18	$V_{st} = 4.91$ (22) MHz
41[c]	5.61769 (5)	0.46 (2) 0.39 (2)	4.15 (8)	1.67 (6)	247 (10)	293 (20)	18	$V_{st} = 4.54$ (19) MHz
42[c]	5.65861 (5)	0.40 (2) 0.42 (5)	3.96 (16)	1.50 (12)	255 (10)	287 (20)	18	Fréquences irrégulières $V_{st} = 4.6$ (4) MHz
43[c]	5.69159 (5)	0.39 (5) 0.33 (6)	2.55 (16)	1.37 (20)	253 (10)	301 (20)	18	$V_{st} = 3.1$ (5) MHz
47[c]	5.92080 (5)	0.91 (6) 1.06 (4)	3.23 (5)	0.50 (1)	260 (10)	291 (20)	18	Fréquences irrégulières $V_{st} = 6.5$ (4) MHz
52[c]	6.05937 (5)	0.89 (6) 0.88 (7)	4.45 (11)	0.78 (4)	263 (6)	361 (30)	18	Irrégularités légères $V_{st} = 7.1$ (6) MHz
57[c]	6.26567 (4)	0.41 (3) 0.28 (9)	3.1 (6)	1.8 (3)	290 (15)	330 (40)	18	Durées de vïe irrégulières $V_{st} = 3.3$ (9) MHz
59[c]	6.54693 (5)	0.80 (4)	6.72 (18)	1.29 (17)	335 (30)		18	3 niveaux $E_{t_0} = 11.9$ (9) MHz $V_{t_0} = 1.3$ (7) MHz Durées de vie irrégulières
61[c]	6.68081 (5)	0.43 (3) 0.42 (8)	2.89 (18)	1.10 (15)	307 (12)	378 (25)	18	$V_{st} = 3.9$ (7) MHz
63[c]	6.98576 (4)	0.42 (3) 0.34 (4)	5.04 (5)‡	2.24 (24)	307 (15)	480 (50)	18	
66[c]	7.28091 (5)	0.41 (3) 0.72 (24)	4.69 (13)	1.00 (29)	290 (10)	456 (60)	18	3 niveaux $E_{t_0} = 5.8$ (7) MHz $V_{t_0} = 0.58$ (5) MHz Durées de vie irrégulières
67[c]	7.29704 (16)†	0.43 (4)			315 (7)		18	Fréq. const. ~12.5 MHz Durée de vie constante

La numérotation des anticroisements correspond à celle de la figure 5.7.
Pour l'analyse détaillée de l'anticroisement numéro 1 on pourra se reporter aux figures 5.24 et 5.25 et pour celle de l'anticroisement numéro 16 aux figures 5.33 et 5.34.
Chaque fois que l'évolution des fréquences est conforme à celle attendue pour un modèle à deux niveaux les paramètres V_{st}^{app} (couplage apparent), g_l (facteur de Landé local) et B_0 (centre de croisement) ont été ajustés (voir relations (5.4) et (5.5)). Lorsque la valeur du facteur g_l est égale à 2 on détermine directement la valeur du couplage (V_{st}) alors que dans le cas contraire on la déduit des valeurs de V_{st}^{app} et de g_l $\left(V_{st} = \sqrt{\frac{2}{g_l}} V_{st}^{app}\right)$.
Dans les cas où une telle interprétation n'était pas satisfaisante (voir commentaires) on a cherché à ajuster les paramètres d'un anticroisement impliquant plus de deux niveaux, la détermination de ces paramètres n'est évidemment pas unique. Pour la signification précise des termes E_{t_0} (écart énergétique avec l'état singulet $|s\rangle$) et V_{t_0} (couplage entre état triplet $|t\rangle$ et état de $m_S = 0$) on pourra se reporter aux figures 5.26 et 5.27.
Les durées de vie des états singulet et triplet sont obtenues par l'ajustage de deux courbes : l'une d'allure lorentzienne et l'autre d'allure gaussienne ; on prend généralement les valeurs moyennes issues de ces deux ajustages. Ceci permet d'assez bien décrire l'évolution de la durée de vie au voisinage d'un anticroisement et de disposer de valeurs ne dépendant pas de fluctuations locales.
Les demi-largeurs exprimées en gros caractères sont issues de l'ajustage du signal d'anticroisement en fluorescence intégrée (figure 5.7), les valeurs exprimées en plus petits caractères sont recalculées à partir des paramètres ajustés V_{st}^{app}, g_l, τ_s et τ_t du tableau (valeurs données à titre de validation du modèle : voir formule (3.66)).
Les commentaires «Anticroisements multiples» signifient que l'ajustage des paramètres a pu être effectué en n'incluant que deux niveaux mais qu'il y a manifestement un état perturbateur au voisinage dont on n'est pas en mesure de déterminer les caractéristiques qui auraient permis de l'introduire dans un modèle relativement simple.
Les commentaires «Durées de vie constantes» signifient que l'on a pas observé de variation significative de la durée de vie lors du balayage de l'anticroisement et que, si ce comportement est bien réel, la durée de vie de l'état triplet est identique à celle de l'état singulet.
Les commentaires «3 niveaux» signifient que l'on a introduit un état supplémentaire pour tenir compte, soit d'une légère perturbation de l'état triplet, soit d'une perturbation massive induisant des fréquences multiples.
Les commentaires «Fréquences irrégulières» se rapportent généralement à des anticroisements pour lesquels l'évolution des fréquences de battement est inattendue pour quelques valeurs du champ magnétique seulement.
Les commentaires «Fréquences inversées» signifient que l'évolution des fréquences de battement est inversée par rapport à l'évolution attendue qui présente un minimum au centre de l'anticroisement.

[a] Décroissances observées en électro-aimant
[b] Décroissances observées en aimant de type Bitter avec un photomultiplicateur défectueux.
[c] Décroissances observées en aimant de type Bitter avec un photomultiplicateur jugé acceptable.
† Détermination de la valeur de B_0 par ajustage de la fluorescence intégrée (forme lorentzienne) : figure 5.7.
‡ Valeur de V_{st} et non celle de V_{st}^{app}.

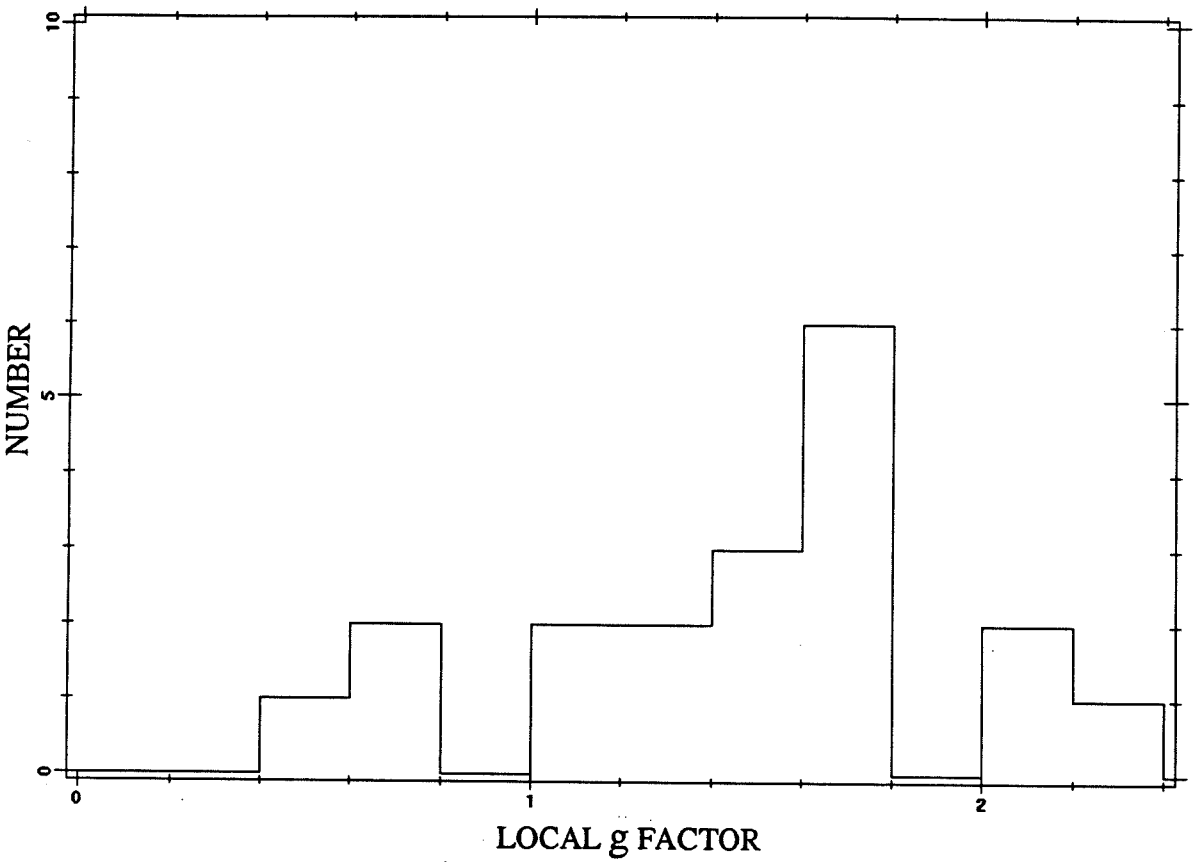
On a, par abus de notation, donné la valeur -2.00 au facteur de Landé alors qu'il faut comprendre $g = 2.00$ et $m_S = -1$.
Les incertitudes sont normalement égales à 3 fois l'erreur standard obtenue lors de l'ajustage des paramètres. Celles-ci ont parfois été majorées pour tenir compte d'estimations plus réalistes. Les incertitudes portant sur les centres des anticroisements B_0 sont à prendre avec réserve car les mesures sont entachées d'un imprécision de 0.3 à 0.5 mT liée au décalage spatial existant entre la sonde à résonance de protons et le lieu d'observation de la fluorescence.

TAB. 5.7 - VALEURS DES DIFFÉRENTES GRANDEURS DÉDUITES DE L'ANALYSE DES BATTEMENTS QUANTIQUES OBTENUS SUR L'ÉTAT ROVIBRATIONNEL 0^0 $K_s = N_s = I_s = 0$

Parmi les anticroisements «irréguliers», quelques uns (3) ne sont que faiblement perturbés ; cependant, l'évolution des fréquences est difficilement attribuable à l'existence d'un troisième niveau. Par contre, l'observation d'une évolution des fréquences inversée par rapport à celle attendue (fréquence minimale au centre de l'anticroisement), ou encore l'absence de variation de la fréquence (anticroisement numéro 67) est assez surprenante. Certes, pour ces cas mentionnés, l'introduction ad hoc d'états supplémentaires est toujours possible, mais l'absence d'observation donnant des renseignements complémentaires pour conforter ces vues nous a fait préférer une attitude de réserve. De même, dans des cas où nous avons pu nous satisfaire d'un modèle de couplage à deux niveaux (cas des anticroisements numéros 2, 3 et 18), il parait même assez évident que l'on observe les effets d'un état perturbateur sans que l'on sache pour autant le caractériser. Pour les anticroisements numéros 15 et 17, l'absence d'observation de battement est chose étrange qui est, sans doute, liée à la présence de fréquences d'oscillation un peu trop faible à moins que cette absence ne soit liée à un problème expérimental resté dans l'ombre. Par contre, lorsque nous avons pu raisonnablement interpréter les résultats expérimentaux par un système à trois niveaux cela a été fait (anticroisements numéros 16, 38, 59 et 66). Les schémas proposés ne sont cependant pas univoques et nous avons généralement privilégié l'interaction avec un état dont l'énergie est indépendante du champ magnétique (état singulet S_0 ou état triplet $m_S = 0$), ceci semble, à priori, plus réaliste qu'une interaction avec un état triplet de facteur de Landé identique à celui de l'autre état triplet (anticroisements numéros 38, 59 et 66). Le cas un peu plus particulier de l'anticroisement numéro 16 est discuté dans la légende de la figure 5.33.

Nous avons représenté sur la figure 5.34 l'histogramme des facteurs de Landé déduits de l'analyse par battements (voir tableau 5.7). La valeur moyenne obtenue pour g_l est égale à 1.45 ($\sigma_{g_l} = 0.45$). On observe sur la figure une majorité de valeurs situées entre 1 et 1.8, et, en dehors de celles-ci, deux autres ensembles de valeurs semblent plus marginales puisqu'elles se situent aux alentours des valeurs 0.6 et 2.

Le fait que les valeurs du facteur de Landé diffèrent de 2 (la moyenne est égale à 1.45) cumulé avec celui que de nombreux d'anticroisements impliquant plus de deux états laisse à penser que les états «triplets» observés sont systématiquement soumis aux interactions provenant d'états supplémentaires dont les caractéristiques ne sont pas clairement identifiables, ceux-ci sont probablement, soient des états vibrationnels hautement excités de l'état électronique S_0, soient d'autres états triplets (voir paragraphe 3.2.2). Nous devons cependant noter que les résultats présentés ici ne concernent que les couplages les plus faibles et qu'il faut se garder du désir d'étendre les comportements observés aux anticroisements les plus larges pour lesquels une extrapolation pourrait être abusive (les couplages supérieurs à 50 MHz ne sont pas analysés ici).



Les valeurs représentées ici sont issues du tableau 5.7.

On en a déduit : $\bar{g}_l = 1.45$, $\sigma_{g_l} = 0.45$.

FIG. 5.34 - HISTOGRAMME DES FACTEURS DE LANDÉ DEDUITS DE L'ANALYSE DES BATTEMENTS QUANTIQUES DE L'ÉTAT ROVIBRATIONNEL 0^0 $K_s = N_s = I_s = 0$

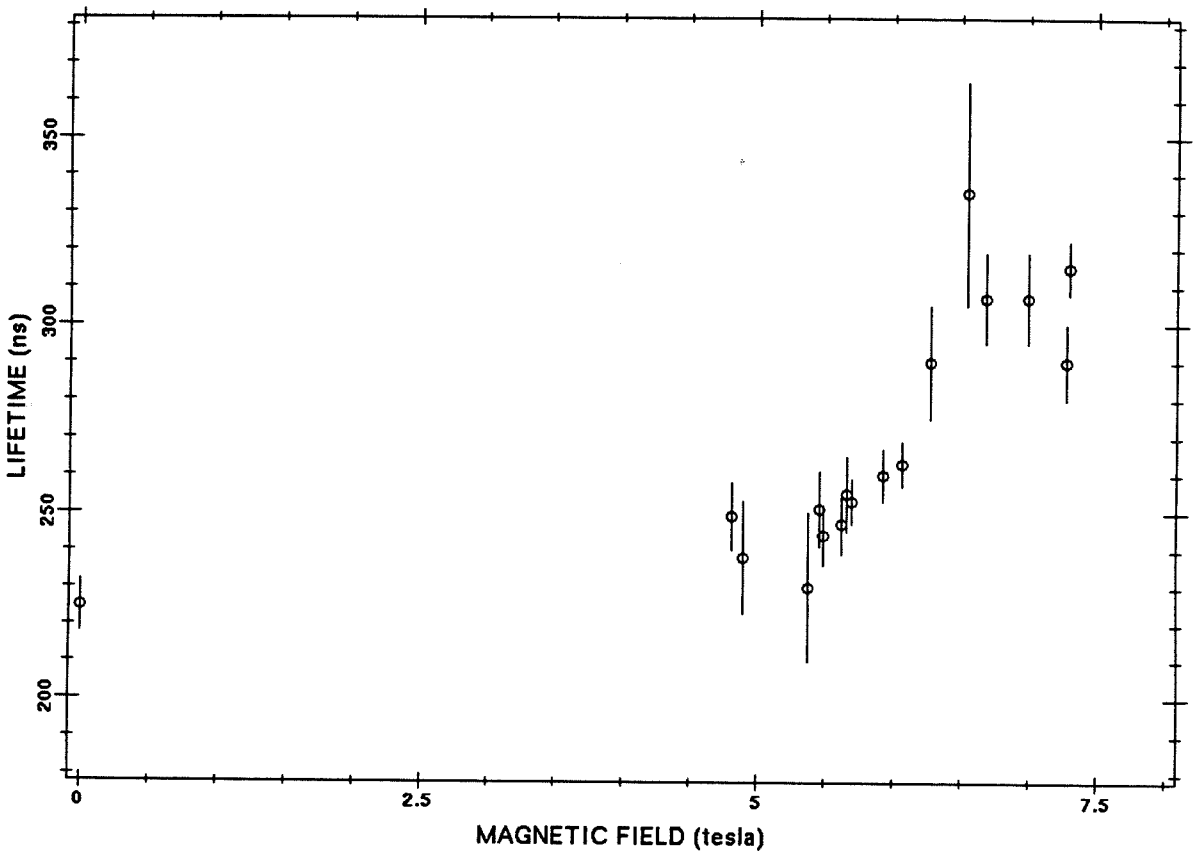
Analyse des durées de vie

Nous avons reporté dans le tableau 5.7, pour chaque anticroisement analysé (à quelques exceptions près), les durées de vie estimées de l'état singulet et de l'état interagissant avec lui (que l'on note «triplet»). La durée de vie de ce dernier sera considérée comme étant une valeur effective si l'on soupçonne que l'état participant à l'interaction n'est pas un état pur (comme cela est le cas si $g \neq 2$). Nous observons, premièrement, une évolution de la durée de vie singulet (τ_s) d'un anticroisement à l'autre (ceci pour une même pression de 18 Pa) alors qu'à priori cette quantité doit être indépendante du champ magnétique, et, deuxièmement, une dispersion assez grande des durées de vie des états «triplets» (τ_t) allant de 200 à 530 ns.

Concernant les variations de durées de vie «triplet», nous n'observons pas de corrélation manifeste avec les valeurs du facteur de Landé ni avec le nombre d'états pris en compte dans l'interaction. Nous attribuerons donc ces écarts au fait que les états «triplets» qui sont à l'origine des anticroisements possèdent des caractéristiques qui leur sont propres (les durées de vie triplet mesurées τ_t devant être considérées comme des durées de vie apparentes). Celles-ci ne sont pas seulement liés au mélange plus ou moins important (facteur de Landé non égal à 2), mais aussi, sans doute, aux caractéristiques électroniques et vibrationnelles des états triplets (la relaxation par les collisions dépendant des modes de vibration constituant ces états).

Toutefois, nous observerons que les durées de vie mesurées dépendent de la pression et nous pourrions nous attendre, à priori, à une égalisation des durée de vie (diminution) sous l'effet d'une augmentation de pression, ce phénomène n'est pas évident à la lecture du tableau 5.7. Nous présenterons ultérieurement une étude en fonction de la pression pour un anticroisement de l'état 3^1 $K_s = N_s = I_s = 0$ (voir paragraphe 5.3.6.3).

Comme nous l'avons déjà remarqué, l'évolution de la durée de vie singulet (τ_s) est plutôt surprenante. Nous avons reporté celle-ci sur la figure 5.35 au voisinage des anticroisements étudiés (pour une même pression). Nous observons très nettement, au delà de 5.5 T, une augmentation de durée de vie, elle passe de $\sim$ 225 ns à $\sim$ 310 ns vers 7 T. Une fois éliminé les artefacts expérimentaux possibles, nous proposons d'attribuer cet effet à un état non observable directement mais très proche énergétiquement de l'état singulet excité dont le facteur de Landé serait très faible ($g_l \leq 0.05$) puisque la variation de durée de vie s'étend sur 2 tesla au moins. La valeur du couplage devrait être assez petite pour que nous n'observions qu'un effet sur la durée de vie et aucun sur l'intensité (pas d'anticroisement large observé sur le spectre de la figure 5.7). Si, compte tenu de la forme de la courbe de la figure 5.35, nous suggérons de placer le centre de l'anticroisement au voisinage de 7 T (maximum de variation de la durée de vie), la valeur de la durée de vie de l'état perturbateur serait de l'ordre de 500 ns. En effet, d'après la formule (3.51), au centre d'un anticroisement la valeur de la constante de décroissance (ici la fréquence de battement est inobservable compte tenu du trop faible écart entre les états propres) est égale à une valeur intermédiaire entre celle des durées de vie des états en dehors du couplage (voir formule 5.6). Par contre, pour que l'anticroisement ne soit pas observable sur le signal de fluorescence intégrée, il faut (connaissant τ_s et τ_t), d'après la formule (3.65), que le terme



Durées de vie issues du tableau 5.7 dans lequel on n'a retenu que les résultats obtenus avec un même photomultiplicateur pour éviter un biais pouvant être dû à des conditions d'acquisitions différentes.

FIG. 5.35 - EVOLUTION DES DURÉES DE VIE DE L'ÉTAT SINGULET, AU VOISINAGE DES ANTICROISEMENTS, EN FONCTION DU CHAMP MAGNÉTIQUE, POUR L'ÉTAT ROVIBRATIONNEL 0^0 $K_s = N_s = I_s = 0$

de couplage soit inférieur à 1 MHz en admettant qu'une variation supérieure à 10% aurait été détectée sur la lumière de fluorescence intégrée.

L'hypothèse avancée ici n'est évidemment pas du tout incompatible avec les autres observations qui semblent montrer sur les anticroisements des perturbations assez systématiques. Pour confirmer, ou infirmer, l'hypothèse formulée il faudrait bien évidemment disposer de mesures de durée de vie de l'état excité au-delà de 8 tesla (c'est à dire au-delà du champ magnétique maximum disponible); une mesure plus systématique de la durée de vie singulet entre 0 et 8 tesla aurait aussi été souhaitable. Nous remarquerons, tout de même, que la valeur proposée pour le couplage (1 MHz) n'est pas très éloignée des écarts entre l'état singulet excité et l'état perturbateur obtenus sur les anticroisements numéros 59 et 66 (1.3 et 0.6 MHz). Il reste aussi à trouver une origine à la faible valeur du facteur de Landé mesuré : nous suggérerons un facteur

résultant d'un couplage du moment cinétique nucléaire avec le champ magnétique, celui-ci est estimé à 10^{-4} (voir paragraphe 2.6).

Comme dernière remarque concernant les durées de vie singulet, nous noterons que leur évolution, entre les deux pressions de 67 Pa et 18 Pa, est conforme à celle attendue, à savoir une réduction lorsque la pression augmente. Par contre, les mesures effectuées à 135 Pa ne sont pas conformes à ce schéma. Nous attribuerons ce résultat au fait de conditions expérimentales différentes puisque nous avons utilisé deux montages différents («MIT» et «SNCI») qui se distinguent aussi par des jauges de mesure de pression différentes. A priori, ce sont les pressions relevées au MIT que je mettrais en doute (valeur 4 fois trop élevée). Cependant, les enregistrements effectués au SNCI à 67 Pa en utilisant un photomultiplicateur défectueux pourraient aussi fournir des valeurs de constante de décroissance trop faibles. Ces considérations expliquent pourquoi les résultats, autres que ceux obtenus à 18 ($\pm$5) Pa, n'ont pas été discutés.

Autres éléments de discussion

Connaissant, pour chaque anticroisement analysé, les valeurs des quantités V_{st}^{app}, g_l, τ_s et τ_t nous pouvons calculer les demi-largeurs et les amplitudes théoriques des anticroisements (formules respectives (3.66) et (3.65)), et comparer les valeurs ainsi obtenues aux valeurs expérimentales. Nous avons reporté dans le tableau 5.7 les deux valeurs des demi-largeurs. Nous pouvons y observer un bon accord dans la majorité des cas pour les anticroisements à deux niveaux (écart inférieur à 20%). Les désaccords les plus importants sont observés pour les anticroisements de faible largeur, ceux-ci peuvent être attribués aux l'élargissements résultant des inhomogénéités de champ magnétique.

Par comparaison des amplitudes recalculée et mesurée nous observons, sur les anticroisements à deux niveaux, un désaccord systématique de 20% environ. Un écart de ces amplitudes avec la valeur 1/2 attendue avait déjà été relevé au paragraphe 5.2.6.2. Grâce à ces nouveaux résultats nous pouvons imputer les atténuations de l'amplitude des anticroisements (inférieure à 1/2) pour une partie aux valeurs relatives des durées de vie et du terme de couplage et pour une autre partie à un effet de décalage de zéro introduit lors des enregistrements des spectres constituant la figure 5.7.

5.3.4.3 Conclusion

L'analyse de cette série d'anticroisements de l'état rovibrationnel 0^0 $K_s = N_s = I_s = 0$ sur laquelle nous fondions de nombreux espoirs quant à la possibilité d'observer des anticroisements *singulet-triplet* s'avère beaucoup plus ambiguë, à cause, d'une part du grand nombre de facteurs de Landé différents de 2 obtenus (dans le cas d'anticroisements constitués de deux niveaux seulement semble-t-il) et, d'autre part, à cause du grand nombre d'anticroisements non simplement réductibles au couplage entre deux niveaux. A cela est venu s'ajouter l'observation d'une durée de vie singulet dépendante du champ magnétique que nous avons interprétée comme

le résultat d'une interaction avec un état quasi «parallèle» à l'état excité. Bref, même à la plus basse énergie d'excitation possible, l'acétylène possède un comportement plus complexe que ne le laissaient espérer les spectres d'anticroisements obtenus en fluorescence intégrée.

5.3.5 Analyse par battements quantiques de quelques anticroisements de l'état rovibrationnel 0^0 ($K_s = N_s = 1$, $I_s = 0$)

5.3.5.1 Présentation de l'étude

Le spectre d'anticroisements de l'état rovibrationnel 0^0 $K_s = N_s = 1, I_s = 0$ possède plus de 200 anticroisements entre 0 et 8 tesla (voir figure 5.12), il est donc exclu d'étudier chacun d'entre eux un à un par la technique des battements quantiques. Nous nous sommes ici contentés de l'étude, à faible champ magnétique (en polarisation π) d'une dizaine d'anticroisements choisis parmi la vingtaine (voir figure 5.20) existant entre zéro et 0.7 tesla. L'étude des couplages présentée ici est assez similaire à celle rapportée sur l'état 0^0 $K_s = N_s = I_s = 0$, elle est résumée dans le tableau 5.8.

5.3.5.2 Analyse des résultats

Comme le montre le tableau 5.8, bien que les anticroisements apparaissent assez isolés, les valeurs obtenues du facteur de Landé montrent qu'il ne s'agit jamais d'anticroisements entre un état singulet excité $|s\rangle$ et un état triplet pur $|t\rangle$. En règle générale, la valeur du facteur g_l qui est déterminée est proche de l'unité ($\bar{g}_l = 1.08$, $\sigma_{g_l} = 0.18$). De tels résultats suggèrent l'existence qu'un troisième état jouant un rôle perturbateur (interprétation que nous avons déjà longuement évoquée précédemment). Cet état «perturbateur», parce qu'il est fortement couplé à un état triplet pur ($g = 2.0023$), produit de nouveaux états propres : anticroisement à deux niveaux caractérisé par un élément de matrice de couplage V_{t_0}. C'est la variation (en fonction du champ magnétique) de ces énergies propres qui est révélée par nos expériences puisque, localement, ils se comportent comme un état triplet qui posséderait un facteur de Landé local g_l compris entre 0 et g (on utilise la notation d'état «triplet»). Cette hypothèse est bien entendue acceptable si $V_{st} \ll V_{t_0}$ puisque la «pente» locale ne varie que faiblement sur l'intervalle de champ exploré correspondant grossièrement à la largeur sur laquelle l'anticroisement est observé. Dans ces conditions, la valeur mesurée du couplage n'est donc que la valeur apparente du couplage *singulet-triplet* ($V_{st}^{app} = \beta \cdot V_{st}$, $\beta = \sqrt{g_l/2}$). Dans ce modèle nous admettons, un peu arbitrairement, que l'anticroisement d'élément de matrice V_{t_0} que l'on observe indirectement couple l'état triplet avec un état indépendant du champ magnétique ($m_S = 0$) sans d'ailleurs que nous en précisions les caractéristiques électroniques (ce point sera discuté plus en détails par la suite). D'autres mécanismes sont bien sûr envisageables si l'on fait participer un plus grand nombre de niveaux couplés (par exemple entre état de $m_S = +1$ et $m_S = -1$). Le formalisme

ETAT ROTATIONNEL : 0^0 (K = N = 1, I = 0)

No	B_0 (tesla)	1/2 LARGEUR (mtesla)	COUPLAGE (MHz)	FACTEUR g	τ_s (ns)	τ_t (ns)	COMMENTAIRES
1	0.1294 (4)	0.36 (6) 0.50 (14)	1.00 (17)	1.19 (8)	163 (10)	101 (35)	Fréquences irrégulières Durées de vie irrégulières $V_{st} = 1.30$ (29) MHz
2	0.3427 (4)	0.40 (6)	1.23 (20)	0.91 (7)	167 (10)		Durées de vie irrégulières
3	0.3484 (4)	0.89 (5) 0.77 (6)	4.30 (9)	0.94 (5)	167 (10)	224 (15)	3 niveaux $B_{0_1} = 0.34036$ (14) T $g_1 = 2.00$ $V_{st_1} = 6.8$ (4) MHz $B_{0_2} = 0.35088$ (13) T $g_2 = -2.00$ $V_{st_2} = 9.1$ (3) MHz $V_{t_0} = 130$ (4) MHz
4	0.3886 (4)	3.73 (18) 3.49 (21)	20.5 (2)	0.85 (4)	168 (10)	212 (15)	3 niveaux (au moins) $B_0 = 0.38774$ (23) T $g_l = 1.13$ (4) $V_{t_0} = 21.6$ (4) MHz $E_{t_0} = 71$ (4) MHz $V_{st}^{app} = 24$ (5) MHz Durée de vie présentant 2 minimums ($\tau = \tau_s$) à : 0.3846 (T) et 0.3896 (T)
5	0.3971 (4)	0.95 (6)			168 (5)	213 (15)	4 niveaux (au moins) $B_{0_1} = 0.39634$ (13) T $g_{l_1} = 1.45$ (10) $V_{st_1}^{app} = 7.7$ (6) MHz $B_{0_2} = 0.39771$ (10) T $g_{l_2} = -0.77$ (10) $V_{st_2}^{app} = 2.4$ (5) MHz $B_{0_3} = 0.40221$ (10) T $g_{l_3} = -1.19$ (11) $V_{st_3}^{app} = 10.3$ (5) MHz $V_{12} = 6.2$ (4) MHz $V_{13} = 21$ (6) MHz $V_{23} = 0$ Durées de vie fortement perturbées aux alentours de 0.3977 T
6	0.4022 (4)	1.40 (12) 1.28 (18)	$V_{st_3}^{app}$	g_{L_3}	170 (10)	213 (15)	
7	0.4774 (4)	2.89 (15) 1.22 (6)	8.75 (9)	1.08 (4)	167 (10)	228 (15)	3 niveaux $B_0 = 0.47680$ (19) T $g = 2.00$ $V_{t_0} = 95$ (27) MHz $E_{t_0} = 106$ (29) MHz $V_{st} = 11.8$ (9) MHz
8	0.6296 (4)	0.44 (5) 0.39 (8)	2.5 (4)	1.45 (13)	167 (10)	157 (15)	$V_{st} = 2.9$ (7) MHz
9	0.6655 (5)	0.39 (5) 0.48 (5)	1.79 (9)	1.04 (4)	168 (10)	168 (15)	$V_{st} = 2.48$ (22) MHz Durée de vie constante

La numérotation des anticroisements correspond à celle de la figure 5.20.
Pour l'analyse détaillée des l'anticroisements numéros 5 et 6 on pourra se reporter aux figures 5.30 et 5.31.
Toutes les décroissances ont été enregistrées à la pression de 21 Pa (160 mtorr).
Chaque fois que l'évolution des fréquences de battements est compatible avec celle d'un anticroisement à deux niveaux on a ajusté les paramètres V_{st}^{app} (couplage apparent, terme apparaissant aussi dans la colonne couplage), g_l (facteur de Landé local) et B_0 (centre de l'anticroisement) : voir relations (5.4) et (5.5). Lorsque la valeur du facteur g est égale à 2 on détermine directement la valeur du couplage (V_{st}) alors que dans le cas contraire on la déduit des valeurs de V_{st}^{app} et de g_l $\left(V_{st} = \sqrt{\frac{2}{g_l}} V_{st}^{app}\right)$.
Pour l'anticroisement numéro 1 on remarque que la durée de vie de l'état «triplet» est inférieure à celle de l'état singulet. On est pas certain qu'il ne puisse pas exister une relation avec la faiblesse des fréquences de battements.
Les anticroisements numéros 2 et 3 sont très voisins et après avoir ajusté leurs paramètres indépendamment on a pu les ajuster en couplant les deux états triplets considérés alors comme étant purs. Le fait de fixer les deux valeurs du facteur g n'introduit pas d'augmentation significative de la variance, ceci permet d'en déduire la valeur réelle des couplages *singulet-triplet*.
L'anticroisement numéro 4 présente les caractéristiques d'un anticroisement perturbé (la figure 5.26 en est un exemple). On peut effectuer une simulation à 3 niveaux qui ne permet cependant pas d'introduire un état triplet pur.
L'anticroisement numéro 6 peut être ajusté indépendamment de l'anticroisement voisin (numéro 5), un ajustage global a aussi été effectué en incluant les anticroisements numéros 5 et 6 (voir figures 5.30 et 5.31). Il n'est cependant pas possible d'y inclure trois états triplets purs sous peine de trop accroitre la variance même en libérant le paramètre de couplage V_{23}.
L'anticroisement numéro 7 présente les caractéristiques d'un anticroisement perturbé mais il est, là, loisible de simuler le comportement observé, par un état triplet pur ($g = 2$, $m_S = \pm 1$) perturbé par un état indépendant du champ magnétique ($m_S = 0$) et inobservé directement.
Les demi-largeurs exprimées en gros caractères sont issues de l'ajustage du signal d'anticroisement en fluorescence intégrée (figure 5.7), les valeurs exprimées en plus petits caractères sont recalculées à partir des paramètres ajustés V_{st}^{app}, g_l, τ_s et τ_t du tableau (voir relation (3.66)).
Les durées de vie des états singulet et triplet sont obtenues par l'ajustage de deux courbes : l'une d'allure lorentzienne et l'autre d'allure gaussienne ; on adopte généralement comme valeur finale la moyenne issue de ces deux ajustages. Ceci permet d'assez bien décrire l'évolution de la durée de vie au voisinage d'un anticroisement et de disposer de valeurs ne dépendant pas trop de fluctuations strictement locales.
Par abus de notation on a usé de valeurs négatives pour le facteur de Landé alors qu'il faut comprendre g_l positif et $m_S = -1$.
Les incertitudes sont normalement égales à 3 fois l'erreur standard obtenue lors de l'ajustage des paramètres.

TAB. 5.8 - VALEURS DES DIFFÉRENTES GRANDEURS DÉDUITES DE L'ANALYSE DES BATTEMENTS QUANTIQUES OBTENUS SUR L'ÉTAT ROVIBRATIONNEL 0^0 $K_s = N_s = 1$, $I_s = 0$

tel qu'il a été décrit est adapté à l'interprétation des anticroisements numéros 1, 8 et 9, il a permis d'en déduire les valeurs des éléments de matrice de couplage V_{st} qui les caractérisent.

Si l'allure des battements en fonction du champ magnétique possède une allure modifiée par rapport à celle d'un demi-hyperbole (par exemple une dissymétrie entre les deux branches) nous pouvons aisément introduire dans l'ajustage des paramètres l'état supplémentaire responsable de la «pente» locale différente de 2.0023 (exemple de la figure 5.26). C'est, par exemple, le cas des anticroisements numéros 4 et 7 avec cependant la différence que pour l'anticroisement numéro 7 nous avons effectivement pu introduire un état triplet pur alors que pour l'anticroisement numéro 4 ceci n'a pas était possible.

Les anticroisements numéros 2 et 3 peuvent être ajustés indépendamment l'un de l'autre; cependant, compte tenu de l'évolution continue des fréquences de battements dans la zone de champ magnétique intermédiaire entre ces deux anticroisements, nous avons, assez logiquement, préféré introduire un couplage entre les états dépendant du champ magnétique de valeur de m_S opposée. Le fait d'imposer que ces états soient purement triplets conserve au modèle une bonne compatibilité avec les valeurs des fréquences expérimentales (voir par exemple figures 5.32 et 5.33). Ce type de couplage ($\Delta m_S = \pm 2$) est tout à fait permis entre états triplets par un hamiltonien de type dipolaire *spin-spin* électronique (voir tableau 2.10). Cependant, les nombres m_S ne sont plus de bons nombres quantiques dans les cas où $g_l \neq 2$, les couplages sont un peu plus complexes que ce que nous avons proposés puisqu'ils doivent faire intervenir un état «relais».

L'anticroisement numéro 6 peut lui aussi être étudié isolément, nous avons, cependant, préférer l'analyser conjointement à l'anticroisement numéro 5 afin d'interpréter au mieux un diagramme d'anticroisement se révélant plus complexe: il est alors nécessaire de diagonaliser une matrice 4x4 (voir figures 5.30 et 5.31). On notera, aussi, qu'il n'a été possible de fixer pour aucun des trois états possédant une valeur de m_S non nulle, une valeur du facteur de Landé égale à 2.0023: le prix à payer en étant une trop grande distorsion des courbes ajustées par rapport aux fréquences expérimentales. Il est cependant possible d'imposer que seuls deux des états soient des états triplets purs à condition de libérer le terme de couplage entre les deux états ($V_{23} \neq 0$).

Tous les enregistrements de décroissances temporelles ont été effectués à une même pression (21 Pa), ceci permet de comparer plus aisément les durées de vie. Par exemple, la durée de vie de l'état singulet est toujours égale à environ 168 ns. L'étude des durées de vie «triplet» est plus confuse, d'une part parce que les valeurs proposées ne sont pas celles d'états triplets purs (à cause du mélange: $g_l \neq 2$), d'autre part à cause de la dispersion des valeurs τ_t obtenues. Cinq d'entre elles sont situées assez nettement vers 220 ns. Une valeur est même identique à celle de l'état singulet. Par contre, une valeur semble être nettement inférieure à celle de l'état singulet (anticroisement numéro 1) à laquelle s'ajoute une autre valeur (anticroisement numéro 8) qui pourrait aussi être plus faible que celle obtenue pour l'état singulet. Bien évidemment, nous n'avons pas là réellement d'explication à proposer pour ce phénomène. R.W. Field et

ses collaborateurs (Chen *et al.*, 1988) ont, eux, suggéré que l'effet analogue qu'ils observent sur l'état rovibrationnel 3^4 $K_s = N_s = 1$ à 0.0984 T soit dû à une prédissociation. Un comportement similaire a aussi été observé par Peter Green sur l'état 3^2 $K_s = 1$, $N_s = 4$ par effet Stark et a aussi été attribué à un état prédissociatif (Green, 1989).

Concernant les demi-largeurs des anticroisements, on remarquera l'accord quasi systématique entre les valeurs mesurées et celles que l'on peut déduire de la détermination des termes : V_{st}^{app}, g_l, τ_s et τ_t. Concernant les amplitudes mesurées et celles calculées à partir des mêmes termes, l'accord est un peu moins bon mais reste tout à fait satisfaisant.

5.3.5.3 Conclusion

L'étude par battements quantiques de l'état rovibrationnel 0^0 $K_s = N_s = 1$, $I_s = 0$ n'apporte pas réellement de nouveauté par rapport à l'étude précédente si ce n'est, peut-être, qu'elle met en évidence une plus grande homogénéité des caractéristiques des anticroisements étudiés. D'une part, les valeurs des facteurs de Landé g_l observées sont systématiques proches de l'unité et nous n'observons jamais de couplage *singulet-triplet* pur. D'autre part, les durées de vie des états «triplets» sont peu dispersées, excepté quelques cas parmi lesquels, au moins l'un d'entre eux possède une durée de vie inférieure à celle de l'état excité singulet. Une confirmation de ce résultat serait tout à fait bienvenue. Un résultat de même type (mais observé sur des anticroisements induits par effet Stark) a, en outre, fait l'objet d'un publication par P. Green et ses collaborateurs (Green *et al.*, 1989), il leur a permis de fixer une valeur supérieure à la limite de prédissociation de l'état S_0 à 44295 cm^{-1} (voir tableau 2.2). Nous ne nous lancerons pas ici dans un débat concernant cette hypothèse compte tenu de l'inexistence de résultat complémentaire tel que, par exemple, l'observation de produit de dissociation. Enfin, nous relèverons que ce sont les anticroisements de plus faible élément de matrice de couplage (anticroisements numéros 1, 2, 6 et 8) qui possèdent le comportement le plus surprenant vis à vis des durées de vie mesurées : existence d'irrégularités, ou bien, durée de vie «triplet» inférieure à celle de l'état singulet.

5.3.6 Analyse par battements quantiques de quelques anticroisements de l'état rovibrationnel 3^1 ($K_s = N_s = I_s = 0$)

5.3.6.1 Présentation de l'étude

Le spectre d'anticroisements de l'état rovibrationnel 3^1 $K_s = N_s = I_s = 0$ est constitué de plus de 300 anticroisements (voir figure 5.8). Ceci nous conduit donc à exclure toute étude individuelle systématique, seuls neuf d'entre eux seront analysés. Cette nouvelle étude est, en tous points, similaire à celle déjà présentée (elle est résumée sur le tableau 5.9), elle a été complétée par une étude en fonction de la pression d'acétylène pour l'un des anticroisements.

On note que l'intensité plus grande de la lumière de fluorescence de la transition étudiée donne ici la possibilité d'«explorer» les anticroisements (de part et d'autre de leur centre) sur

ETAT ROTATIONNEL: 3^1 (K = N = I = 0)								
No	B_0 (tesla)	1/2 LARGEUR (mtesla)	COUPLAGE (MHz)	FACTEUR g	τ_s (ns)	τ_t (ns)	PRES. (Pa)	COMMENTAIRES
$1^{(a)}$	0.0815 (4)†	1.71 (18) 1.51 (4)	6.40 (3)	0.65 (1)	190 (5)	263 (15)	14	V_{st} = 11.2 (3) MHz Durée de vie propre des battements indépendante du champ magnétique $\tau_m \sim$ 160 ns
$2^{(a)}$	0.5994 (4)†	0.63 (8) 0.74 (4)	3.00 (4)	0.76 (2)	174 (10)	245 (15)	14	3 niveaux B_0 = 0.6082 (12) T g = 2.0023 V_{t_0} = 196 (54) MHz E_{t_0} = −141 (40) MHz V_{st} = 5.15 (8) MHz
$3^{(a)}$	0.7386 (4)†	0.38 (10) 0.53 (12)	3.05 (23)	1.06 (16)	187 (10)	232 (25)	14	Fréquences irrégulières V_{st} = 4.2 (9) MHz
$4^{(b)}$	2.0730 (4)	0.27 (6) 0.42 (11)	2.45 (14)	1.05 (21)	224 (12)	367 (40)	12	Fréq. légèrement irrégulières V_{st} = 3.4 (8) MHz
$5^{(b)}$	2.16061 (4)	0.40 (6) 0.54 (7)	2.21 (5)	0.78 (7)	210 (10)	406 (35)	12	Fréq. légèrement irrégulières V_{st} = 3.5 (5) MHz
$6^{(b)}$	2.17965 (4)	0.51 (6) 0.58 (3)	4.63 (4)	1.26 (4)	214 (9)	356 (30)	12	Fréq. légèrement irrégulières V_{st} = 5.83 (21) MHz
$7^{(b)}$	2.37065 (4)	0.29 (4) 0.24 (3)	1.59 (5)	1.17 (8)	360 (20)	598 (30)	8.6	Anticroisement multiple V_{st} = 2.08 (20) MHz Fréq. const. superposée $\sim$ 2.8 (2) MHz
$8^{(b)}$	6.2045 (5)†	0.26 (9) 0.61 (6)	2.44 (4)	0.74 (5)	212 (14)	494 (32)	8.6	Fréq. légèrement irrégulières V_{st} = 4.0 (4) MHz
$9^{(b)}$	6.2267 (5)†	0.26 (8)					8.6	4 niveaux B_0 = 6.22667 (7) T g_l = 1.47 (14) V_{st}^{app} = 17.7 (3) MHz E_{t_1} = 27.0 (1.5) MHz V_{t_1} = 3.9 (3) MHz E_{t_2} = −17.5 (2.1) MHz V_{t_2} = 1.7 (6) MHz Durées de vie irrégulières

La numérotation des anticroisements correspond à celle de la figure 5.8.
Chaque fois que l'évolution des fréquences de battement est compatible avec celle d'un anticroisement à deux niveaux on a ajusté les paramètres V_{st}^{app} (couplage apparent, terme apparaissant aussi dans la colonne couplage), g_l (facteur de Landé local) et B_0 (centre de l'anticroisement) : voir relations (5.4) et (5.5). Si la valeur du facteur g était égale à 2 on déterminerait directement la valeur du couplage (V_{st}) lorsqu'il n'en est pas ainsi celle-ci peut-être déduits des valeurs de V_{st}^{app} et de g_l $\left(V_{st} = \sqrt{\frac{2}{g_l}} V_{st}^{app}\right)$ comme cela est le cas des anticroisements numéros 1, 3, 4, 5, 6, 7 et 8. Les fréquences de battement irrégulières de l'anticroisements numéro 3 laissent cependant penser que l'on a peut-être affaire à un anticroisement plus complexe.
Les caractéristiques de l'anticroisement numéro 2 ont été obtenues en introduisant un troisième niveau car l'évolution des fréquences présentait une allure dissymétrique (comme celle présentée sur les figures 5.26 et 5.27).
L'anticroisement numéro 7 présente assez systématiquement 2 voir 3 fréquences de battement superposées pour une même valeur du champ magnétique mais leur évolution est assez peu éclairante quant à l'organisation des niveaux ce qui ne permet pas d'extraire autre chose que les caractéristiques d'un anticroisements à 2 niveaux. On note cependant l'existence d'une fréquence superposée constante de $2.8 \pm 0.2\,\mathrm{MHz}$ sur une bonne partie de la plage de champ balayée.
L'anticroisement numéro 9 possède une évolution des fréquences de battement assez peu régulière dont la prise en compte a été obtenue par un modèle à 4 niveaux dont un seul état «triplet» qu'il est cependant impossible de maintenir pur (c'est à dire $g = 2$). Le variation des durées de vie est si peu régulière qu'il n'a pas été possible de déterminer la valeur de celle-ci pour l'état singulet.

[a] Décroissances observées en électro-aimant
[b] Décroissances observées en aimant de type Bitter
† Détermination de la valeur de B_0 obtenue par ajustage de la fluorescence intégrée (forme lorentzienne) à partir du spectre de la figure 5.8.

Les demi-largeurs exprimées en gros caractères sont issues de l'ajustage du signal d'anticroisement en fluorescence intégrée (figure 5.8), les valeurs exprimées en plus petits caractères sont recalculées à partir des paramètres ajustés V_{st}^{app}, g_l, τ_s et τ_t du tableau (voir relation (3.66)). Les valeurs de ces dernières sont parfois supérieures aux valeurs expérimentales ce qui est plutôt surprenant.
Les durées de vie des états singulet et triplet sont obtenues par l'ajustage de deux courbes : l'une d'allure lorentzienne et l'autre d'allure gaussienne ; on adopte généralement comme valeur finale la moyenne issue de ces deux ajustages.
Par abus de notation on a usé de valeurs négatives pour le facteur de Landé alors qu'il faut comprendre $m_S = -1$ ($g > 0$).
Les incertitudes sont normalement égales à 3 fois l'erreur standard obtenue lors de l'ajustage des paramètres. Celles-ci ont parfois été majorées pour tenir compte d'estimations plus réalistes. Les incertitudes portant sur les centres des anticroisements B_0 sont à prendre avec réserve car les mesures sont entachées d'un imprécision de 0.3 à 0.5 mT liée au décalage spatial existant entre la sonde à résonance de protons et le lieu d'observation de la fluorescence.

TAB. 5.9 - VALEURS DES DIFFÉRENTES GRANDEURS DÉDUITES DE L'ANALYSE DES BATTEMENTS QUANTIQUES OBTENUS SUR L'ÉTAT ROVIBRATIONNEL $3^1\ K_s = N_s = N_s = 0$

un domaine de champ magnétique plus grand que précédemment, là où la valeur des coefficients de mélange est plus faible.

5.3.6.2 Analyse des anticroisements

Le tableau 5.9 donne les principaux résultats issus de l'analyse des neuf anticroisements choisis «arbitrairement» entre 0 et 8 tesla. Le mot arbitrairement devant être pris au sens où, d'une part, les anticroisements doivent être visuellement isolés, et, d'autre part, qu'ils doivent posséder une largeur compatible avec l'instrumentation de digitalisation limitée en résolution temporelle. Dans cet esprit, trois anticroisements ont été étudiés à faible champ magnétique (montage «MIT») et six autres à plus fort champ (montage «SNCI»). Nous pouvons remarquer qu'il n'y a pas d'écart de comportement significatif entre ces deux séries d'anticroisements.

La méthode d'analyse employée ici est celle qui a déjà été largement décrite. On pourra se reporter aux commentaires y afférent notamment pour ce qui concerne l'interprétation des facteurs de Landé locaux (g_l). Ici (tout comme lors des études précédentes) nous retrouvons des valeurs de facteurs de Landé centrées aux alentours de la valeur 1 avec cependant une dispersion un peu plus grande que pour l'état 0^0 $K_s = N_s = 1, I_s = 0 : (\bar{g}_l = 0.93,\ \sigma_{g_l} = 0.21)$. Ceci montre une nouvelle fois que choisir un anticroisement isolé n'est pas nécessairement synonyme de choisir un anticroisement *singulet-triplet* pur. Les allures des fréquences de battement possèdent souvent des irrégularités (légères) dont l'origine, perturbation ou problème d'acquisition, est parfois difficile à préciser.

Pour les trois anticroisements numéros 2, 7 et 9 pour lesquels la présence d'un état perturbateur est manifeste nous avons tenté d'introduire des couplages supplémentaires. Pour l'anticroisement numéro 2 il n'est pas apparu de problème spécifique puisque nous avons pu le modéliser par un système «classique» à trois niveaux, c'est à dire que le troisième état ne se manifeste que par une modification locale du facteur de Landé ($g_l \neq 2$) : $V_{st} \ll V_{t_0}$.

Pour l'anticroisement numéro 7, la situation est plus complexe puisque le diagramme de fréquences présente beaucoup de points expérimentaux que nous ne sommes pas parvenus à relier logiquement. Il a tout de même été possible d'extraire de ces données les paramètres d'un anticroisement à deux niveaux. Cependant, une fréquence additionnelle de 2.8 MHz environ semble superposée à cet anticroisement sur une bonne partie de la plage de champ étudiée. Ce phénomène est peut-être à rapprocher de l'autre caractéristique inattendue qu'est la valeur de la durée de vie singulet. En effet, le diagramme des durées de vie est parfaitement régulier et il laisse apparaître une durée de vie singulet de 360 ns qui est beaucoup plus grande que la valeur de 230 ns qui est attendue à la pression employée. Nous pensons au résultat d'un couplage avec un niveau de durée de vie plus longue ($\sim$ 800 ns) et éloigné de 2.8 MHz (indépendant du champ magnétique, $m_S = 0$).

L'anticroisement numéro 9 possède un comportement assez peu ordinaire, l'interprétation qui est proposée ici pourrait sans doute faire l'objet d'une discussion plus approfondie quant au

choix de la modélisation, mais serait, somme toute, d'un assez faible intérêt. On remarque qu'il n'a pas été possible d'introduire un état triplet pur pour l'état dépendant du champ magnétique. De plus, l'évolution des durées de vie est trop peu régulière pour que l'on puisse déduire la valeur de la durée, ni de l'état singulet, ni de l'état triplet.

D'une manière générale, les valeurs obtenues pour les durées de vie pour chacun des anticroisements (excepté l'anticroisement numéro 7 auquel le paragraphe 5.3.6.3 est consacré) sont assez homogènes : d'une part, les variations dues à l'emploi de pressions différentes semblent tout à fait logiques, d'autre part, la dispersion des valeurs est assez faible, y compris celles caractérisant les états triplets ; ceci tranche avec les résultats obtenus pour l'état rovibrationnel 0^0 $K_s = N_s = I_s = 0$.

5.3.6.3 Durées de vie et effets de pression

Tout le long de ce travail concernant la molécule d'acétylène, nous ne présenterons pas réellement d'étude en fonction de la pression, c'est sûrement là l'une de ces faiblesses, d'autant que les seules données acquises concernent un anticroisement possédant un comportement pathologique. En effet, 1° celui-ci pourrait impliquer plus de deux niveaux et, 2° la valeur obtenue pour la durée de vie de l'état singulet est franchement hors «normes» (nous proposerons d'ailleurs de relier ces deux comportements à l'existence d'un couplage supplémentaire issu d'un état indépendant du champ magnétique).

Dans le passé, quelques études en fonction de la pression d'acétylène ont été menées : diagramme de Stern-Volmer (Stephenson *et al.* 1984 ; Wolff and Zacharias, 1990). La première de ces références s'intéresse exclusivement aux transitions R_0 ($v'_3 = 0$, 1 et 2). La seconde porte sur un plus grand nombre de transitions ($v'_3 = 0-4$) obtenues avec un laser assez peu résolvant. Finalement, parmi ce corpus de résultats, une seule transition est similaire à celles que nous avons utilisées lors de cette étude par anticroisements de niveaux. Wolff et Zacharias rapportent l'observation de deux durées de vie (l'une courte et l'autre longue : décroissance bi-exponentielle) dont nous n'avons ici l'évidence que de la plus courte, ils attribuent la durée de vie longue (1 à 3 μs) à un couplage avec un état triplet. Ces deux études sont, somme toute, assez parcellaires et ne permettent pas de se forger un réel point de vue global qui pourrait prendre appui sur, notamment, l'évolution des durées de vie en fonction de l'état rovibrationnel excité.

L'étude présentée ici est assez particulière puisque nous nous sommes placés au centre d'un anticroisement (numéro 7) pour suivre l'évolution, en fonction de la pression, de deux durées de vie : la durée de vie de l'exponentielle décroissance τ_{B_0} et la durée de vie qui caractérise l'amortissement des battements τ_{m_0} (une seule fréquence de battement est détectée au centre de l'anticroisement). L'évolution de l'inverse de ces deux quantités est reportée sur la figure 5.36. Au centre de l'anticroisement où nous avons choisi de nous placer (on est, en fait, jamais certain d'être exactement au centre) la durée de vie de la décroissance exponentielle est une expression simple des durées de vie singulet (τ_s) et triplet (τ_t), voir formule (5.6). Nous admettrons que

les quantités τ_{B_0} et τ_{m_0} suivent une loi de Stern-Volmer, c'est à dire :

$$\frac{1}{\tau(p)} = \frac{1}{\tau^0} + k_{uni} \tag{5.7}$$

où $\tau(p)$ est la valeur de la durée de vie à la pression p, τ^0 est la durée de vie à pression nulle (c'est à dire la constante de désexcitation radiative intrinsèque de l'état considéré) et k_{uni} est le taux de désexcitation non radiatif défini au paragraphe 1.3.1 (Forst, 1973). A faible pression (p), nous avons :

$$k_{uni} = p \cdot \kappa \tag{5.8}$$

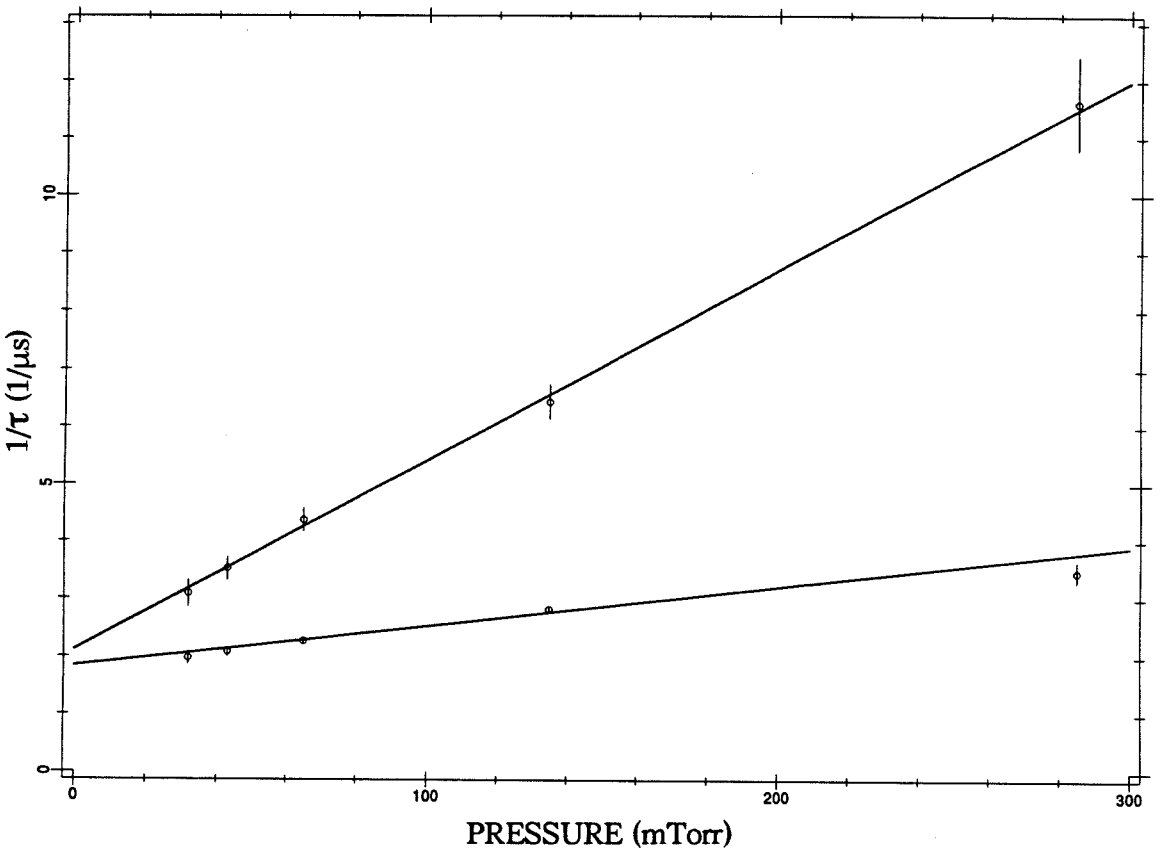
où κ est le facteur de «self quenching».

La figure 5.36 permet de vérifier que la loi d'évolution proposée est assez bien vérifiée, à la suite d'un ajustage des deux paramètres des droites nous avons déterminé les quatre quantités $\tau^0_{B_0}$, κ_{B_0}, $\tau^0_{m_0}$ et κ_{m_0} que nous allons maintenant discuter.

Les valeurs de $\tau^0_{B_0}$ et de $\tau^0_{m_0}$ ne sont pas tout à fait égales : nous interpréterons cela comme la manifestation des inhomogénéités du champ magnétique qui jouent un rôle de brouillage des battements (la superposition des fréquences présentant une légère dispersion engendre une atténuation des battements au cours du temps s'ils ont été initialisés en phase). La détermination de la durée de vie triplet intrinsèque (τ_t^0) n'est pas possible à partir de nos résultats, en effet pour cela il aurait fallu déterminer celle de l'état singulet (τ_s^0), ce qui aurait nécessité pour chacune des valeurs de pression de parcourir la totalité de la plage de champ magnétique couverte par l'anticroisement (donc un travail assez lourd). En l'état actuel, cette détermination est seulement possible si nous supposons que le facteur de «self quenching» κ_{B_0} est identique pour l'état singulet et pour l'état triplet (et identique à celui déterminé ici) mais comme on l'a vu précédemment, la durée de vie singulet est pathologique ce qui ôte beaucoup de validité à cette supposition. D'après la théorie RRKM, la supposition de l'égalité des facteurs de «self quenching» n'est raisonnable qu'au premier ordre dans la mesure où ce facteur, dans la limite des faibles pressions, ne dépend que de la fréquence de collisions ; les termes d'ordre supérieur font intervenir les densités d'états vibrationnels des états concernés (Forst, 1973).

Nous observons que les deux valeurs du facteur de «self quenching» $\kappa^0_{B_0}$ et $\kappa^0_{m_0}$ sont notablement différentes (d'un facteur 4.5 environ) montrant que les collisions inter-moléculaires relaxent beaucoup plus efficacement les battements quantiques (cohérence) que la désexcitation radiative (population). Cela provient de ce que les transferts rotationnels, qui ont une section efficace plus grande que les «quenching» non-radiatifs relaxent la cohérence sans relaxer la population.

P. Green (Green, 1989) a effectué le même type d'étude sur l'acétylène C_2H_2 et le monodeutéroacétylène HCCD, en comparant les durées de vie et les facteurs de «self quenching», à champ électrique nul et à champ électrique non nul (113 kV/cm), pour un certain nombre de niveaux rotationnels (K') appartenant à deux états vibrationnels. Il a mis évidence une variation



Pour une valeur de champ magnétique constante (2.37064 T) correspondant au centre de l'anticroisement numéro 7 de la figure 5.8 (état rovibrationnel 3^1 $K_s = N_s = I_s = 0$) on a reporté: l'inverse des durées de vie de la décroissance exponentielle (courbe inférieure) et de décroissance des battements (fréquence unique) pour 5 valeurs de la pression d'acétylène. On en déduit les paramètres des droites minimisant la somme des carrés des différences de ceux ci, d'où l'on détermine, alors, les durées de vie à pression nulle: $\tau^0_{B_0} = 546\,(63)\,\mathrm{ns}$, $\tau^0_{m_0} = 474\,(49)\,\mathrm{ns}$ et des facteurs de «self quenching»: $\kappa_{B_0} = 6.86\,(25)\,10^6\,\mathrm{s}^{-1}\,\mathrm{torr}^{-1}$ $(2.10\,(8)\,10^{-10}\,\mathrm{cm}^{-1}\,\mathrm{molécule}^{-1}$ à 295 K), $\kappa_{m_0} = 32.9\,(2.8)\,10^6\,\mathrm{s}^{-1}\,\mathrm{torr}^{-1}$ $(10.1\,(9)\,10^{-10}\,\mathrm{cm}^{-1}\,\mathrm{molécule}^{-1}$ à 295 K).

FIG. 5.36 - DIAGRAMME DE STERN-VOLMER POUR L'ANTICROISEMENTS NUMÉRO 7 DE L'ÉTAT ROVIBRATIONNEL 3^1 $K_s = N_s = I_s = 0$

importante de la durée de vie τ^0 et du facteur de «self quenching» suivant qu'un champ électrique est appliqué ou non ; il observe, une corrélation entre les deux quantités (τ et κ) pour les états excités 3^1 et 3^2, puis, au-delà, une disparition de cette corrélation, phénomène qu'il attribue à un passage par un seuil.

5.3.6.4 Conclusion

L'étude par battements quantiques de l'état rovibrationnel 3^1 $K_s = N_s = I_s = 0$ ne fournit pas de résultat fondamentalement nouveau par rapport à ceux précédemment présentés. Un nouvelle fois, nous n'avons observé aucun état triplet pur, et, de nombreux anticroisements, que nous espérions simples, se sont avérés complexes. Un seul anticroisement parmi ceux étudiés présente un comportement pathologique, c'est celui de numéro 7 : il se caractérise par une durée de vie singulet (mais aussi triplet) nettement plus élevée que celle attendue. Nous pensons que ce résultat peut provenir d'un mélange avec un autre état grossièrement indépendant du champ magnétique et séparé de 2.8 MHz environ, et possédant une grande durée de vie (à noter que l'anticroisement numéro 6, apparaissant 0.2 T avant, ne présente pas du tout ce comportement). Cet anticroisement a fait l'objet d'une étude en fonction de la pression d'acétylène (diagramme de Stern-Volmer) qui a permis de déterminer les durées de vie intrinsèques et les facteurs de «self quenching» des désexcitations non-radiatives et des battements quantiques pour un état de mélange singulet-triplet maximal. On regrettera que l'étude expérimentale se soit limitée au centre de l'anticroisement, interdisant la détermination des durées de vie intrinsèques des états singulet et triplet.

5.3.7 Analyse par battements quantiques de quelques anticroisements de l'état rovibrationnel 3^2 ($K_s = N_s = I_s = 0$)

5.3.7.1 Présentation de l'étude

Le spectre d'anticroisements de l'état rovibrationnel 3^2 $K_s = N_s = I_s = 0$ entre 0 et 8 tesla possède un très grand nombre d'anticroisements (voir figure 5.9) dont certains de grande largeur. Peu d'entre eux possèdent une allure permettant de les identifier à un anticroisement unique, nous avons cependant choisi d'étudier, par battements, plus particulièrement une dizaine d'entre eux possédant une allure «engageante» et satisfaisant les critères de bande passante liés au dispositif de détection. L'étude de ces anticroisements est plutôt facilitée par une bonne intensité des transitions optiques entre les états S_0 et S_1. L'ensemble des résultats est présenté dans le tableau 5.10, il ne montre pas un comportement fondamentalement différent des états précédemment étudiés.

5.3.7.2 Analyse des résultats

Nous observons, une nouvelle fois, que l'allure «régulière» des anticroisements observés en lumière de fluorescence intégrée n'est pas forcément synonyme d'anticroisement simple. Nous distinguons les anticroisements pour lesquels l'effet d'un état perturbateur ne se manifeste que par l'intermédiaire de la valeur du facteur de Landé (anticroisements numéros 1, 2, 5, 7, 8 et 9) donnant une valeur moyenne de $\bar{g}_l$ égale à 0.77 ($\sigma_{g_l} = 0.37$) et dont nous avons déduit la valeur du couplage *singulet-triplet* (V_{st}), de ceux pour lesquels l'effet d'un couplage avec un ou plusieurs états perturbateurs est manifeste. Parmi ces derniers nous distinguons le cas des anticroisements numéros 3 et 6 (voir figures 5.26 et 5.27) où l'état perturbateur n'intervient que par une simple déformation des demi-hyperboles, des anticroisements numéros 4 et 10 où nous observons une discontinuité des fréquences de battements, ou bien même une superposition de ces fréquences, comportement que l'on peut prendre en compte en introduisant un état supplémentaire dans le modèle de couplage. Pour ce qui concerne les anticroisements numéros 4 et 10 il ne nous a pas été possible de fixer à 2 (état triplet pur) la valeur du facteur de Landé des états dépendants du champ magnétique.

Le cas des anticroisements numéros 4 et 5 est un peu particulier car, en dehors de la perturbation présente sur l'anticroisement numéro 4, nous observons une évolution continue de la fréquence des battements entre les deux anticroisements (comportement analogue à celui de la figure 5.30) : ceci suggère de coupler les deux états de $m_S = -1$ et $m_S = +1$ (ici par l'intermédiaire du terme V_{23}). Ce ne sont pas pour autant, à coup sûr, des couplages $\Delta m_S = 2$ dans la mesure où les nombres quantiques m_S ne peuvent plus être considérés comme étant de bons nombres quantiques (états mélangés) puisque les valeurs de g_l n'ont pas pu être maintenues égales à 2 (éventuellement une, voir deux, de ces valeurs peuvent-être contraintes à 2 si l'on accepte que le terme de couplage V_{13} prenne une valeur non nulle).

Les durées de vie observées ($\bar{\tau}_s = 182\,\text{ns}$, $\sigma_{\tau_s} = 11\,\text{ns}$) sont assez homogènes dans l'ensemble. Nous attribuerons les légères fluctuations au fait que les conditions de pression ne sont pas tout à fait constantes, soit d'un jour sur l'autre, soit, en cours d'expérimentation, puisque la pression à tendance à croire (voir chapitre 4). Pour ce qui concerne les durées de vie des états triplets, nous n'observons pas de comportement surprenant, nous noterons simplement la dispersion des valeurs et leur non corrélation avec les valeurs du facteur de Landé local. Pour ce qui concerne l'anticroisement numéro 10, l'évolution de des durées de vie possède une allure tellement peu habituel que nous n'avons pas pu en déduire les valeurs des quantités τ_s et τ_t.

Pour ce qui est des demi-largeurs des anticroisements nous observons un assez bon accord entre les valeurs mesurées directement et celles issues du calcul effectué à partir des caractéristiques ajustées (V_{st}^{app}, g_l, τ_s et τ_t) de l'anticroisement, ceci bien que, de façon surprenante, les valeurs mesurées soient systématiquement inférieures aux valeurs calculées. Un phénomène de même nature se manifeste aussi sur les amplitudes des anticroisements pour lesquelles les amplitudes mesurées sont supérieures aux amplitudes calculées.

ETAT ROTATIONNEL: 3^2 (K = N = I = 0)							
No	B_0 (tesla)	1/2 LARGEUR (mtesla)	COUPLAGE (MHz)	FACTEUR g	τ_s (ns)	τ_t (ns)	COMMENTAIRES
1	1.40734 (9)	0.29 (4) 0.41 (8)	1.30 (7)	0.82 (10)	195 (10)	380 (60)	$V_{st} = 2.0$ (4) MHz
2	1.47739 (7)	0.89 (7) 1.04 (3)	2.092 (10)	0.419 (4)	181 (10)	346 (25)	$V_{st} = 4.57$ (11) MHz
3	2.46458 (10)	0.62 (5) 0.72 (13)	2.84 (45)	0.76 (5)	170 (10)	240 (30)	3 niveaux $B_0 = 2.4683$ (11) T $g = 2.0023$ $V_{t_0} = 81$ (25) MHz $E_{t_0} = -65$ (20) MHz $V_{st} = 4.57$ (11) MHz Durées de vie légèrement irrégulières
4	4.2141 (6)†	0.61 (8)			194 (10)	364 (35)	4 niveaux (au moins) $B_{0_1} = 4.21323$ (13) T $g_{l_1} = 0.68$ (5) $V_{st_1}^{app} = 1.89$ (9) MHz $B_{0_2} = 4.2124$ (10) T $g_{l_2} = 1.3$ (7) $V_{st_2}^{app} = 7.6$ (2.7) MHz $B_{0_3} = 4.2211$ (11) T $g_{l_3} = -0.97$ (21) $V_{st_3}^{app} = 6.5$ (1.5) MHz $V_{12} = V_{13} = 0$ $V_{23} = 53$ (27) MHz
5	4.21957 (3)	0.80 (7) 1.09 (11)	3.78 (8)	0.58 (3)	196 (10)	350 (35)	
6	4.2266 (4)†	0.59 (6)			185 (10)	231 (20)	3 niveaux $B_0 = 4.22703$ (20) T $g = 2.0023$ $V_{t_0} = 10.7$ (3.5) MHz $E_{t_0} = -8.67$ (17) MHz $V_{st} = 3.59$ (34) MHz
7	6.14214 (5)	0.91 (6) 1.37 (12)	1.97 (8)	0.311 (15)	173 (10)	382 (30)	$V_{st} = 5.0$ (8) MHz
8	6.15223 (4)	0.90 (7) 1.04 (5)	10.20 (11)	1.513 (23)	164 (12)	312 (35)	$V_{st} = 11.7$ (2) MHz Durées de vie légèrement irrégulières
9	6.16527 (5)	0.37 (5) 0.48 (3)	2.50 (3)	1.00 (3)	180 (10)	422 (40)	$V_{st} = 3.5$ (6) MHz
10	6.2138 (4)†	0.34 (3)					3 niveaux $B_0 = 6.21199$ (7) T $g_l = 1.19$ (8) $V_{st_1}^{app} = 2.1$ (9) MHz $V_{st_2}^{app} = 2.6$ (7) MHz $E_{t_0} = 1.0$ (1.3) MHz Durées de vie irrégulières

La numérotation des anticroisements correspond à celle de la figure 5.9.
Toutes les décroissances temporelles ont été enregistrées à une pression de 8.6 Pa (65 mtorr).
Chaque fois que l'évolution des fréquences de battements est compatible avec celle d'un anticroisement à deux niveaux on a ajusté les paramètres V_{st}^{app} (couplage apparent, terme apparaissant aussi dans la colonne couplage), g_l (facteur de Landé local) et B_0 (centre de l'anticroisement) : voir relations (5.4) et (5.5). Si la valeur du facteur g était égale à 2 on déterminerait directement la valeur du couplage (V_{st}) lorsqu'il n'en est pas ainsi celle-ci peut-être déduits des valeurs de V_{st}^{app} et de g_l $\left(V_{st} = \sqrt{\frac{2}{g_l}} V_{st}^{app}\right)$ comme cela est le cas des anticroisements numéros 1, 2, 5, 7, 8 et 9.
Les caractéristiques des anticroisements numéros 3 et 6 ont été obtenues en introduisant un troisième niveau car l'évolution des fréquences présentait une allure dissymétrique (comme celle présentée sur les figures 5.26 et 5.27).
L'anticroisement numéro 4 présente clairement une perturbation qui peut-être prise en compte en introduisant un état supplémentaire, mais, compte tenu, de l'évolution des fréquences entre les anticroisements numéros 4 et 5 on a préféré les associer à un même modèle. Concernant ce dernier on n'a pas pu y inclure 3 états triplets purs, seule l'introduction de 2 est possible ($g_{l_2} = g_{l_3} = 2$) en libérant le terme V_{13}.
L'anticroisement numéro 10 est commenté sur les figures 5.28 et 5.29.

†Détermination de la valeur de B_0 obtenue par ajustage de la fluorescence intégrée (forme lorentzienne) à partir du spectre de la figure 5.9.

Les demi-largeurs exprimées en gros caractères sont issues de l'ajustage du signal d'anticroisement en fluorescence intégrée (figure 5.9), les valeurs exprimées en plus petits caractères sont recalculées à partir des paramètres ajustés V_{st}^{app}, g_l, τ_s et τ_t du tableau (voir relation (3.66)). Les valeurs de ces dernières sont parfois supérieures aux valeurs expérimentales ce qui est plutôt surprenant.

Les durées de vie des états singulet et triplet sont obtenues par l'ajustage de deux courbes : l'une d'allure lorentzienne et l'autre d'allure gaussienne ; on adopte généralement comme valeur résulante la valeur moyenne issue de ces deux ajustages. Par abus de notation on a usé de valeurs négatives pour le facteur de Landé alors qu'il faut comprendre g_l positif et $m_S = -1$.

Les incertitudes sont normalement égales à 3 fois l'erreur standard obtenue lors de l'ajustage des paramètres. Celles-ci ont parfois été majorées pour tenir compte d'estimations plus réalistes. Les incertitudes portant sur les centres des anticroisements B_0 sont à prendre avec réserve car les mesures sont entachées d'un imprécision de 0.3 à 0.5 mT liée au décalage spatial existant entre la sonde à résonance de protons et le lieu d'observation de la fluorescence.

TAB. 5.10 - RÉSULTATS DE L'ANALYSE DES BATTEMENTS QUANTIQUES OBTENUS SUR L'ÉTAT ROVIBRATIONNEL 3^2 $K_s = N_s = I_s = 0$

5.3.7.3 Conclusion

D'une manière générale, l'ensemble des anticroisements analysés sur l'état rovibrationnel 3^2 $K_s = N_s = I_s = 0$ ne présentent pas d'anomalies fortes, que se soit pour l'allure des fréquences ou celle des durées de vie. La valeur moyenne des facteurs de Landé locaux est elle inférieure aux précédentes évaluations ($\bar{g}_l = 0.77$, $\sigma_{g_l} = 0.37$). Les deux anticroisements les plus «complexes» (numéros 4 et 10) ont trouvé une interprétation plausible, mais, au moins une autre interprétation pourrait être retenue en introduisant dans le modèle un plus grand nombre d'états interagissant.

5.3.8 Analyse par battements quantiques d'un anticroisement multiple de l'état rovibrationnel 3^3 ($K_s = N_s = I_s = 0$)

5.3.8.1 Présentation de l'étude

Comme nous avons déjà pu l'observer sur la figure 5.10, le spectre d'anticroisements obtenu pour l'état rovibrationnel 3^3 $K_s = N_s = I_s = 0$ est très dense. Un anticroisement de ce spectre possédant un élément de matrice de couplage élevé (sans doute le plus élevé dans la plage de champ magnétique 0–8 tesla) a déjà fait l'objet d'une étude spécifique par spectroscopie «résolvante» (voir paragraphe 5.1.2). Nous en avions conclu que cet anticroisement pouvait raisonnablement être interprété comme provenant d'un couplage *singulet-triplet* pur ($g = 2.0023$). Cependant, parce que, d'une part, cette méthode d'analyse ne pouvait guère être employée pour l'analyse des autres anticroisements moins larges (largeur spectrale du laser insuffisamment étroite), et, d'autre part, le très grand nombre d'anticroisements excluait toute étude individuelle et exhaustive même des plus étroits, nous nous sommes contentés d'étudier, par battements quantiques et à faible champ magnétique, un groupe d'anticroisements étroits, superposés à un anticroisement beaucoup plus large. Cette étude permet de tester la conjecture que les anticroisements étroits sont induits par la présence d'un anticroisement d'élément de matrice beaucoup plus grand, ceci se traduisant par une sorte d'accumulation d'anticroisements au voisinage d'un anticroisement *singulet-triplet* de grande largeur.

5.3.8.2 Présentation des résultats

Sur la figure 5.37 (et dans le tableau 5.11) nous présentons les différentes courbes permettant de suivre les étapes de l'analyse, depuis le spectre d'anticroisements expérimental jusqu'à sa reconstitution en passant par l'analyse des battements et des niveaux d'énergie associés. La figure 5.37.a (en trait continu) n'est qu'une vue dilatée d'une partie du spectre de la figure 5.10. Nous y apercevons l'essentiel des anticroisements étroits numérotés de 1 à 9 qui sont superposés à un anticroisement plus large de 15 mT de largeur environ. L'enregistrement des décroissances temporelles permet de déterminer, grâce aux battements quantiques, les écarts d'énergie entre

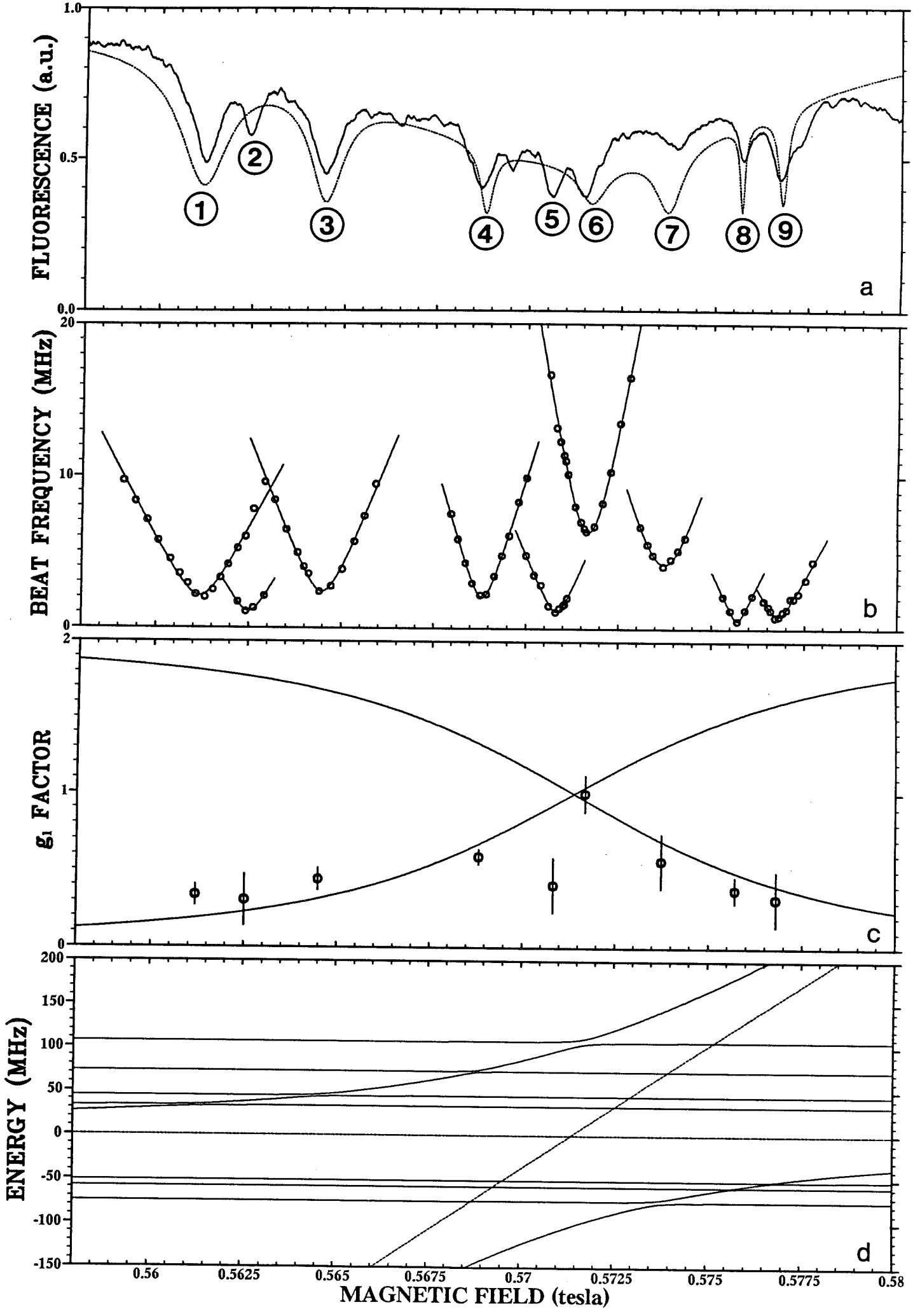
états propres dans la plage de champ magnétique où ils possèdent une projection sur l'état excité suffisamment grande.

Contrairement à nos craintes initiales, la détermination des fréquences de battement s'est montrée relativement aisée car peu de fréquences multiples ont été observées, celles-ci sont reportées sur la figure 5.37.b. Les évolutions des fréquences en fonction du champ magnétique sont assez simples et l'on reconnaît aisément des formes de demi-hyperbole attendues dans le cas de couplage de deux niveaux. Ceci permet de déterminer, pour chacun des anticroisements (i = 1 à 9), les valeurs des couplages apparents $V_{st_i}^{app}$, les facteurs de Landé locaux g_{l_i} et les centres des croisements B_{0_i}. Ces valeurs, obtenues par ajustage, sont données dans le tableau 5.11.

Le lecteur remarquera immédiatement que les valeurs des facteurs de Landé sont largement inférieures à 2. Nous en déduisons l'existence d'un état perturbateur (le même pour tous, à deux exceptions près), cependant, puisque les anticroisements analysés sont superposés à un anticroisement beaucoup plus large (dont nous ne pouvons pas déterminer les caractéristiques par battements car les fréquences correspondantes sont trop grandes : voir paragraphe 5.3.1), nous sommes logiquement conduits à penser que c'est bien ce dernier qui induit les anticroisements de plus faible largeur. Nous avons développé au paragraphe 3.2 un modèle d'anticroisements induits que nous allons appliquer ici ; celui-ci suppose que l'énergie des états $|i\rangle$ provoquant les anticroisements étroits est indépendante du champ magnétique ($m_S = 0$). Il est bien évident que ce choix précis de m_S est assez arbitraire, mais, ne disposant pas d'élément pouvant s'opposer à cette hypothèse, elle sera adoptée sans plus de justification.

On notera que nous avons préféré exclure du modèle les anticroisements numéros 2 et 5. En effet, si ces deux anticroisements appartiennent au même ensemble de niveaux que les autres leur proximité avec les anticroisements voisins (ceux numéros 1 et 6) devrait se manifester par une perturbation de la variation hyperbolique de la fréquence des battements comme cela est le cas des figures 5.28 et 5.29. Nous ne pouvons, toutefois, exclure complètement cette hypothèse dans la mesure où la faible valeur des fréquences de battements des anticroisements numéros 2 et 5 (comparée à celle des anticroisements numéros 1 et 6) ne provoquerait qu'un faible dédoublement (d'ailleurs très localisé) des fréquences des anticroisements numéros 1 et 6. Ce dédoublement peut facilement passer inaperçu à cause de la faiblesse de la variation relative des fréquences. L'anticroisement numéro 2 aurait donc tout à fait pu être inclus dans le modèle, d'autant que la valeur du facteur de Landé obtenue est tout à fait compatible avec celui-ci et ne l'aurait donc pas modifié. Un argument supplémentaire concernant l'incompatibilité de la valeur du facteur de Landé avec le modèle proposé à fait préférer l'exclusion de l'anticroisement numéro 5 (voir figure 5.37.c) ; cependant celle-ci peut être levée si l'on inclut dans le modèle la perturbation locale due à l'anticroisement numéro 6 qui vient en fait réduire la valeur du facteur de Landé mesuré comme c'est, semble-t-il, le cas (perturbation d'ordre supérieur).

Dans notre modèle nous supposons que les valeurs des facteurs de Landé mesurées sont purement locales, c'est à dire qu'elles sont une mesure de la valeur locale de la variation d'énergie d'un état propre résultant lui d'un couplage *singulet-triplet* (en fait c'est une différence de


FLUORESCENCE (a.u.)
1.0
0.5
0.0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
a
BEAT FREQUENCY (MHz)
20
10
0
b
g₁ FACTOR
2
1
0
c
ENERGY (MHz)
200
150
100
50
0
-50
-100
-150
d
0.56
0.5625
0.565
0.5675
0.57
0.5725
0.575
0.5775
0.58
MAGNETIC FIELD (tesla)

(a) En trait continu le spectre détaillé entre 0.558 et 0.58 tesla du spectre d'anticroisements de la figure 5.10. Etat rotationnel excité: 3^3, $K_s = N_s = I_s = 0$. Pression de 4 Pa (30 mtorr). Montage «MIT». En trait discontinu le spectre simulé: voir paragraphe 5.3.8.2 (les amplitudes sont maximales, les anticroisements numéros 2 et 5 ne sont pas intégrés dans la simulation).
(b) On a représenté les fréquences de battements obtenues par analyse de l'évolution temporelle de la fluorescence. Les incertitudes non pas été reportées afin de ne pas alourdir la figure (pour la même raison on n'a pas fait figurer les asymptotes des hyperboles). L'évolution fréquentielle a permis pour chaque anticroisement de déduire la valeur du couplage «apparent» $\left(V_{st_i}^{app}\right)$, la valeur du facteur de Landé local g_{l_i} et la valeur du centre de croisement B_{0_i} (voir tableau 5.11).
(c) On a reporté, d'une part, les différentes valeurs du facteur g_l en fonction du centre des anticroisements (issues du tableau 5.11) et, d'autre part, en trait continu, la loi de variation du facteur de Landé (g_{l_+} et g_{l_-}) possédant comme paramètres les valeurs issues de l'ajustage de la formule (3.83): $V_{st} = 103\,(4)\,\mathrm{MHz}$, $B_0 = 0.57137\,(13)\,\mathrm{T}$. Les anticroisements 1, 3, 4 et 6 sont supposés appartenir à la branche $g_{l_+} = dE_+/dB$ $(dg_{l_+}/dB \geq 0)$ alors que les anticroisements 7, 8 et 9 sont supposés appartenir à la branche $g_{l_-} = dE_-/dB$ $(dg_{l_-}/dB \leq 0)$ (voir formule (3.83)).
(d) Reconstruction du diagramme complet des 9 états constituant notre modèle, les valeurs des couplages V_{st_i} et des énergies sont issues du tableau 5.11. Les anticroisements numéros 8 et 9 se présentent sous la forme d'un quasi croisement de niveaux à cause de la faiblesse des éléments de matrice mais une vue dilatée ferait apparaitre la répulsion de niveaux habituelle. Pour ces deux derniers cas l'approximation consistant à négliger la largeur des états ($\sim 4\,\mathrm{MHz}$) est à peine justifiée (ce qui explique l'amplitude des anticroisements observés par rapport à celle simulée) alors que dans les autres cas elle est beaucoup plus justifiable. En trait discontinu, les énergies des états $|s\rangle$ et $|t\rangle$.

FIG. 5.37 - ANALYSE D'UN ANTICROISEMENT MULTIPLE: EXEMPLE D'ANTICROISEMENTS «INDUITS»

ETAT ROTATIONNEL : 3^3 (K = N = I = 0)					
NUMERO	B_0 (tesla)	FACTEUR g_l	V_{st}^{app} (MHz)	V_{st} (MHz)	ΔE_t (MHz)
1	0.56117 (7)	0.34 (7)	1.06 (21)	3.45 (73)	33 (7)
2	0.56250 (2)	0.31 (17)	0.55 (23)		
3	0.56448 (4)	0.44 (7)	1.20 (20)	3.02 (55)	44 (7)
4	0.56882 (2)	0.59 (4)	1.02 (10)	1.77 (20)	73 (7)
5	0.57082 (7)	0.41 (18)	0.57 (15)		
6	0.57167 (2)	1.00 (12)	3.163 (19)	4.39 (7)	107 (6)
7	0.57373 (3)	0.56 (18)	2.11 (11)	3.58 (24)	−75 (7)
8	0.57569 (3)	0.38 (8)	0.29 (9)	0.59 (19)	−59 (7)
9	0.57678 (8)	0.32 (18)	0.43 (22)	1.0 (5)	−52 (8)

Caractéristiques des anticroisements de la figure 5.37.

Toutes les décroissances temporelles ont été enregistrées à une pression de 3.6 Pa (27 mtorr).
L'évolution des fréquences des battements est compatible avec celle d'anticroisements à deux niveaux, on a ajusté les paramètres $V_{st_i}^{app}$ (couplage apparent), g_{l_i} (facteur de Landé local) et B_{0_i} (centre de l'anticroisement) : voir relations (5.4) et (5.5). On en a déduit les valeurs des couplages V_{st_i} à partir de celles des couplages apparents $V_{st_i}^{app}$ $\left(V_{st_i}^{app} = \beta_i(B) \cdot V_{st_i}\right)$ pour la branche g_{l_+}, et $V_{st_i}^{app} = \alpha_i(B) \cdot V_{st_i}$ pour la branche g_{l_-} ($\alpha_i(B)$ et $\beta_i(B)$ sont les coefficients de mélange : voir formules (3.15), (3.16) et (3.17)) et celles des écarts énergétiques $E_{t_i} - E_s$ ($E_{t_i} - E_s = \frac{1}{2}\left[g\,|\mu_B|\,(B - B_0)\,m_S \pm \sqrt{4\,V_{st_i}^2 + \left[g\,\mu_B\,(B - B_{0_i})^2\right]}\right]$ avec $g = 2.0023$ et $m_S = -1$).
$E_s = 45285.70\ \mathrm{cm}^{-1}$ (Watson et al., 1982).
Les anticroisements numéro 2 et 5 ne sont pas interprétés dans la cadre de ce modèle, à cause du caractère spéculatif que pourrait revêtir l'interprétation (voir paragraphe 5.3.8.2).
Les incertitudes qui sont données pour les paramètres ajustés sont égales à 3 fois l'erreur standard.

TAB. 5.11 - CARACTÉRISTIQUES DES DIFFÉRENTS ANTICROISEMENTS «INDUITS»

«pente» qui est mesurée, mais nous admettrons toujours que pour l'état singulet $g_{sin} \sim 0$) : voir formule (3.83) et figure 3.8. Cette supposition est tout à fait justifiée si les rapports entre les éléments de matrice de couplage $V_{st_i}^{app}$ et le couplage principal V_{st} est faible. Dans ce cas la valeur du facteur de Landé local g_l reste, à peu de chose près, constante sur la plage de champ magnétique sur laquelle nous observons un anticroisement induit. Les différentes valeurs de g_l obtenues sont reportées sur le tableau 5.11 et sur la figure 5.37.c. Du fait de l'existence de deux états propres d'énergie $E_\pm$, il y a deux valeurs de g_l possibles $(g_{l_\pm})$. Sur cette figure, nous avons pu attribuer, pour l'ensemble des deux branches, 7 valeurs de g_l parmi les 9 mesurées (voir précédemment les motifs de l'exclusion des anticroisements numéros 2 et 5). Nous observons essentiellement des valeurs de g_l inférieures à 1, très certainement parce que, dans le cadre de notre modèle, celle-ci sont dues à des anticroisements situés dans des régions de champ magnétique (relativement au centre de l'anticroisement «inducteur»), où l'amplitude des anticroisements induits est la plus grande : voir figures 3.6 et 3.9. De ces valeurs de g_l nous avons pu déduire, par un ajustage, les valeurs des paramètres de l'anticroisement *singulet-triplet* : $V_{st} = 103\,(4)$ MHz et $B_0 = 0.57137\,(13)$ T. Disposant de ces deux valeurs, on peut déduire la valeur des couplages V_{st_i} entre l'état triplet pur ($m_S = \pm 1$) et l'état $m_S = 0$: $V_{st_i} = V_{st_i}^{app}/\beta$ pour les anticroisements de la branche g_{l_+} et $V_{st_i} = V_{st_i}^{app}/\alpha$ pour la branche g_{l_-} où α et β sont les deux coefficients de mélange dépendant du champ magnétique ($g_{l_+} = \beta^2 g$, $g_{l_-} = \alpha^2 g$). Nous en avons aussi déduit la valeur de l'écart d'énergie entre les états $|i\rangle$ et $|s\rangle$: ΔE_{t_i} (la référence d'énergie (E_s) étant celle de l'état excité $|s\rangle$). Cette valeur dépend évidemment du signe m_S : les valeurs que nous donnons ici correspondent à $m_S = +1$, dans le cas contraire, (valeur de m_S égale à -1), il faudrait changer le signe des écarts d'énergie ΔE_{t_i}. Ainsi les valeurs de ΔE_{t_i} sont positives pour la branche g_{l_+} (anticroisements numéros 1, 3, 4 et 6) et négatives pour la branche g_{l_-} (anticroisements numéros 7, 8 et 9). Disposant de ces différentes quantités nous pouvons tracer le diagramme complet des niveaux d'énergie propres (figure 5.37.c) obtenus en diagonalisant la matrice 9x9 qui incluent les couplages V_{st} et V_{st_i} (termes non-diagonaux) ainsi que les termes d'énergie E_s, E_t et E_{t_i} (diagonaux). Nous avons aussi simulé le spectre d'anticroisements (en pointillés sur la figure 5.37.a). L'accord n'est que partiel dans la mesure où, d'une part, deux anticroisements n'ont pas été pris en compte (numéros 2 et 5) et, d'autre part, les amplitudes calculées sont des valeurs maximales, c'est à dire correspondant au cas où les durées de vie des états interagissant sont toutes égales et suffisamment grandes par rapport aux éléments de matrice de couplage (voir relation (3.65)).

Nous avons supposé que les deux anticroisements laissés de coté (numéros 2 et 5) n'interagissaient pas les autres états faisant l'objet de la présente étude (à exception de l'état $|s\rangle$). Leur prise en compte, notamment celle de l'anticroisement numéro 5, nécessiterait de complexifier un peu notre modèle, chose que nous n'avons pas faite ici (voir la discussion précédente).

5.3.8.3 Conclusion

L'analyse de cet anticroisement «complexe» (multi-anticroisement) a permis de montrer que nous étions capables d'interpréter l'existence d'anticroisements de faible largeur groupés et superposés à un anticroisement beaucoup plus large (accumulation). Cette interprétation suppose l'existence de niveaux $m_S = 0$ (d'autres choix auraient cependant pu être faits) couplés à un état triplet (que nous pourrions appeler «relayeur» et agissant comme un révélateur) lui-même fortement couplé à l'état excité. Ce modèle a permis de déduire, à la fois les caractéristiques des états de $m_S = 0$ et celles de l'état triplet pur (supposé comme tel) dont l'élément de matrice est inaccessible par battements quantiques (fréquences trop élevées). Une étude par la technique de spectroscopie résolvante n'est pas mieux appropriée à ce genre d'étude dans la mesure où la largeur spectrale du laser est trop grande par rapport à l'élément de matrice de couplage le plus grand. En tout cas les résultats semblent pertinents même s'il n'a pas été possible d'inclure dans le modèle la totalité des anticroisements étroits observés.

5.4 Résonances radio fréquences magnéto-optiques

Cette technique consiste à superposer au champ magnétique (quasi statique) un champ radio-fréquence dont la fréquence correspond à l'écart énergétique entre les états couplés que l'on souhaite étudier et à observer simultanément l'évolution de la lumière de fluorescence intégrée en fonction du champ magnétique (spectres d'anticroisements). Ce champ radio-fréquence induit des transitions pour les deux valeurs de champ (symétriques par rapport au centre de l'anticroisement dans un modèle à deux niveaux) satisfaisant les conditions résonance. Si l'intensité du champ radio-fréquence est assez élevée on peut obtenir une égalisation des populations et les transitions induites peuvent alors atteindre une amplitude de 1/2 (identique à l'amplitude de l'anticroisement) avec une largeur fixée uniquement par les inhomogénéités de champ magnétique et la durée de vie des états (et non plus la valeur de l'élément de matrice de couplage) ; le formalisme en est développé par Lombardi et ses collaborateurs (Lombardi *et al.*, 1981b).

Cette spectroscopie est de type sub-doppler, elle a été largement utilisée lors de l'étude de la molécule de glyoxal (Lombardi *et al.*, 1980 ; Dupré *et al.*, 1984) en excitation laser continue qui permettait une modulation du faisceau laser et une détection synchrone. On remarquera que cette technique donne accès au même type d'informations que celles obtenues par battements quantiques (élément de matrice de couplage, facteur de Landé, écart *singulet-triplet*). La brève tentative d'employer cette technique sur la molécule l'acétylène n'a cependant pas été concluante (l'emploi d'un laser pulsé ne permettant pas de détection synchrone) puisque les doubles résonances attendues n'ont pas été observées. La densité d'anticroisements observée sur l'état 3^3 ne facilitait pas cette recherche.

5.5 Quelques considérations sur l'isotopomère deutéré

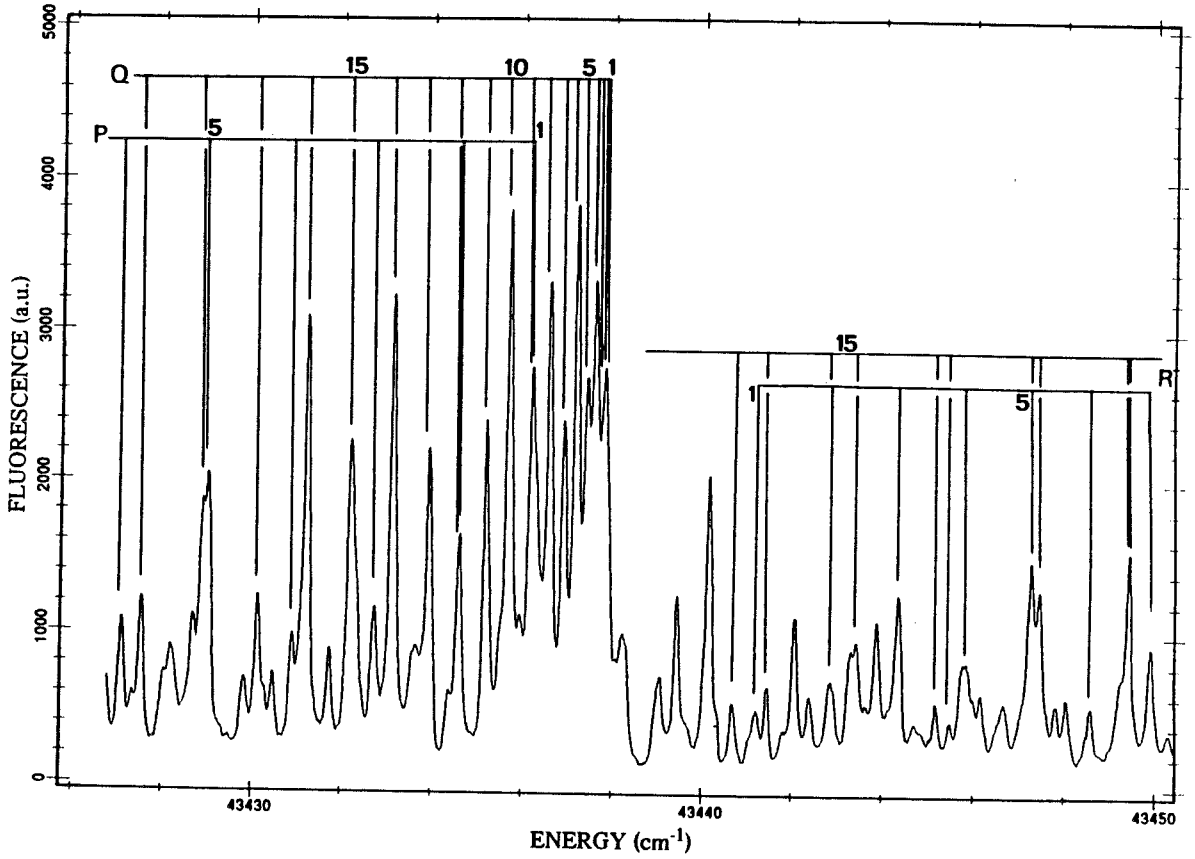
Comme nous avons pu le constater précédemment, la molécule d'acétylène sous champ magnétique ne présente pas un comportement dont l'interprétation soit dénuée d'ambiguïté: il semblait assez naturel de se préoccuper du comportement de la molécule deutérée dans les mêmes conditions. Au moment de cette préoccupation l'équipe de Bob Field, au MIT, avait déjà obtenu des spectres de C_2D_2 (molécule synthétisée par ses soins) et l'opportunité était donc grande d'obtenir au MIT des spectres d'anticroisements en électro-aimant : l'emploi de cet instrument permettant de de minimiser la gêne résultante de la faible luminosité des transitions de plus basse énergie. La spectroscopie de la molécule de C_2D_2 (ou di-deutéroacétylène) n'était à cette période là (1987) qu'assez partielle.

Nous avons présenté sur la figure 5.38 le spectre de la sous-bande $\nu_1^2\ K_1^0$ de la molécule C_2D_2 en cellule. Ce spectre montre l'impossibilité pratique d'exciter sélectivement la transition P_1, comme d'ailleurs tout autre transition de faible valeur du nombre quantique de rotation N. La congestion du spectre obtenu est liée principalement à la faiblesse de la valeur de l'écart relatif de la constante rotationnelle $\bar{B}$ entre l'état fondamental $\tilde{X}$ et l'état excité $\tilde{A}$: 1.9% (Huet and Herman, 1989 ; Huet *et al.*, 1991) comparée à la valeur de $\sim$ 9% pour la molécule non deutérée. La seule solution pour obtenir un spectre moins congestionné est d'utiliser un jet supersonique, la figure 5.39 présente un tel spectre.

Compte tenu des valeurs de la dégénérescence des états rotationnels $((2N'+1)\cdot(2I'+1))$, il est encore plus impératif que pour la molécule de C_2H_2 de choisir des états de faible valeur de N' ($I'=0$, 2 ou 1) pour minimiser, d'une part, le nombre d'anticroisements de structure fine et, d'autre part, pour que leur amplitude ne soit pas trop faible. Dans cet esprit, l'idée d'exciter la transition P_1 peut ne pas être le choix le plus judicieux à cause de la valeur du nombre quantique nucléaire I', il n'y a cependant pas réellement de meilleur choix possible. De même, le choix de transitions ${}^{r_0}R_0$ n'est pas mieux adapté vis à vis de l'effet du congestionnement rotationnel (Huet and Herman, 1989). En conclusion de cette étude spectroscopique, l'idée d'obtenir des spectres d'anticroisements de la molécule C_2D_2 a été abandonnée à cause de la difficulté d'introduire un jet dans l'électro-aimant. Cette difficulté aurait peut-être été plus aisément surmontable dans la bobine de Bitter à condition de résoudre le problème de la production en continu de di-deutéroacétylène et de disposer d'un second jet de référence permettant la normalisation des intensités.

5.6 Discussion

Au cours de l'exposé des résultats expérimentaux, nous avons fait un certain nombre de remarques de caractère assez ponctuel, à contrario, dans le présent paragraphe, nous voulons dégager les points paraissant remarquables et tenter une première synthèse. Une tentative d'in-

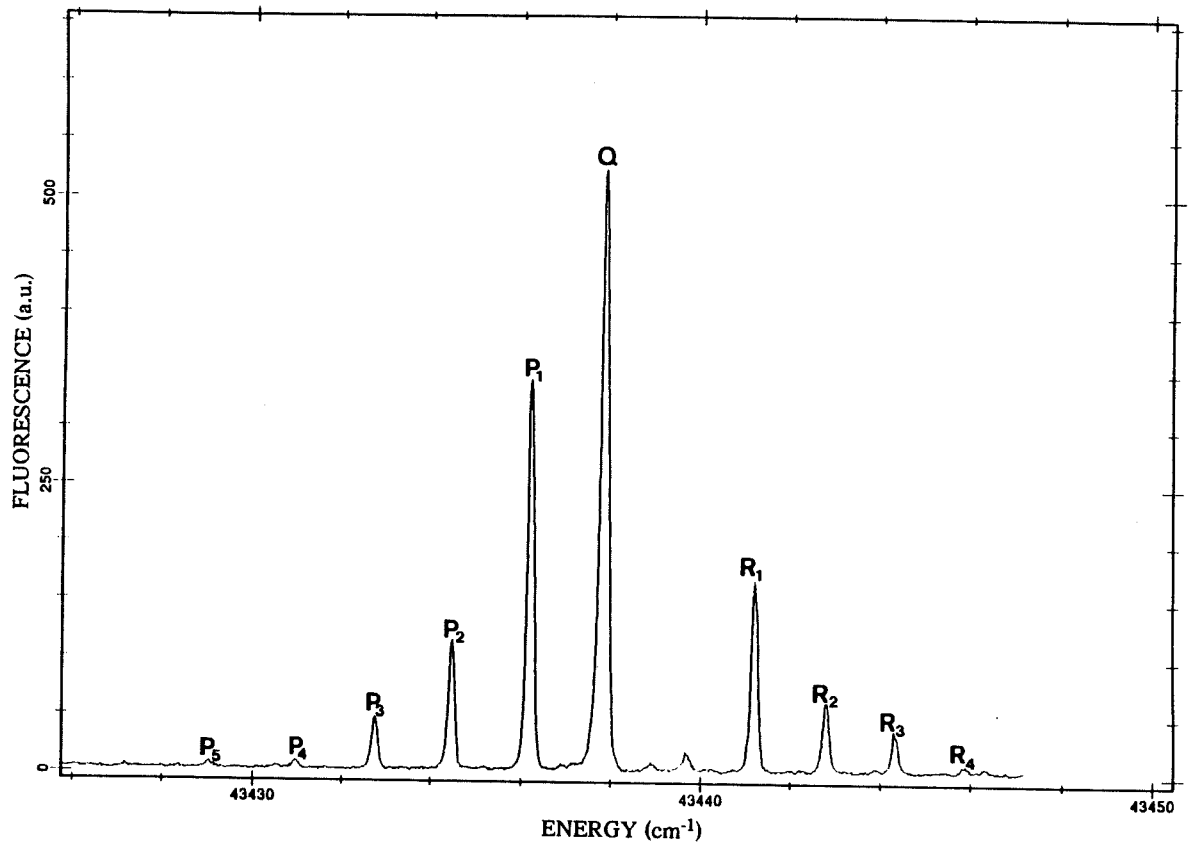


Pression : 17 Pa (130 mtorr), acquisition : 310 points/cm^{-1} ; calibration et linéarisation obtenues grâce au spectre de la molécule de tellure.

Malgré la forte congestion rotationnelle on distingue les différentes branches. L'alternance 1:2 est nettement observée (rapport inversé par rapport à C_2H_2). De même, les intensités des transitions suivent les valeurs des coefficients de Hönl-London (pour les valeurs élevées de N les amplitudes des transitions Q sont 2 fois plus importantes que celles des transitions R et P qui sont presque identiques).

En outre, il apparait de nombreuses transitions dues à des valeurs de N élevées provenant d'autres sous-bandes telles que $1_0^1\ \nu_2^0\ K_2^1$, $1_0^1\ \nu_0^0\ K_0^1$, $\nu_1^2\ K_0^1$ ou $\nu_1^2\ K_1^2$ (M. Herman, communication privée).

FIG. 5.38 - SPECTRE DE LA SOUS-BANDE $\nu_1^2\ K_1^0$ DE LA MOLÉCULE DE DI-DEUTÉROACÉTYLÈNE (C_2D_2)



Diamètre du diaphragme : 250 μm, pression amont : 2 bar, 12 points par implusion laser, acquisition : 100 points/cm^{-1}. Calibration obtenue grâce au spectre de la molécule de tellure.
L'effet du refroidissement permet de faire apparaitre trés nettement les transitions de faibles valeurs de N. La tête Q ne peut être résolue.
Température rotationnelle déduite ~ 4.7 K.
Spectre reproduit avec l'aimable autorisation de Chuck Hamilton.

FIG. 5.39 - SPECTRE DE LA SOUS-BANDE $\nu_1^2\ K_1^0$ DE LA MOLÉCULE DE DI-DEUTÉROACÉTYLÈNE EN JET SUPERSONIQUE PULSÉ

terprétation plus globale sera présentée dans le dernier chapitre 7 en incluant les éléments de discussion d'ordre statistique présentés au cours du chapitre 6.

Parmi les points qui nous paraissent marquants nous retiendrons :

- l'évolution fortement croissante des densités d'anticroisements, qui s'accompagne d'un accroissement des termes de couplages, en fonction de l'énergie d'excitation,
- la quasi inobservation de couplage *singulet-triplet* pur : l'analyse individuelle des anticroisements ayant permis de caractériser le facteur de Landé local des états «triplets», le tableau 5.12 donne les valeurs moyennes obtenues pour chacun des états excités étudiés.

ENERGIES (cm^{-1})	ETAT ROVIBRATIONNEL			$\bar{g}_l$	σ_{g_l}	NOMBRE DE VALEURS
	ν_3	K	N			
42197.57	0^0	0	0	1.45	0.45	19
42221.71	0^0	1	1	1.08	0.18	8
43345.12	3^1	0	0	0.93	0.21	8
44275.28	3^2	0	0	0.77	0.37	7

Les énergies sont référencées par rapport à l'état de plus basse énergie ($\tilde{X}$, 0^0, $l''_v = N = 0$). Les valeurs moyennes et les écarts types sont issues des tableaux 5.7 à 5.10.

TAB. 5.12 - RÉSUMÉ DES FACTEURS DE LANDÉ MOYENS OBTENUS

5.6.1 Présentation

Pour ce qui est des densités d'anticroisements, nous nous sommes attachés à comparer nos résultats avec ceux que génère un modèle basé, sur des règles de sélection rotationnelles et, sur le calcul de densités d'états vibrationnels triplets. Nous avons vu, au cours de ce chapitre, les difficultés (sur lesquelles nous ne reviendrons pas) à trouver une harmonisation possible entre le modèle théorique et les résultats expérimentaux, par exemple, la comparaison des densités

d'anticroisements obtenues par excitation de niveaux $K_s = N_s = 0$ et de niveaux $K_s = N_s = 1$ ($I_s = 0$) ne s'accorde avec nos prédictions guère que pour l'état vibrationnel 0^0.

L'étude par battements quantiques n'a pas permis de déterminer le type d'hamiltonien qui pourrait être à l'origine des résultats observés. Il aurait fallu, pour cela, observer le même hamiltonien de couplage *singulet-triplet* (par exemple $\mathbf{H}_{so}$, voir formule (2.130)) pris entre des états de nombres quantiques rotationnels (anticroisement *singulet-triplet*) connus (ce qui aurait permis de déterminer la dépendance rotationnel, voir le tableau 2.8 par exemple) comme cela a été possible pour la molécule de glyoxal (Dupré, 1983 ; Dupré *et al.*, 1983 ; Dupré *et al.*, 1984). Par contre, les battements quantiques ont permis de montrer que, même pour l'état vibrationnel 0^0, la probabilité d'observer un anticroisement *singulet-triplet* pur était très faible, sous réserve que nos résultats, obtenus sur une vingtaine d'anticroisements de faible élément de matrice de couplage, soient extrapolables à l'ensemble de ceux-ci (c'est à dire aux 72 anticroisements observés entre 0 et 8 tesla sur l'état rovibrationnel 0^0 $K_s = N_s = I_s = 0$). L'interprétation que nous proposons, à savoir que les anticroisements observés sont systématiquement le résultat d'un couplage de l'état excité (singulet) avec un état «triplet» lui-même fortement couplé avec un troisième état qui pourrait être un autre état triplet (couplage inter-triplet $T_1 \leftrightarrow T_2$ par exemple). Nous verrons pourquoi nous excluons, ici, des couplages du type $S_0 \leftrightarrow T$, mais aussi, en quoi, ces derniers nous permettront d'interpréter l'évolution des densités d'anticroisements observées sur la séquence d'états vibrationnels 3^n (n = 0–3). Enfin cette conjecture stipule que les couplages inter-triplets, inobservables directement par nos techniques, sont beaucoup plus intenses que les couplages *singulet-triplet* alors que nous observons directement les seuls anticroisements *singulet* (S_1) - «*triplet*».

5.6.2 Rôles respectifs des couplages $S_0 \leftrightarrow T$ et $T_1 \leftrightarrow T_2$

La densité d'états vibrationnels de l'état électronique fondamental S_0 (ρ_{S_0}) peut être calculée entre 42000 et 45000 cm^{-1} au-dessus du fond du puits par une méthode similaire à celle qui nous a permis d'estimer les densités d'états triplets (voir paragraphe 5.2.5). Même si l'estimation en est un peu plus hasardeuse dans la mesure où la forme du puits de potentiel à une telle énergie n'est pas connue, elle ne suggère qu'une faible augmentation de la densité (inférieure à 1.5) sur la plage d'énergie à laquelle nous nous intéressons (voir tableau 7.2). Nous estimons que cette densité d'états vibrationnels est au minimum égale à $\sim$ 50 états par cm^{-1} en supposant que la dégénérescence vibrationnelle des modes ν_4'' et ν_5'' n'est pas levée (c'est à dire que les nombres l_v'' restent de bons nombres quantiques comme cela est le cas aux environs de 28000 cm^{-1} (Abramson *et al.*, 1985 ; Sundberg *et al.*, 1985)) alors qu'elle passe à environ 5000 niveaux par cm^{-1} dans le cas où la dégénérescence est levée (Dupré *et al.*, 1991). La valeur réelle est probablement une valeur intermédiaire entre ces deux valeurs extrêmes. Nous faisons, ici, abstraction de tout effet pouvant être lié à une limite de dissociation (effet sur lequel nous reviendrons au chapitre 7). Quelque puisse être la valeur précise de ρ_{S_0}, une telle densité de niveaux constitue le seul réservoir dans lequel nous puissions puiser pour trouver une origine

aux densités d'anticroisements observées sur les états vibrationnels autres que celui dépourvu d'énergie de vibration 0^0 : plus l'énergie d'excitation est élevée, plus nous observons (grâce aux anticroisements), d'états hautement excités de l'état fondamental S_0. On peut considérer les résultats présentés au paragraphe 5.3.8 comme illustrant à merveille cet effet de couplage entre un niveau de l'état excité S_1 et des niveaux de l'état S_0 via un état triplet. Les couplages directs entre les états électroniques S_1 et S_0 peuvent être supposés interdits : ils le sont électroniquement dans l'approximation de Born-Oppenheimer puisque ces deux états sont de symétries différentes (voir paragraphe 2.3.1.1), ils le sont aussi par un hamiltonien de *spin-orbite* puisque les couplages $u \leftrightarrow g$ sont interdits (voir paragraphe 2.6.4.1). Toutefois, au-delà de ces approximations, des couplages sont soupçonnés entre états vibroniques de l'état S_1 et de l'état S_0 puisque ceux sont ce type de couplage qui gouvernent la *conversion interne*, ils seront néanmoins supposés faibles. Pour étayer cette hypothèse nous pouvons nous appuyer sur la non-observation directe de couplage $S_1 \leftrightarrow S_0$ qui, s'ils existaient, seraient observés sous la forme d'une fréquence de battements indépendante du champ magnétique, comme cela pourrait être le cas de l'anticroisement numéro 7 du tableau 5.9. Cependant, l'observation d'une variation de la durée de vie d'un état singulet (0^0, $K_s = N_s = I_s = 0$) en fonction du champ magnétique peut être expliquée par l'existence d'un faible élément de matrice de couplage (< 1 MHz) entre niveaux rovibrationnels des états électroniques S_1 et S_0 (voir paragraphe 5.3.4.2). Nous ferons l'hypothèse que des couplages $S_1 \leftrightarrow S_0$ deviennent possibles lorsqu'il existe un état médiateur triplet : couplages $(S_1 \leftrightarrow T) \leftrightarrow S_0$; dans un modèle à trois niveaux, des anticroisements *induits* sont observables en cas d'existence d'éléments de matrice de couplage non nuls entre des niveaux de l'état S_0 et d'autres de l'état T (en plus de celui entre les niveaux des états S_1 et T), ils ne sont cependant pas distinguables de ceux qui proviendraient d'éléments de matrice de couplage entre les niveaux vibroniques S_1 et S_0 (plutôt que $S_0 \leftrightarrow T$).

Des arguments seront ultérieurement présentés (paragraphe 5.6.3) pour étayer notre hypothèse (afin de la compléter) selon laquelle les couplages $S_1 \leftrightarrow T$ doivent être bien supérieurs aux couplages $S_0 \leftrightarrow T$. Le modèle proposé, bien que qualitatif, permet d'expliquer nos observations si nous supposons un fort accroissement des couplages $S_1 \leftrightarrow T$ sur une plage d'énergie de $3000\,\mathrm{cm}^{-1}$. En effet, pour l'état vibrationnel 0^0 ces couplages $S_1 \leftrightarrow T$ sont trop faibles pour induire des couplages $(S_1 \leftrightarrow T) \leftrightarrow S_0$ (la densité d'anticroisements observée y est compatible avec celle estimée à partir de la densité d'états vibrationnels issue des états électroniques triplets) avec les états hautement excités de l'état électronique S_0 alors que, $3000\,\mathrm{cm}^{-1}$ plus haut, les couplages $S_1 \leftrightarrow T$ deviennent tels que des couplages $(S_1 \leftrightarrow T) \leftrightarrow S_0$ sont massivement induits. En effet, sur l'état vibrationnel 3^3 la densité d'anticroisements observée s'approche de celle de l'état de l'état S_0 (la densité d'anticroisements due aux seuls états triplets devenant elle comparativement négligeable). Entre ces deux comportements extrêmes nous pouvons observer les cas intermédiaires sur les états vibrationnels 3^1 et 3^2. Ce modèle sous-tend, bien sûr, que les anticroisements les plus larges soient majoritairement de type *singulet-triplet* purs et que ce soit dans leur voisinage que s'accumulent les anticroisements $(S_1 \leftrightarrow T) \leftrightarrow S_0$ tels que celui présenté sur la figure 5.37 (cet effet n'est cependant pas nettement observable sur tous les spectres). Un

autre anticroisement large (présenté sur la figure 5.3) peut conforter cette hypothèse puisque la valeur mesurée du facteur de Landé est proche de 2.[4] Il pourra être objecté que l'inobservation, quasi systématique, d'état triplet pur ($g = 2$) sur l'état 0^0 (alors que ceux sont les plus faibles couplages qui ont été mesurés) n'est pas strictement en accord avec le modèle proposé. Pour satisfaire à cette autre condition il est nécessaire de supposer que les états, qualifiés de «triplets» ($g \neq 2$), sont en fait, eux mêmes, le résultat d'un mélange (c'est à dire qu'ils sont déjà perturbés par d'autres états non-observés). Et, c'est là qu'intervient le second volet de notre hypothèse: ces états fortement perturbateurs seraient des états triplets (plutôt que des états de S_0). Ceci semble être tout à fait plausible puisque, comme nous l'avons vu au chapitre 2, si de nombreux hamiltoniens peuvent être à l'origine de couplages *singulet-triplet* (tableau 2.9), il en existe, plus encore, qui peuvent donner naissance à des couplages *triplet-triplet* (voir tableau 2.10). L'existence, prédite théoriquement, de deux états triplets (de symétrie B_u et A_u en configuration *trans*) situés en dessous de l'état S_1 (voir tableau 5.3) permet tout à fait de soutenir cette hypothèse, même si l'existence d'un second état triplet n'est pas absolument nécessaire puisque on peut trouver des couplages à l'intérieur d'un même état électronique par l'intermédiaire des différents états vibrationnels (couplages $m_S = \pm 1 \leftrightarrow m_S = 0$). De plus, de tels couplages $T_1 \leftrightarrow T_2$ n'introduisent normalement pas de variation de la densité d'états vibrationnels triplets (elle est au maximum égale à la somme des densités d'états issues de chacun des deux puits triplets). Cette hypothèse de forts couplages $T_1 \leftrightarrow T_2$ est justifiable d'un point de vue physique (hors restriction de symétrie) en considérant des couplages issus, d'hamiltoniens *spin-orbite*, *spin-spin*, de magnétisme orbital, ou bien encore des couplages d'ordre supérieur. Par exemple, l'état T_2 (voir figure 2.6) possède dans sa configuration linéaire une symétrie électronique Δ ($\Lambda = 2$) permettant des couplages *spin-orbite* de premier ordre (de l'ordre de grandeur d'une dizaine de cm^{-1}) puisqu'il n'y a plus de «quenching» du moment cinétique électronique orbital $\vec{\mathbf{L}}$. Nous envisageons que états T_1 et T_2 soient couplés par un hamiltonien *spin-orbite* grâce aux composantes $\tilde{\mathbf{l}}_a$ et $\tilde{\mathbf{l}}_b$ des l'opérateurs moments cinétiques électroniques, ou par un magnétisme orbital grâce aux composantes $\tilde{\mathbf{L}}_\pm$ de l'opérateur moment cinétique électronique total (voir paragraphe 2.6.5). L'écart énergétique entre les fonds de puits de potentiel de état triplet T_1 et les états singulets excités est de l'ordre de $10000\,cm^{-1}$ à $15000\,cm^{-1}$, il est normalement beaucoup plus grand que la hauteur de la barrière d'isomérisation *trans-cis* (voir figure 1.1). Il nous permet de considérer que les états vibrationnels triplets couplés ne s'aperçoivent que faiblement des deux minimums planaires *cis* et *trans*; pour eux la molécule est quasi-linéaire, ce qui favorise la rotation des électrons et donc l'existence d'un moment cinétique orbital $\vec{\mathbf{L}}$, il en découle que tous les couplages impliquant cet opérateur deviennent plus intenses. Dans le schéma de couplage proposé, l'état électronique S_0 est seulement nécessaire pour expliquer l'augmentation de la densité d'anticroisements qui se manifeste quasi exclusivement au-delà de l'état vibrationnel 0^0.

[4] Le comportement plus ou moins régulier des énergies des raies de transition optiques, déjà relevé pour cet anticroisement peut être attribué à des états rovibrationnels hautement excités de l'état S_0 qui perturbent localement les énergies propres issues du couplage $S_1 \leftrightarrow T$. Les plus faibles anticroisements induits ne peuvent être observés à cause du dédoublement de la raie de transition.

L'existence d'états rovibrationnels S_0 «parallèles» à l'état excité S_1 qui donneraient naissance à des anticroisements (anticroisements induits) par l'intermédiaires d'états triplets devrait théoriquement pouvoir être confirmée par leur détection systématique au voisinage des anticroisements larges $S_1 \leftrightarrow T$ avec un motif voisin. En pratique, ceci n'est pas observé et doit être corrélé au fait que les couplages $S_1 \leftrightarrow T$, aussi bien que les couplages $S_0 \leftrightarrow T$, varient énormément d'un anticroisement à l'autre détruisant toute possibilité de retrouver un quelconque «ordre» dans l'arrangement des niveaux.

5.6.3 Modification des règles de sélection

Le mécanisme que nous avons proposé jusqu'ici pour tenter d'expliquer l'accroissement des densités d'anticroisements n'a pas inclus de discussion portant sur une éventuelle «brisure» des règles de sélection rotationnelles. En effet, nous avons supposé la pérennité des règles telles qu'elles avaient été discutées au paragraphe 5.2 ($\Delta K = 0, \pm 1$, $\Delta N = 0, \pm 1$ ($0 \not\leftrightarrow 0$), $\Delta m_N = \pm 1$). Les couplages inter-triplets $T_1 \leftrightarrow T_2$ possèdent leur propres règles de sélection : s'ils sont induits par un hamiltonien *spin-orbite* (voir tableau 2.10), celles-ci sont identiques à celles des couplages *singulet-triplet* (voir tableau 2.9). Des couplages de second ordre $(S_1 \leftrightarrow T) \leftrightarrow S_0$, tels qu'ils ont été proposés, suivent, en fait, de nouvelles règles, obtenues en combinant les deux règles précédemment décrites. Celles-ci deviennent : $\Delta K = 0, \pm 1, \pm 2$, $\Delta N = 0, \pm 1, \pm 2$ ($0 \not\leftrightarrow 0$) et $\Delta m_N = 0, \pm 1, \pm 2$. Les couplages *singulet-triplet* de second ordre $\Delta K = \pm 2$, $\Delta N = \pm 2$ et $\Delta m_N = \pm 2$ sont normalement plus faibles que les couplages $\Delta K = 0, \pm 1$, $\Delta N = 0, \pm 1$ et $\Delta m_N = \pm 1$ de premier ordre, et c'est la raison pour laquelle nous les avons systématiquement ignorés jusqu'à présent dans nos différentes discussions, il en sera d'ailleurs de même dans le chapitre suivant. L'augmentation possible du nombre d'anticroisements de niveaux par l'intermédiaire de ces nouveaux couplages n'entre pas vraiment en désaccord avec notre modèle dans la mesure où ces éventuelles nouvelles règles n'évoluent pas avec l'énergie d'excitation (du moins dans la plage de $4000\,\mathrm{cm}^{-1}$ que nous avons étudiée), cette hypothèse semble raisonnable bien qu'elle soit tout à fait spéculative.

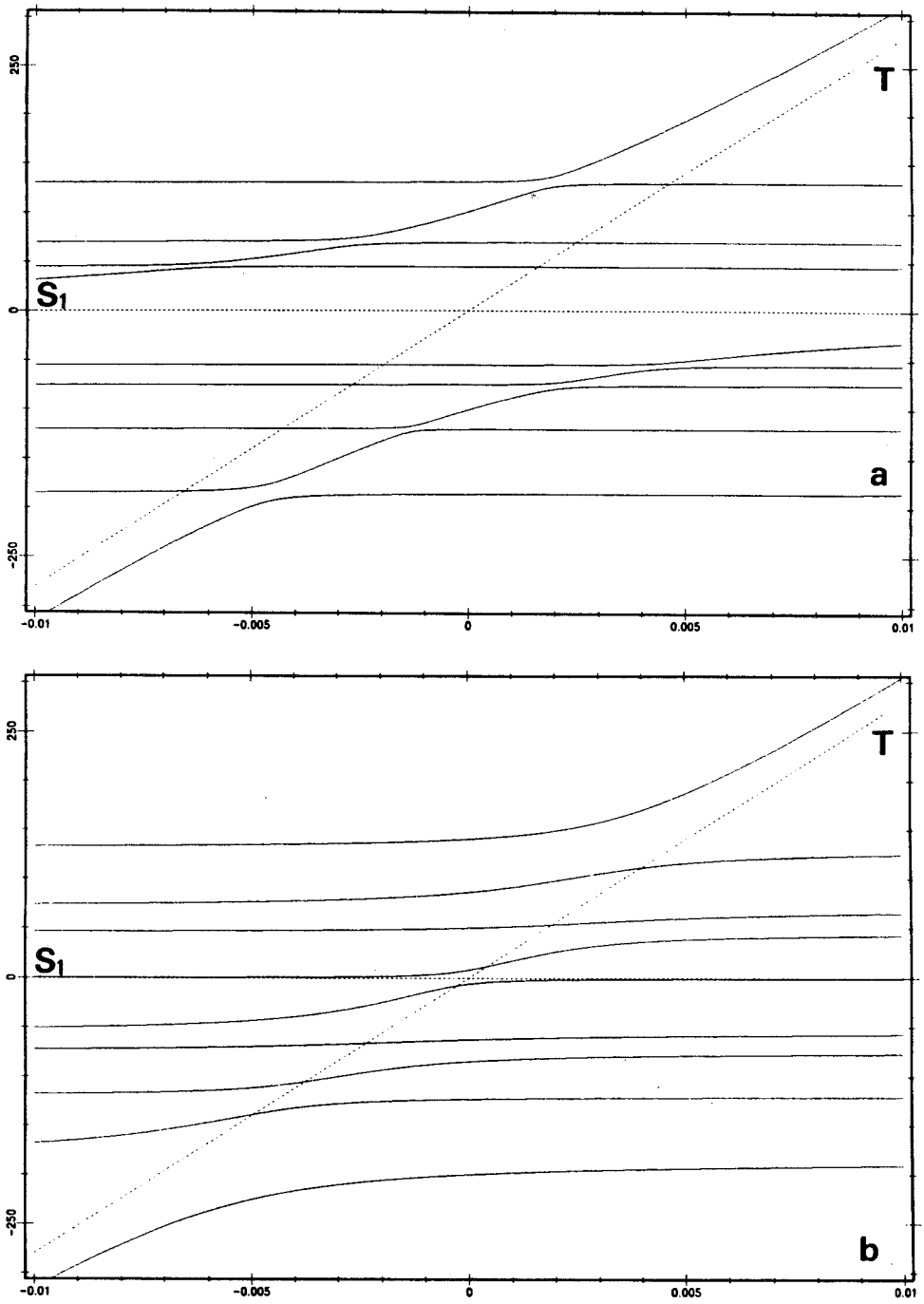
5.6.4 Intensité et évolution des différents couplages

Pour interpréter nos résultats il est impérativement nécessaire d'accroître fortement les couplages $S_1 \leftrightarrow T$ lorsque l'on passe de l'état vibrationnel 0^0 à l'état 3^3 de l'état électronique S_1 (la densité d'états vibrationnels ρ_{S_0} est quasiment constante sur la plage d'énergie considérée : voir tableau 7.2). Pour satisfaire cette condition, une autre hypothèse peut être avancée comme un accroissement des seuls couplage $S_0 \leftrightarrow T$, mais, elle ne peut être retenue, en effet, dans l'hypothèse que nous avons précédemment discutée, l'accroissement du couplage $S_1 \leftrightarrow T$ permet effectivement d'induire des couplages $(S_1 \leftrightarrow T) \leftrightarrow S_0$ s'il existe un couplage entre l'état électronique singulet S_0 (de densité d'états vibrationnels élevée : écart moyen estimé entre deux niveaux vibrationnels successifs : de 10 à 100 MHz) et un état électronique triplet

T (comme c'est le cas de la figure 5.37). Par contre, dans l'autre hypothèse (augmentation des éléments de matrice de couplage $S_0 \leftrightarrow T$), l'écart moyen entre les états vibrationnels de l'état S_0 interdit que des couplages $S_0 \leftrightarrow T$ supérieurs à cet écart produisent un effet notable de déplacement puisqu'il apparaît un «blocage» des niveaux qui est illustré sur la figure 5.40. Celle-ci montre clairement que la diagonalisation d'un système constitué de n niveaux (couplés) donne des niveaux propres très différents de ceux résultant de la superposition de n systèmes à deux niveaux couplés. Le seul effet observable par accroissement du couplage dans le cas du «blocage» est un élargissement de l'anticroisement (au demeurant unique) résultant de la diminution du facteur de Landé local (voir paragraphe 3.2).

L'interprétation que nous retenons ici fait donc appel à deux processus: d'une part, de forts couplages $T_1 \leftrightarrow T_2$ qui seraient assez peu dépendants de l'énergie d'excitation entre 42200 et 45300 cm^{-1} et qui expliquent les valeurs du facteur de Landé obtenues, et, d'autre part, des couplages $(S_1 \leftrightarrow T) \leftrightarrow S_0$ «induits» par un état triplet T_1 ou T_2: ils sont quasi inobservés sur l'état vibrationnel 0^0 mais deviennent très rapidement efficaces lorsque l'on accroît l'énergie d'excitation. Si le premier mécanisme décrit est peu dépendant de l'énergie d'excitation, peut-être, évolue-t-il tout de même suffisamment pour expliquer une évolution moyenne du facteur de Landé si l'on en juge les résultats présentés dans le tableau 5.12 où il passe de 1.45 à 0.77 entre les états vibrationnels 0^0 et 3^3. Le second mécanisme est lui, subordonné à une très profonde évolution des couplages $S_1 \leftrightarrow T$ sur la même plage d'énergie (donnant les anticroisements les plus larges). A ce stade de l'hypothèse, il reste à trouver un origine plausible à une si rapide évolution. Sur ce dernier point nous reviendrons ultérieurement (chapitre 7), après avoir présenté des résultats plus quantitatifs concernant l'évolution des spectres d'anticroisements en fonction de l'énergie d'excitation (densité d'états vibrationnels couplés et couplages moyens) dans le chapitre 6.

De fait, nous avons grossièrement établi au cours de l'exposé de ce paragraphe une hiérarchie des couplages: des couplages $T_1 \leftrightarrow T_2$ seraient beaucoup plus intenses que des couplages $S_1 \leftrightarrow T$ lesquels seraient beaucoup plus marqués que les couplages $S_1 \leftrightarrow S_0$. Pour justifier cette hiérarchisation et dans l'hypothèse où le même hamiltonien serait à l'origine des différents couplages (hypothèse peu réaliste), nous pouvons faire appel aux recouvrements vibrationnels des fonctions d'onde des différents états. Ces derniers sont supposés être beaucoup plus importants entre des états dont les fonds de puits ne sont séparés que de 2000 à 3000 cm^{-1} (écart entre les deux puits T_1 et T_2) qu'entre des états dont l'écart est voisin de 15000 cm^{-1} (écart entre les fonds de puits d'un état triplet et l'état singulet S_1). Suivant ce même raisonnement, le recouvrement vibrationnel doit être encore moins favorable entre des états dont les fonds de puits sont séparés de 30000 cm^{-1} ou plus (écart entre les fonds de puits d'un des états triplets et l'état singulet S_0), il doit être réduit de façon toujours plus importante pour des couplages entre les états excités de S_1 et les niveaux de l'état S_0 situés en leur voisinage (écart de 45000 cm^{-1}).



Pour un même espacement entre les niveaux (de base) d'énergie on a choisi de représenter :
(a) un cas où le couplage singulet-triplet ($S_1 \leftrightarrow T$) est grand, devant les autres couplages ($S_0 \leftrightarrow T$) ou ($S_1 \leftrightarrow S_0$) et, devant l'espacement moyen des états vibrationnels de l'états S_0,
(b) un cas où le couplage singulet-triplet ($S_1 \leftrightarrow T$) est faible (réduit d'un facteur 10 par rapport à la courbe (a)) devant les couplages $S_0 \leftrightarrow T$ (5 fois plus grand que sur la courbe (a)).
La courbe (b) met en évidence le «blocage» des niveaux.

FIG. 5.40 - DIAGRAMME D'ANTICROISEMENTS À 9 NIVEAUX OBTENU PAR DIAGONALISATION

Chapitre 6

Etude statistique des anticroisements par transformée de Fourier

Ce chapitre est essentiellement divisé en deux parties, dans la première, le formalisme concernant la transformée de Fourier des spectres d'anticroisements est développé, alors que dans la seconde l'analyse des résultats expérimentaux est présentée, cette dernière s'accompagne d'une discussion portant sur les grandeurs physiques déduites (produit de la densité d'états vibrationnels couplés par le couplage moyen notamment). La partie formelle présente, en préliminaire, un certain nombre de rappels élémentaires concernant les distributions statistiques de niveaux (Wigner, Poisson) qui ne sont pas essentiels à la lecture du document.

6.1 Distribution statistique de plus proches voisins

6.1.1 Présentation

Nous avons abordé, lors du chapitre introductif, les comportements des distributions statistiques de niveaux dans le cas d'un système purement aléatoire et dans celui d'un système possédant de fortes corrélations. En effet, l'étude de la transition d'un système quantique régulier et intégrable (comme l'est une collection d'oscillateurs harmoniques incommensurables) vers un système irrégulier fortement couplé et non-intégrable (tel qu'une molécule dans des états vibrationnellement excités) peut passer par l'analyse de telles distributions.

Bohigas et ses collaborateurs ont montré que les propriétés de fluctuations des valeurs propres des matrices aléatoires (de type GOE) ne sont pas spécifiques à ce type de système mais que les énergies propres d'un «billard» en forme de stade possèdent le même comportement lorsqu'il n'est pas intégrable (comme une distribution des plus proches voisins en forme

de loi de Wigner). Par contre, lorsque ce potentiel est intégrable (et un simple paramètre de rapport des dimensions géométriques du billard permet de passer d'une situation à l'autre), les énergies propres possèdent une distribution de type Poisson (Bohigas *et al.*, 1984 ; Bohigas, 1991 ; Schmit, 1991 ; Wong, 1985). On admet assez généralement qu'un système quelconque, possède une distribution poissonienne d'énergies propres (absence de corrélation des positions) s'il est intégrable, alors que cette distribution devient wignérienne s'il est intégrable. Un système moléculaire est supposé générique de ce type d'hypothèse tout comme un certain nombre de modèles de noyaux. Le cas de l'atome d'hydrogène n'est pas totalement conforme à ce schéma, en l'absence de champ magnétique extérieur, il est totalement intégrable, bien que que non-poissonien, et devient non-intégrable et wignérien (ou «chaotique») en présence d'un champ magnétique intense (Delande and Gay, 1986 ; Wintgen and Friedrich, 1986 ; Delande, 1991).

On notera enfin que des précautions doivent être prises quant à l'interprétation de spectres expérimentaux : existence ou non d'un comportement chaotique ; en effet un système quantique peut présenter un répulsion de niveaux pour un système qui n'est pas chaotique classiquement (Lombardi *et al.*, 1988 ; Eckhardt *et al.*, 1990).

6.1.2 Lois statistiques

6.1.2.1 Loi de Poison

Soit une distribution aléatoire unidimensionnelle de positions caractérisée par la densité de probabilité ρ. La probabilité $\mathcal{P}_P(x)$ de trouver une valeur en x et une autre en $x + \Delta x$ (à dx près) est égale à la probabilité de ne trouver aucune valeur entre x et $x + \Delta x$ et une entre $x + \Delta x$ et $x + \Delta x + dx$ (probabilité conditionnelle). En divisant l'intervalle $[x, x + \Delta x[$ en n parties égales (indicées par i), la probabilité de ne trouver aucune valeur valeur entre $x + i\frac{\Delta x}{n}$ et $x + (i + 1)\frac{\Delta x}{n}$ est égale à $1 - \rho\frac{\Delta x}{n}$; la probabilité de ne trouver aucune valeur entre x et $x + \Delta x$ est égale à $\left(1 - \rho\frac{\Delta x}{n}\right)^n$ s'il y a indépendance stochastique des événements. Ceci donne finalement pour $\mathcal{P}_P(x)$:

$$\mathcal{P}_P(x) = \left(1 - \rho\frac{\Delta x}{n}\right)^n \rho\, dx \tag{6.1}$$

et enfin, lorsque $n \to \infty$ on obtient la loi en forme d'exponentielle décroissante dite «loi de Poisson» :

$$\mathcal{P}_P(x) = \rho\, e^{-\rho\,\Delta x}\, dx \tag{6.2}$$

6.1.2.2 Loi de Wigner

Pour illustrer la loi de Wigner nous pouvons nous contenter d'un raisonnement très simple consistant à introduire une répulsion de niveaux linéaire (corrélation des événements), ce que

l'on peut effectuer en prenant comme probabilité de trouver une valeur en x non plus ρ (comme précédemment) mais une quantité proportionnelle à Δx, ce qui donne finalement :

$$\mathcal{P}_W(x) = \frac{\pi}{2}\Delta x\, \rho^2\, e^{-\frac{\pi}{4}(\rho\,\Delta x)^2}\, dx \tag{6.3}$$

Cette loi n'est en fait qu'une loi approchée de la distribution de l'écart entre les valeurs des plus proches voisins obtenues en diagonalisant une matrice de type GOE. Elle a été, à l'origine, conjecturée par Wigner en 1957, puis son formalisme exact a été proposé par Mehta (Mehta, 1960 ; Brody *et al.*, 1981).

Les deux types de comportements que nous venons brièvement de rapporter peuvent aussi être distingués par les propriétés des fluctuations à longue distance dont le formalisme est tout à fait semblable à celui présenté au paragraphe où nous nous intéresserons aux propriétés de fluctuations.

6.2 Etude analytique de la transformée de Fourier des spectres d'anticroisements

6.2.1 Spectre d'anticroisements et transformée de Fourier

Soit $\mathcal{L}_w(B)$ la forme analytique normalisée décrivant un anticroisement de demi-largeur à mi-hauteur w :

$$\mathcal{L}_w(B) = \frac{1}{1+\left(\frac{B}{w}\right)^2} \tag{6.4}$$

et $L_w(\xi)$ l'expression de sa transformée de Fourier :

$$L_w(\xi) = \pi\, w\, e^{-2\pi w|\xi|} \tag{6.5}$$

Si nous admettons qu'un spectre d'anticroisements est constitué de la superposition linéaire de N anticroisements individuels (chacun résultant du couplage entre deux niveaux) décrits par la relation (6.4), alors nous prendrons comme spectre modèle l'expression analytique :

$$\mathcal{I}_F(B) = 1 - \sum_j^N a_j\, \mathcal{L}_{w_j}\left(B - B_{0_j}\right) \tag{6.6}$$

a_j est l'amplitude de l'anticroisement i (normalement égale à 1/2) et B_{0_j} son centre (voir paragraphe 3.1.4).

On tire de la relation (6.6) l'expression de la transformée de Fourier :

$$I_F(\xi) = \left[\delta(\xi) - \sum_j^N a_j\, L_{w_j}(\xi)\, e^{-2i\pi B_{0_j}|\xi|}\right] * \frac{\sin(\pi\Delta B\,\xi)}{\pi\Delta B\,\xi}\Delta B \tag{6.7}$$

où «*» symbolise le produit de convolution.

Dans cette expression nous avons tenu compte de la longueur finie ΔB du spectre. La fonction de Dirac $\delta(\xi)$ (définie comme la transformée de Fourier de la fonction unité) prend la valeur ΔB en $\xi = 0$, et, est nulle partout ailleurs.

On peut alors calculer le carré du module de l'expression (6.7) et obtenir la *dsp* (densité spectrale de puissance); sachant que le carré du produit de convolution de deux fonctions est égal au produit de convolution des carrés de chacune des deux fonctions, il vient:

$$|I_F(\xi)|^2 = \left[\delta^2(\xi) - 2\,\Delta B \sum_j^N a_j\, L_{w_j}(0) + \sum_j^N a_j^2\, L_{w_j}^2(\xi) + 2\sum_{k>j}^N a_j\, a_k^*\, L_{w_j}(\xi)\, L_{w_k}^*(\xi)\, e^{-2i\pi\left(B_{0_j}-B_{0_k}\right)|\xi|}\right] * \left|\frac{\sin(\pi\Delta B\,\xi)}{\pi\Delta B\,\xi}\Delta B\right|^2 \tag{6.8}$$

En l'absence d'information concernant les termes B_{0_j} (centre des anticroisements) nous admettrons qu'ils suivent une loi de distribution aléatoire, nous traiterons donc cette quantité comme une variable aléatoire. D'autre part, nous supposerons la stationnarité de la position des anticroisements comme les spectres expérimentaux semble le montrer: voir paragraphe 5.2.3 (cette stationnarité semble aussi s'appliquer à leur largeur et à leur amplitude). Nous supposerons donc que la densité d'anticroisements ρ_{AC} peut être considérée comme constante sur la longueur de chacun des spectres d'anticroisements: $\rho_{AC} = \frac{N}{\Delta B}$. Nous considérerons, de même, que la largeur (ou plutôt la demi-largeur) des anticroisements suit une loi de distribution statistique, loi que nous ignorons mais que nous espérerons pouvoir caractériser. Pour ce qui concerne les amplitudes, elles devraient toutes être théoriquement identiques dans le modèle le plus simple d'anticroisement (voir paragraphe 3.1.4), on peut, cependant, s'apercevoir aisément que cela n'est pas réellement le cas, nous en tiendrons compte en supposant, ou moins dans un premier temps, qu'elles suivent aussi une loi de distribution statistique. En outre, en reportant la relation (6.5) dans la relation (6.7) on voit que les contributions des largeurs et des amplitudes ne peuvent pas être discernées puisque qu'elles interviennent identiquement sous la forme d'un produit comme coefficients des exponentielles décroissances. Nous sommes donc amenés à considérer la loi de probabilité $p_{aw}(a, w)\, da\, dw$, probabilité d'avoir un anticroisement de demi-largeur comprise entre w et $w + dw$ et une amplitude comprise entre a et $a + da$. Nous admettrons, de plus, que cette loi est stochastiquement indépendante de la loi de distribution des positions. Cette hypothèse, simplificatrice, ne doit cependant pas totalement disparaître de nos préoccupations puisqu'elle n'est pas strictement vérifiée dans le cas d'anticroisements induits (voir paragraphe 5.3.8) pour lesquels nous avons montrer que des anticroisements étroits pouvaient apparaître préférentiellement au voisinage d'un anticroisement large.

Puisque les lois de distribution des quantités B_{0_j}, w et a sont des fonctions aléatoires, la quantité $|I_F(\xi)|^2$ est aussi une fonction aléatoire, nous sommes donc amenés à considérer la valeur moyenne et l'écart quadratique moyen $\sigma_{|I_F|^2}$ sur un ensemble de réalisations (spectres) de cette quantité.

6.2.2 Valeur moyenne, écart quadratique moyen

On définit la valeur moyenne de $|I_F(\xi)|^2$ en introduisant la fonction densité de probabilité jointe $p^{[N]}_{awB_0}\left(a_j, w_j, B_{0_j}\right)$ (Mehta, 1967), d'où, d'après la relation (6.8):

$$\overline{|I_F(\xi)|^2} = \left[\delta^2(\xi) - 2\Delta B \iiint \sum_j^N a_j\, L_{w_j}(0)\, p_{awB_0}\left(a_j, w_j, B_{0_j}=0\right)\, da_j\, dw_j\, dB_{0_j}\right.$$
$$+ \int\cdots\int \sum_{j,k}^N a_j\, a_k^*\, L_{w_j}(\xi)\, L^*_{w_k}(\xi)\, e^{-2i\pi\left(B_{0_i}-B_{O_j}\right)}\, p^{[N]}_{awB_0}\left(a_j, w_j, B_{0_j}, a_k, w_k, B_{0_k}\right) \cdot$$
$$\left. da_j\, da_k\, dw_j\, dw_k\, d^{[N]}B_{0_j}\, d^{[N]}B_{0_k}\right] * \left|\frac{\sin(\pi\Delta B\xi)}{\pi\Delta B\xi}\Delta B\right|^2 \qquad (6.9)$$

où : $d^{[N]}B_{0_i} = dB_{0_1}\, dB_{0_2}...dB_{0_N}$,

et $\iint p^{[N]}_{awB_0}\left(a_j, w_j, B_{0_j}, a_k, w_k, B_{0_k}\right)\, da_j\, da_k\, dw_j\, dw_k\, dB^{[N]}_{0_j}\, dB^{[N]}_{0_k} = 1.$

Suite à la remarque du paragraphe précédent concernant l'hypothèse d'indépendance des variables aléatoires a, w et B_0, on obtient pour expression de la densité de probabilité jointe:

$$p^{[N]}_{awB_0}\left(a_j, w_j, B_{0_j}, a_k, w_k, B_{0_k}\right) = p_{aw}\left(a_j, w_j\right)\, p_{aw}\left(a_k, w_k\right)\, p^{[N]}_{B_0}\left(B_{0_j}, B_{0_k}\right) \qquad (6.10)$$

Le terme intégrale de dimension N de la relation (6.9) peut être séparé en deux parties si l'on considère, d'une part, les termes carrés ($j = k$) en faisant intervenir la fonction de corrélation d'ordre 1 (probabilité pour que deux anticroisements possèdent le même centre quelque soit la position des autres anticroisements: $R_1(B_0)$) et, d'autre part, les termes croisés qui font intervenir la fonction de corrélation d'ordre 2 (probabilité pour que l'on ait un anticroisement en B_{0_j} et un autre en B_{0_k} quelque soit la position des autres: $R_2\left(B_{0_j}, B_{0_k}\right)$).

D'après la formule (5.2) de Mehta, il vient finalement pour le terme intégrale multiple de la relation (6.9) en utilisant la relation (6.10):

$$\frac{1}{N}\iiint \sum_j^N a_j^2 \left|L_{w_j}(\xi)\right|^2 p_{aw}\left(a_j, w_j\right)\, R_1\left(B_{0_j}\right)\, da_j\, dw_j\, dB_{0_j}$$
$$+ \frac{1}{N(N-1)}\int\cdots\int \sum_{j,k\neq j}^N a_j\, a_k^*\, L_{w_j}(\xi)\, L^*_{w_k}(\xi)\, e^{-2i\pi\left(B_{0_j}-B_{0_k}\right)|\xi|} \cdot$$
$$p_{aw}(a_j, w_j)\, p_{aw}(a_k, w_k)\, R_2\left(B_{0_j}, B_{0_k}\right)\, da_j\, da_k\, dw_j\, dw_k\, dB_{0_j}\, dB_{0_k} \qquad (6.11)$$

La fonction de corrélation d'ordre un $R_1(B_0)$ est simplement égale à la densité d'anticroisements:

$$R_1(B_0) = \rho_{AC} = \frac{N}{\Delta B} \qquad (6.12)$$

La fonction de corrélation d'ordre deux $R_2(B_j, B_k)$ peut être exprimée en fonction de la fonction «cluster» d'ordre deux: $T_2(B_j, B_k)$ (Dyson, 1962a) qui possède l'avantage de ne plus dépendre que de la différence $|B_j - B_k|$ si la densité d'anticroisements est constante. De plus, cette fonction possède la propriété de s'annuler lorsque l'écart $|B_j - B_k|$ devient grand.

$$R_2(B_j, B_k) = R_1(B_j) \cdot R_2(B_k) - T_2(B_j, B_k) \tag{6.13}$$

La fonction $T_2(B_j, B_k)$ est la fonction de corrélation d'ordre deux stricte puisque le terme d'ordre un a été soustrait.

En introduisant, 1° la relation (6.12) dans la formule (6.13), 2° les relations (6.12) et (6.13) dans la formule (6.11), puis, en permutant les sommes continues et discrètes, et en tenant compte que la première somme compte N termes alors que la seconde somme (double) en contient $N(N-1)$ (ceci permettant la suppression des sommations discrètes), il vient:

$$\begin{aligned}\overline{|I_F(\xi)|^2} = \Bigg[& \delta^2(\xi) - 2N\,\overline{a\,L_w(0)}\,\Delta B \\ & + \iiint a^2\,|L_w(\xi)|^2\,p_{aw}(a,w)\,R_1(B_0)\,da\,dw\,dB_0 \\ & + \rho_{AC}^2 \iint a\,L_w(\xi)\,p_{aw}(a,w)\,da\,dw \iint a^*\,L_w^*(\xi)\,p_{aw}(a,w)\,da\,dw \\ & \cdot \iint \left(1 - \frac{T_2(B_{0_j}, B_{0_k})}{\rho^2}\right) e^{-2i\pi(B_{0_j} - B_{0_k})|\xi|}\,dB_{0_j}\,dB_{0_k} \Bigg] * \left|\frac{\sin(\pi\Delta B\xi)}{\pi\Delta B\xi}\Delta B\right|^2\end{aligned} \tag{6.14}$$

avec:

$$\overline{a\,L_w(\xi)} = \int a\,L_w(\xi)\,p_{aw}(a,w)\,da\,dw \tag{6.15}$$

Deux termes restent à intégrer:

$$\iint e^{-2i\pi(B_j - B_k)|\xi|}\,dB_j\,dB_k \tag{6.16}$$

et:

$$\iint \frac{T_2(B_j, B_k)}{\rho_{AC}^2}\,e^{-2i\pi(B_j - B_k)|\xi|}\,dB_j\,dB_k \tag{6.17}$$

L'intégrale (6.16) peut s'écrire sous la forme d'un produit d'intégrales complexes conjuguées et donne: $\delta^2(\xi)$. L'expression (6.17) peut être intégrée formellement en utilisant la fonction «cluster» normalisée $Y_2(r)$ définit par:

$$Y_2(r) = \frac{1}{\rho_{AC}^2} T_2(B_j, B_k) \tag{6.18}$$

avec:

$$r = \rho_{AC}\,|B_j - B_k| \tag{6.19}$$

En utilisant le formalisme de Dyson on obtient alors pour l'expression (6.17):

$$\frac{N}{\rho_{AC}^2} b_2\left(\frac{\xi}{\rho_{AC}}\right) \tag{6.20}$$

où $b_2(x)$ est une fonction dite «facteur de forme», transformée de Fourier de la fonction $Y_2(r)$.

Finalement, en introduisant la formule (6.20) dans la relation (6.14) il vient:

$$\overline{|I_F(\xi)|^2} = \left[\delta^2(\xi) - 2N\,\overline{a\,L_w(0)}\,\Delta B + N^2\,\overline{a\,L_w(0)}^{\,2} + N\,\overline{(a\,L_w(\xi))^2} - N\left(\overline{a\,L_w(\xi)}\right)^2 b_2\left(\frac{\xi}{\rho_{AC}}\right)\right] * \left|\frac{\sin(\pi\Delta B\xi)}{\pi\Delta B\xi}\Delta B\right|^2 \tag{6.21}$$

Ce qui peut encore s'écrire:

$$\overline{|I_F(\xi)|^2} = \left[\left(\delta(\xi) - N\,\overline{a\,L_w(0)}\right)^2 + N\,\overline{(a\,L_w(\xi))^2} - N\left(\overline{a\,L_w(\xi)}\right)^2 b_2\left(\frac{\xi}{\rho_{AC}}\right)\right] * \left|\frac{\sin(\pi\Delta B\xi)}{\pi\Delta B\xi}\Delta B\right|^2 \tag{6.22}$$

6.2.3 Discussion

L'expression (6.22) est essentielle. On notera, tout d'abord, que le produit de convolution n'a d'effet notable que sur le premier terme de la somme puisque le terme en $\left(\frac{\sin(x)}{x}\right)^2$ n'a qu'une faible extension autour de $x = 0$. Sur les transformées de Fourier des spectres expérimentaux (d'extension ΔB) il n'a même aucun effet en dehors du canal 0 (celui qui donne le valeur moyenne du spectre) puisque le pas de discrétisation $1/\Delta B$ permet d'annuler la contribution de chacune des oscillations de cette fonction: celle-ci s'annulant pour $x = n/\Delta B$. Le troisième terme de la somme, contenant le facteur de forme d'ordre deux $b_2\left(\frac{\xi}{\rho_{AC}}\right)$, est une fonction directe de la fonction de corrélation d'ordre deux. Dans la cas où la distribution d'anticroisements est purement aléatoire (distribution de Poisson) ce terme est nul, ce qui ne laisse finalement dans l'expression (6.22) qu'un terme proportionnel à la moyenne du produit de l'amplitude des anticroisements par la transformée de Fourier de la forme d'anticroisement (voir relations (6.4) et (6.5)).

Dans le cas où il existe une corrélation d'ordre deux sur la distribution des positions des anticroisements, le terme incluant le facteur de forme n'est plus nul, c'est un terme d'interférences entre les positions des anticroisements pris deux à deux. Par exemple, dans le cas d'une distribution de type GOE (valeur propres obtenues par diagonalisation d'une matrice aléatoire réelle et symétrique: voir paragraphe 1.3.3), l'expression de $b_2\left(\frac{\xi}{\rho_{AC}}\right)$ est donnée par les formules suivantes (Mehta, 1967):

$$b_2\left(\frac{\xi}{\rho}\right) = 1 - 2\left|\frac{\xi}{\rho}\right| + \left|\frac{\xi}{\rho}\right| \log\left(1 + 2\left|\frac{\xi}{\rho}\right|\right) \quad \text{si} \quad \left|\frac{\xi}{\rho}\right| \leq 1 \tag{6.23}$$

$$b_2\left(\frac{\xi}{\rho}\right) = -1 + \left|\frac{\xi}{\rho}\right| \log\left(\frac{2\left|\frac{\xi}{\rho}\right| + 1}{2\left|\frac{\xi}{\rho}\right| - 1}\right) \quad \text{si} \quad \left|\frac{\xi}{\rho}\right| \geq 1 \tag{6.24}$$

La forme analytique de la fonction $b_2\left(\frac{\xi}{\rho}\right)$ change d'allure en $\left|\frac{\xi}{\rho}\right| = 1$ mais les dérivées première et seconde de ces fonctions sont continues en ce point.

On observe que cette fonction présente un maximum pour $\xi = 0$ et, qu'elle est continûment décroissante pour les grandes valeurs de ξ (variation en ξ^{-2}), l'échelle caractéristique est donnée par la valeur de la densité d'anticroisements moyenne ρ_{AC}. Ce comportement a comme résultat de produire un «trou» (dit «trou» de corrélation) au voisinage de l'origine des transformées de Fourier des spectres d'anticroisements ($\xi = 0$).

Pour résumer, et sans entrer dans l'analyse du facteur de forme d'ordre deux, nous retiendrons que l'absence de corrélation donne un comportement gouverné par le terme $\overline{a^2 L_w^2(\xi)}$ qui présente un maximum en $\xi = 0$, alors que l'existence de corrélations dans la position des anticroisements conduit à une modulation de ce comportement qui est elle aussi maximale en $\xi = 0$ d'où résulte une atténuation de l'expression : $\overline{|I_F(\xi)|^2}$.

Après nous être attardés au calcul de la valeur moyenne du terme $|I_F(\xi)|^2$ nous allons nous intéresser à l'écart quadratique moyen $\sigma_{|I_F|^2}$. La détermination de cette quantité passe par le calcul du terme $\overline{|I_F(\xi)|^4}$ qui fait appel aux fonctions de corrélation d'ordre trois et quatre (voir le raisonnement précédent), d'où un calcul fastidieux. Pour l'éviter nous accepterons de nous placer dans l'hypothèse où les fonctions de corrélation d'ordre supérieur à un sont nulles, hypothèse, qui, comme nous le verrons plus tard, est tout à fait conforme à nos résultats expérimentaux. Ainsi par un calcul similaire à celui précédemment présenté on obtient :

$$\overline{|I_F(\xi)|^4} = \left[\left(\delta(\xi) - N\,\overline{a\,L_w(0)}\right)^4 + N\,\overline{(a\,L_w(\xi))^4} + 2N^2\left(\overline{(a\,L_w(\xi))^2}\right)^2\right] * \left|\frac{\sin(\pi\Delta B\,\xi)}{\pi\Delta B\,\xi}\Delta B\right|^4 \tag{6.25}$$

En utilisant la relation (6.22) nous en déduisons l'écart quadratique moyen :

$$\sigma_{|I_F|^2} = \sqrt{N\,\overline{(a\,L_w(\xi))^4} + \left(N\,\overline{(a\,L_w(\xi))^2}\right)^2} \tag{6.26}$$

Dans la limite où $N \to \infty$, $\sigma_{|I_F|^2} \to N\,\overline{(aL_w(\xi))^2}$, ce qui donne pour $\sigma_{|I_F|^2}$ une quantité qui est égale à la valeur moyenne de $|I_F|^2$, d'où :

$$\sigma_{|I_F|^2} = \overline{(I_F(\xi))^2} = N\,\overline{(aL_w(\xi))^2} \tag{6.27}$$

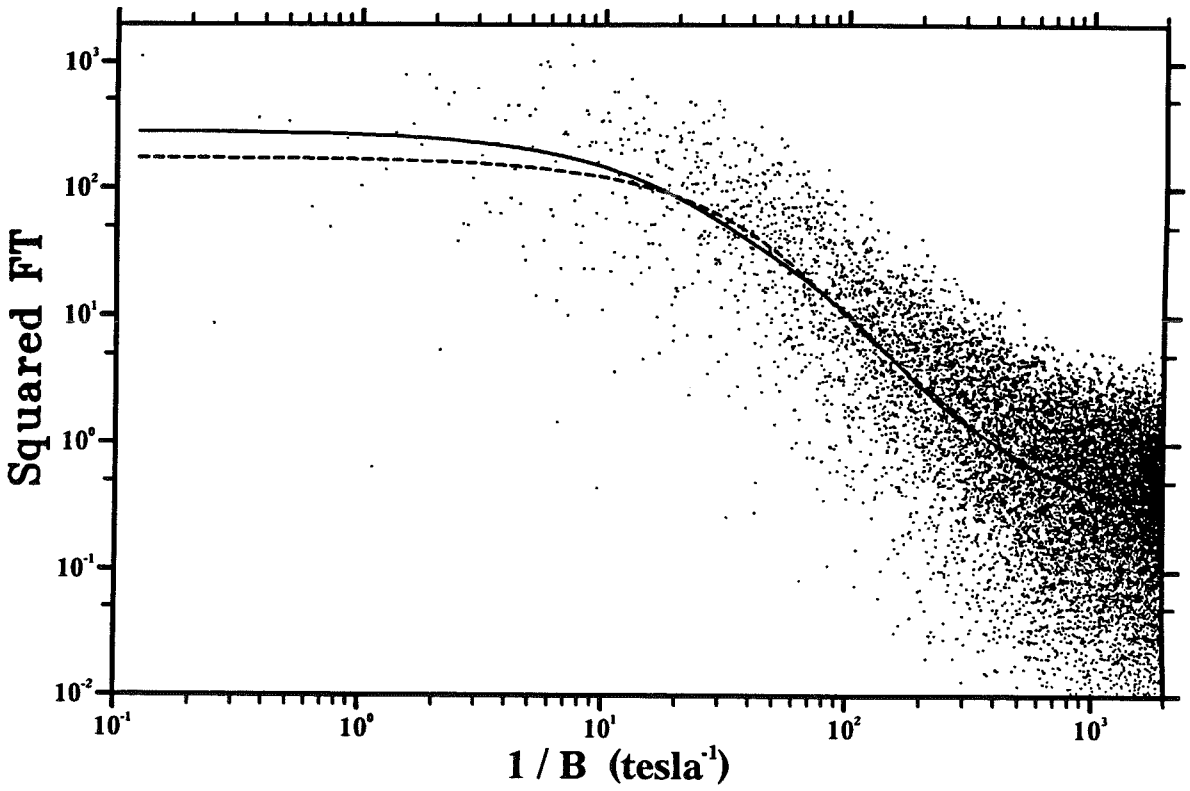
Ce résultat dépend, en fait, des fonctions de corrélation d'ordre supérieure à un lorsqu'elles ne sont pas nulles, elles introduisent des corrections en $\sqrt{N}$ (Lombardi). La conséquence pratique de la relation (6.27) est que les transformées de Fourier des spectres d'anticroisements présentent des fluctuations d'amplitude de 100% qui sont, bien sûr, indépendantes de la longueur des spectres (ΔB). Ce phénomène ne doit pas nous étonner, il est strictement analogue au phénomène bien connu de «Speckle» laser.

6.3 Analyse des spectres expérimentaux

6.3.1 Quelques exemples de transformées de Fourier

Il est aisé de calculer la transformée de Fourier de chacun des spectres expérimentaux acquis après avoir effectué les opérations de calibration et de sommation décrites au paragraphe 5.2.2. L'algorithme utilisé est basé sur une transformée de Fourier rapide (FFT) permettant de transformer des spectres dont le nombre de points doit être un produit de facteurs (jusqu'à 20) puissance de nombres premiers inférieurs à 19 (Singleton, 1968). Les quatre transformées de Fourier des spectres d'anticroisements obtenus en excitant les niveaux ne possédant pas de rotation ($K_s = N_s = I_s = 0$) de la série vibrationnelle $3^{n'}$ ($n' = 0$–3) sont présentés sur les figures 6.1 à 6.4. Sur chacune d'entre elles, le pas entre chaque point successif est défini par la longueur des spectres d'anticroisements correspondants (soit environ $0.125\,\mathrm{T}^{-1}$). Le canal origine ($\xi = 0$) est systématiquement ôté des figures car il ne contient que l'information relative à la valeur moyenne du spectre d'anticroisements (l'élimination de la composante continue évite des problèmes de débordement de capacité calcul). Compte tenu de l'allure des spectres, c'est une représentation en échelle «log-log» que nous avons adoptée.

L'extension de la transformée de Fourier des spectres est d'environ $4000\,\mathrm{T}^{-1}$ (soit 32768 points), nous avons, en fait, choisi de limiter leur représentation à $2000\,\mathrm{T}^{-1}$ car, entre 2000 et $4000\,\mathrm{T}^{-1}$, l'allure est fixée par les fluctuations sur de très courtes échelles de champ magnétique ($< 0.5\,\mathrm{mT}$) qui ne présentent pas de caractéristique particulièrement pertinente autre que du bruit de fluctuations. Les fluctuations d'amplitude des transformées de Fourier semble tout à fait conforme au résultat attendu (variation de 100%) pour des spectres de variables aléatoires (voir paragraphe 6.2). Les comportements visuels de chacune des quatre transformées de Fourier (figures 6.1 à 6.4) sont assez similaires : on remarque immédiatement : 1° l'absence de «trou» de corrélation (à l'exception peut-être du spectre de l'état 3^2 $K_s = N_s = I_s = 0$ où un léger affaiblissement se manifeste au voisinage de l'origine) ce qui conduit à l'hypothèse d'une distribution poissonienne des positions des anticroisements, 2° une évolution en loi de puissance (droite en échelle log-log) sur un plage de fréquence ξ (T^{-1}) qui varie d'une courbe à l'autre mais dont le coefficient de la pente semble relativement constant (~ -1.7).



Le spectre d'anticroisements original est celui qui est représenté sur la figure 5.7 sur lequel on a effectué une transformée de Fourier rapide (FFT) puis calculé la somme des carrés des parties imaginaire et réelle. Compte tenu du nombre de points et de l'extension du spectre en champ magnétique, la résolution de la figure (pas entre chaque point) est ici de $0.124969\,\mathrm{T}^{-1}$.

En trait continu on a représenté le résultat de l'ajustage des coefficients de 4 exponentielles décroissantes :

$$y(\xi) = \sum_{i=3}^{6} \mathcal{A}_i \, e^{-4\pi \frac{w_0}{p^i}\xi} + \mathcal{N}$$

avec : $w_0 = 0.4\,\mathrm{T}$ et $p = 3.9$.
On a obtenu : $\mathcal{A}_3 = 212\,(24)$, $\mathcal{A}_4 = 65\,(3)$, $\mathcal{A}_5 = 4.4\,(3)$, $\mathcal{A}_6 = 0.42\,(4)$ et $\mathcal{N} = 0.32\,(3)$.
Il a été ensuite déduit de ces paramètres la valeur des termes suivants ($\langle a \rangle = 0.3$) : $\rho_{AC} = 7.9\,(9)\,\mathrm{T}^{-1}$, $\langle w \rangle = 1.0\,(2)\,\mathrm{mT}$ et $\rho_{AC}.\langle w \rangle = 8.1\,(9)\,10^{-3}$.

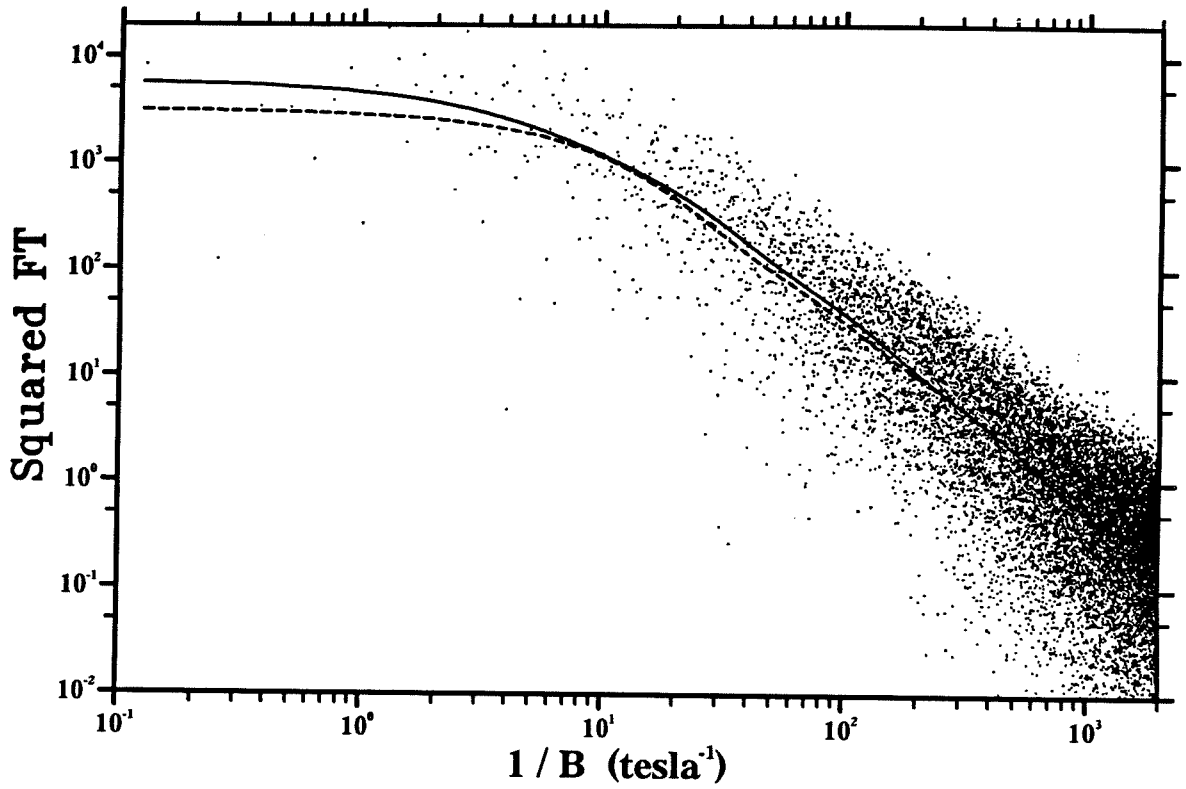
En trait discontinu on a représenté le résultat de l'ajustage des coefficients de la formule :

$$y(\xi) = \mathcal{A} \sum_{i=0}^{2} \left(\frac{1}{p^i}\right)^{\eta} e^{-4\pi \frac{w_0}{p^i}\xi} + \mathcal{N}$$

On a ainsi obtenu (avec $p = 3.9$) : $\eta = 1.79\,(13)$, $w_0 = 3.1\,(7)\,\mathrm{mT}$, $\mathcal{A} = 156\,(49)$, $\mathcal{N} = 0.36\,(2)$.
On a ensuite déduit de ces paramètres la valeur des termes suivants ($\langle a \rangle = 0.3$) : $\rho_{AC} = 6.3\,(1.0)\,\mathrm{T}^{-1}$, $\langle w \rangle = 1.2\,(4)\,\mathrm{mT}$ et $\rho_{AC}.\langle w \rangle = 7.4\,(1.1)\,10^{-3}$.

Les incertitudes figurant entre parenthèses (exprimées avec l'unité du dernier digit) sont normalement égales à 3 fois l'erreur standard.

FIG. 6.1 - TRANSFORMÉE DE FOURIER DU SPECTRE D'ANTICROISEMENTS DE L'ÉTAT ROTATIONNEL 0^0, $K_s = N_s = I_s = 0$



Le spectre d'anticroisements original est celui qui est représenté sur la figure 5.8 sur lequel on a effectué une transformée de Fourier rapide (FFT) puis calculé la somme des carrés des parties imaginaire et réelle. Compte tenu du nombre de points et de l'extension du spectre en champ magnétique, la résolution de la figure (pas entre chaque point) est ici de $0.124983\,\mathrm{T}^{-1}$.

En trait continu on a représenté le résultat de l'ajustage des coefficients de 5 exponentielles décroissantes :

$$y(\xi) = \sum_{i=2}^{6} \mathcal{A}_i \, e^{-4\pi \frac{w_0}{p^i}\xi} + \mathcal{N}$$

avec : $w_0 = 0.4\,\mathrm{T}$ et $p = 3.9$.
On a obtenu : $\mathcal{A}_2 = 3470\,(1750)$, $\mathcal{A}_3 = 1970\,(250)$, $\mathcal{A}_4 = 228\,(14)$, $\mathcal{A}_5 = 22\,(11)$, $\mathcal{A}_6 = 1.2\,(4)$ et $\mathcal{N} = 0.16\,(2)$.
On a ensuite déduit de ces paramètres la valeur des termes suivants ($\langle a \rangle = 0.32$) : $\rho_{AC} = 26\,(3)\,\mathrm{T}^{-1}$, $\langle w \rangle = 1.9\,(8)\,\mathrm{mT}$ et $\rho_{AC}.\langle w \rangle = 49\,(17)\,10^{-3}$.

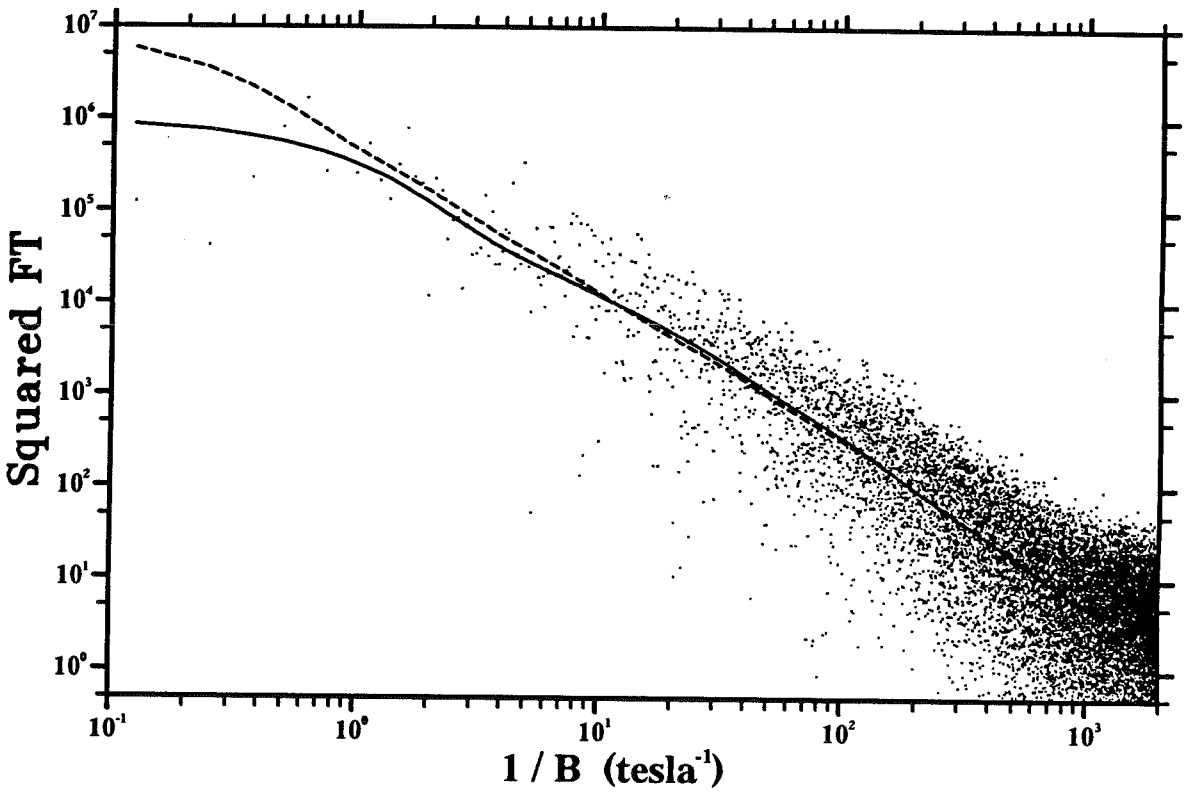
En trait discontinu on a représenté le résultat de l'ajustage des coefficients de la formule :

$$y(\xi) = \mathcal{A} \sum_{i=0}^{3} \left(\frac{1}{p^i}\right)^{\eta} e^{-4\pi \frac{w_0}{p^i}\xi} + \mathcal{N}$$

On a ainsi obtenu (avec $p = 3.9$) : $\eta = 1.64\,(3)$, $w_0 = 9.2\,(9)\,\mathrm{mT}$, $\mathcal{A} = 2.80\,(5)\,10^3$, $\mathcal{N} = 0.12\,(2)$.
On a ensuite déduit de ces paramètres la valeur des termes suivants ($\langle a \rangle = 0.32$) : $\rho_{AC} = 26\,(3)\,\mathrm{T}^{-1}$, $\langle w \rangle = 1.5\,(5)\,\mathrm{mT}$ et $\rho_{AC}.\langle w \rangle = 40\,(12)\,10^{-3}$.

Les incertitudes figurant entre parenthèses (exprimées avec l'unité du dernier digit) sont normalement égales à 3 fois l'erreur standard.

FIG. 6.2 - TRANSFORMÉE DE FOURIER DU SPECTRE D'ANTICROISEMENTS DE L'ÉTAT ROTATIONNEL 3^1, $K_s = N_s = I_s = 0$



Le spectre d'anticroisements original est celui qui est représenté sur la figure 5.9 sur lequel on a effectué une transformée de Fourier rapide (FFT) puis calculé la somme des carrés des parties imaginaire et réelle. Compte tenu du nombre de points et de l'extension du spectre en champ magnétique, la résolution de la figure (pas entre chaque point) est ici de $0.123368\,\mathrm{T}^{-1}$.

En trait continu on a représenté le résultat de l'ajustage des coefficients de 6 exponentielles décroissantes :

$$y(\xi) = \sum_{i=1}^{6} \mathcal{A}_i \, e^{-4\pi \frac{w_0}{p^i}\xi} + \mathcal{N}$$

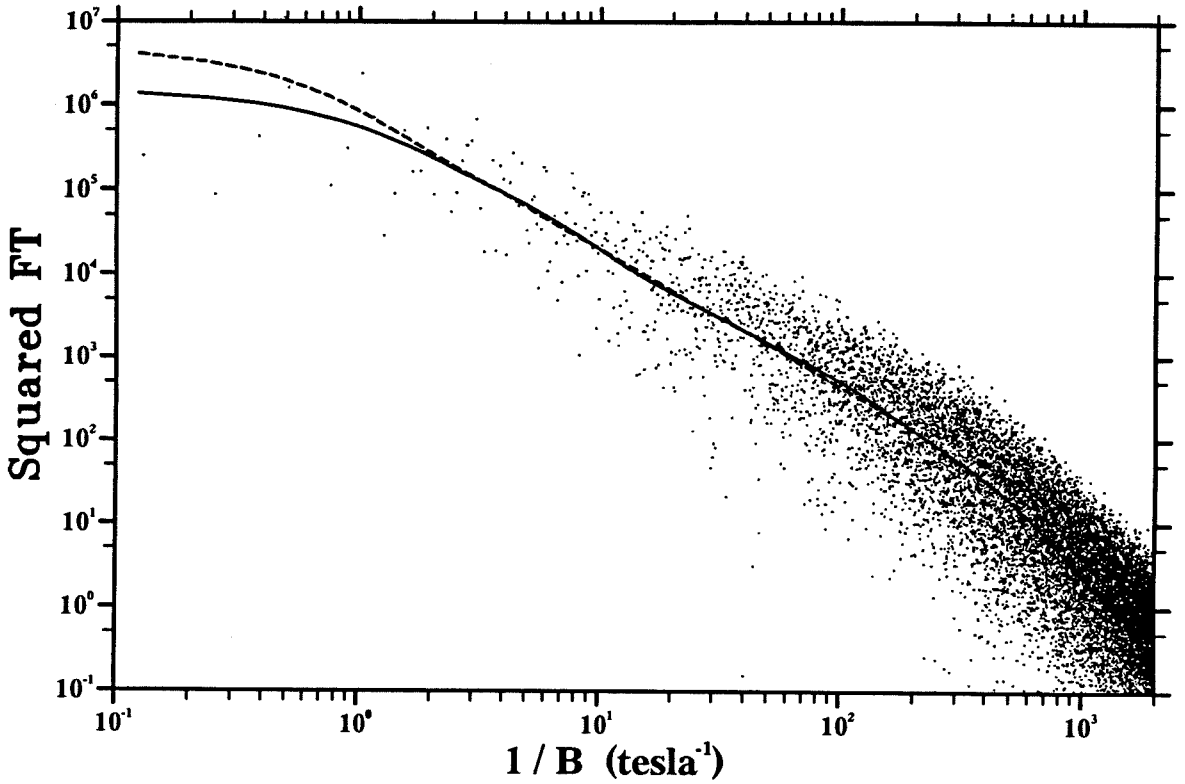
avec : $w_0 = 0.4\,\mathrm{T}$ et $p = 3.9$.
On a obtenu : $\mathcal{A}_1 = 9.0\,(1.5)\,10^5$, $\mathcal{A}_2 = 7.0\,(2.1)\,10^4$, $\mathcal{A}_3 = 1.7\,(2)\,10^3$, $\mathcal{A}_4 = 2.0\,(1)\,10^3$, $\mathcal{A}_5 = 186\,(18)$, $\mathcal{A}_6 = 7.2\,(6)$ et $\mathcal{N} = 3.2\,(3)$.
On a ensuite déduit de ces paramètres la valeur des termes suivants ($\langle a \rangle = 0.5$) : $\rho_{AC} = 15\,(2)\,\mathrm{T}^{-1}$, $\langle w \rangle = 5.7\,(2.5)\,\mathrm{mT}$ et $\rho_{AC}.\langle w \rangle = 84\,(26)\,10^{-3}$.
En trait discontinu on a représenté le résultat de l'ajustage des coefficients de la formule :

$$y(\xi) = \mathcal{A} \sum_{i=0}^{5} \left(\frac{1}{p^i}\right)^{\eta} e^{-4\pi \frac{w_0}{p^i}\xi} + \mathcal{N}$$

On a ainsi obtenu (avec $p = 3.9$) : $\eta = 1.58\,(5)$, $w_0 = 0.39\,(29)\,\mathrm{T}$, $\mathcal{A} = 9\,(4)\,10^6$, $\mathcal{N} = 3.9\,(2)$.
On a ensuite déduit de ces paramètres la valeur des termes suivants ($\langle a \rangle = 0.5$) : $\rho_{AC} = 13\,(2)\,\mathrm{T}^{-1}$, $\langle w \rangle = 17\,(6)\,\mathrm{mT}$ et $\rho_{AC}.\langle w \rangle = 0.22\,(4)$.

Les incertitudes figurant entre parenthèses (exprimées avec l'unité du dernier digit) sont normalement égales à 3 fois l'erreur standard.

FIG. 6.3 - TRANSFORMÉE DE FOURIER DU SPECTRE D'ANTICROISEMENTS DE L'ÉTAT ROTATIONNEL 3^2, $K_s = N_s = I_s = 0$



Le spectre d'anticroisements original est celui qui est représenté sur la figure 5.10 sur lequel on a effectué une transformée de Fourier rapide (FFT) puis calculé la somme des carrés des parties imaginaire et réelle. Compte tenu du nombre de points et de l'extension du spectre en champ magnétique, la résolution de la figure (pas entre chaque point) est ici de $0.128066\,\mathrm{T}^{-1}$.

En trait continu on a représenté le résultat de l'ajustage des coefficients de 6 exponentielles décroissantes :

$$y(\xi) = \sum_{i=1}^{6} \mathcal{A}_i \, e^{-4\pi \frac{w_0}{p^i}\xi} + \mathcal{N}$$

avec : $w_0 = 0.4\,\mathrm{T}$ et $p = 3.9$.
On a obtenu : $\mathcal{A}_1 = 1.3\,(7)\,10^6$, $\mathcal{A}_2 = 2.7\,(5)\,10^5$, $\mathcal{A}_3 = 2.0\,(3)\,10^4$, $\mathcal{A}_4 = 3.1\,(5)\,10^3$, $\mathcal{A}_5 = 303\,(17)$, $\mathcal{A}_6 = 6.6\,(7)$ et $\mathcal{N} = 0.1\,(6)$.
Il a ensuite été déduit de ces paramètres la valeur des termes suivants ($\langle a \rangle = 0.5$) : $\rho_{AC} = 19\,(3)\,\mathrm{T}^{-1}$, $\langle w \rangle = 7\,(4)\,\mathrm{mT}$ et $\rho_{AC}.\langle w \rangle = 0.13\,(8)$.
En trait discontinu on a représenté le résultat de l'ajustage des coefficients de la formule :

$$y(\xi) = \mathcal{A} \sum_{i=0}^{5} \left(\frac{1}{p^i}\right)^{\eta} e^{-4\pi \frac{w_0}{p^i}\xi} + \mathcal{N}$$

On a ainsi obtenu (avec $p = 3.5$) : $\eta = 1.63\,(11)$, $w_0 = 0.17\,(10)\,\mathrm{T}$, $\mathcal{A} = 4.6\,(1.4)\,10^6$, $\mathcal{N} = 0.51\,(14)$.
On a ensuite déduit de ces paramètres la valeur des termes suivants ($\langle a \rangle = 0.5$) : $\rho_{AC} = 18\,(2)\,\mathrm{T}^{-1}$, $\langle w \rangle = 12\,(5)\,\mathrm{mT}$ et $\rho_{AC}.\langle w \rangle = 0.22\,(10)$.
Les incertitudes figurant entre parenthèses (exprimées avec l'unité du dernier digit) sont normalement égales à 3 fois l'erreur standard.

FIG. 6.4 - TRANSFORMÉE DE FOURIER DU SPECTRE D'ANTICROISEMENTS DE L'ÉTAT ROTATIONNEL 3^3, $K_s = N_s = I_s = 0$

Nous présentons sur la figure 6.5 la transformée de Fourier du spectre d'anticroisements (partiel) de l'état 3^2 $K_s = 0$, $N_s = I_s = 1$ (excitation d'une transition P_2). Ce spectre d'anticroisements est, en fait, constitué de deux domaines distincts de champ magnétique qui ont fait chacun l'objet d'une dizaine d'enregistrements accumulés. Cet état rotationnel possède une structure hyperfine qui engendre la modulation observée ; l'allure, hors modulation, est approximativement identique à celle observée sur les figures 6.1 à 6.4.

Les transformées de Fourier ont été calculées pour chacun des spectres d'anticroisements obtenus, soit un total de 17. L'allure globale en est toujours le même. C'est à l'analyse de ces spectres que nous allons nous attacher au cours des paragraphes à venir.

6.3.2 Densité de probabilité des demi-largeurs des anticroisements

6.3.2.1 Analyse qualitative

On observe sur les différentes figures que la plage de fréquence ξ[1] sur laquelle la quantité $\overline{|I_F(\xi)|^2}$ varie comme une loi de puissance $\left(\overline{|I_F(\xi)|^2} \propto \xi^{-\eta}\right)$ évolue d'un spectre à l'autre. Il est facile d'interpréter qualitativement ce comportement. En effet, si nous considérons l'expression (6.22) réduite à un seul terme :

$$\overline{|I_F(\xi)|^2} \propto \overline{|a\, L_w(\xi)|^2} \tag{6.28}$$

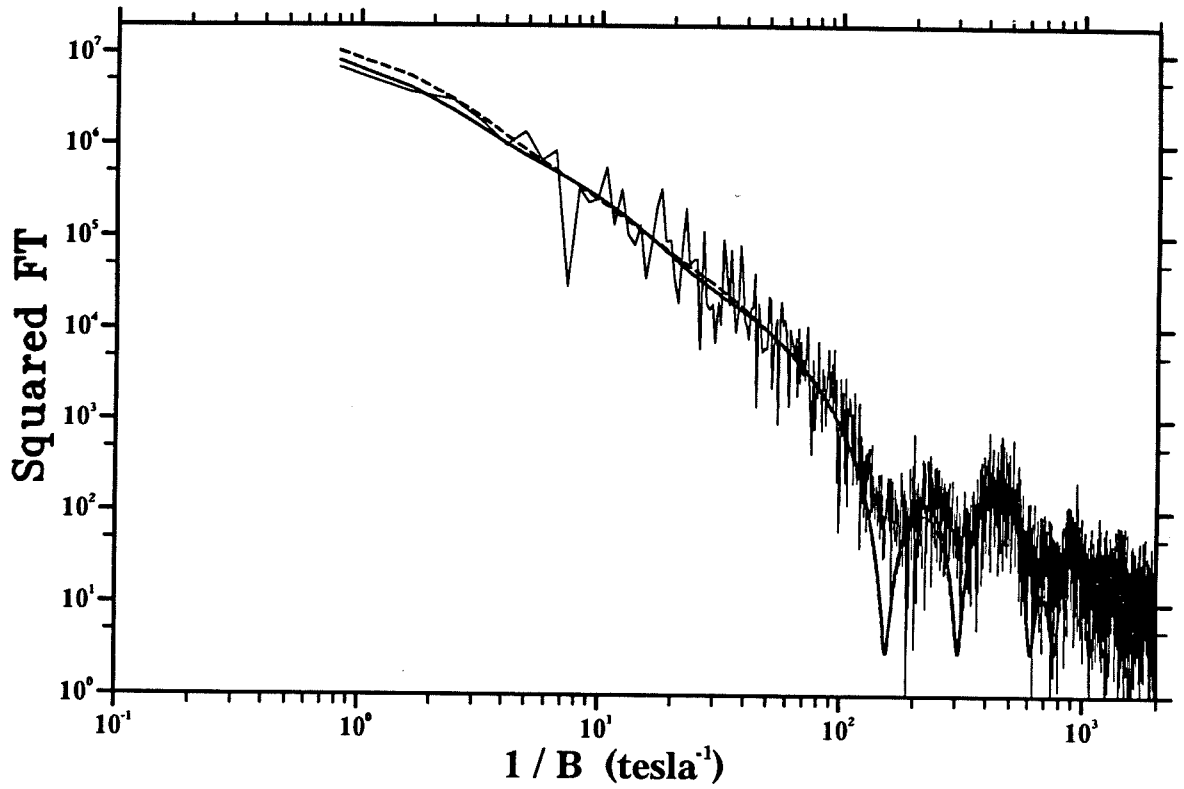
et que nous introduisons dans celle-ci l'expression du terme $L_w(\xi)$ donnée par la relation (6.5) alors nous obtenons :

$$\overline{|I_F(\xi)|^2} = \pi^2 \iint a^2\, w^2\, p_{aw}(a,w)\, e^{-4\pi w|\xi|}\, da\, dw \tag{6.29}$$

Expression dans laquelle figure une somme d'exponentielles décroissantes pondérées, par une loi de probabilité $p_{aw}(a,w)$, et, par la demi-largeur de ces mêmes exponentielles : w.

Le spectre d'anticroisements de l'état rovibrationnel 0^0 $K_s = N_s = I_s = 0$ ne possède pas d'anticroisement large, la contribution de chacun des anticroisements ne pourra donc se manifester que par l'intermédiaire des petites valeurs de w, c'est à dire dans la partie haute des fréquences ξ de la transformée de Fourier (figure 6.1). Par contre, le spectre d'anticroisements de l'état vibrationnel 3^3 $K_s = N_s = I_s = 0$ possède des anticroisements larges, en plus des anticroisements étroits, qui viennent contribuer dans le domaine des basses fréquences ξ (figure 6.4). Les figures 6.2 et 6.3 présentent, elles, des situations intermédiaires à celles qui viennent d'être

[1] Nous emploierons le terme fréquence ξ pour nous référer à la grandeur ξ (unité T^{-1}) qui caractérise l'espace conjugué du champ magnétique B (il aurait d'ailleurs été préférable d'employer le terme induction magnétique) alors que si on assimile le champ magnétique à une énergie ($E = g\,\mu_B\,B$, d'où : $1\,T \sim 0.935\,cm^{-1}$) il aurait été plus logique de parler de temps.



L'un des spectres d'anticroisements original est représenté sur la figure 6.7. Compte tenu du nombre de points et de l'extension du spectre en champ magnétique, la résolution de la figure (pas entre chaque point) est ici de $0.810667\,\mathrm{T}^{-1}$.

En trait continu on a représenté le résultat de l'ajustage des coefficients de 5 exponentielles décroissantes :

$$y(\xi) = \sum_{i=1}^{5} \mathcal{A}_i\, e^{-4\pi \frac{w_0}{p^i}\xi} \cdot [1 + 2\cos(2\pi\,\delta_B\,\xi)]^2 + \mathcal{N}$$

avec : $w_0 = 0.4\,\mathrm{T}$ et $p = 3.9$.
On a obtenu : $\mathcal{A}_1 = 1.7\,(9)\,10^6$, $\mathcal{A}_2 = 1.7\,(5)\,10^5$, $\mathcal{A}_3 = 7.3\,(1.2)\,10^3$, $\mathcal{A}_4 = 610\,(35)\,10^3$, $\mathcal{A}_5 = 19\,(2)$, $\delta_B = 2.17\,(5)\,\mathrm{mT}$ et $\mathcal{N} = 2.9\,(5)$.
On a ensuite déduit de ces paramètres la valeur des termes suivants ($\langle a\rangle = 0.5$) : $\rho_{AC} = 96\ (10)\,\mathrm{T}^{-1}$, $\langle w\rangle = 8\,(5)\,\mathrm{mT}$ et $\rho_{AC}.\langle w\rangle = 0.79\,(35)$.
En trait discontinu on a représenté le résultat de l'ajustage des coefficients de la formule :

$$y(\xi) = \mathcal{A}\sum_{i=0}^{5}\left(\frac{1}{p^i}\right)^{\eta} e^{-4\pi \frac{w_0}{p^i}\xi} \cdot [1 + 2\cos(2\pi\,\delta_B\,\xi)]^2 + \mathcal{N}$$

On a ainsi obtenu (avec $p = 3.5$) : $\eta = 1.82\ (8)$, $w_0 = 73\ (9)$ mT, $\mathcal{A} = 2.0\ (1.2)\ 10^6$, $\delta_B = 2.17\ (5)$ mT, $\mathcal{N} = 2.9\ (2)$.
Il a ensuite été déduit de ces paramètres la valeur des termes suivants ($\langle a\rangle = 0.5$) : $\rho_{AC} = 96\,(12)\,\mathrm{T}^{-1}$, $\langle w\rangle = 10\,(5)\,\mathrm{mT}$ et $\rho_{AC}.\langle w\rangle = 0.96\,(22)$.
Les incertitudes figurant entre parenthèses (exprimées avec l'unité du dernier digit) sont normalement égales à 3 fois l'erreur standard.

FIG. 6.5 - SOMME DES TRANSFORMÉES DE FOURIER DU SPECTRE D'ANTICROISEMENTS (1.25–2.5 T ET 5.5–6.25 T) DE L'ÉTAT ROTATIONNEL 3^2, $K_s = 0$, $N_s = I_s = 1$

décrites. Ces remarques conduisent naturellement à vouloir extraire, des comportements observés, la loi de densité de probabilité des demi-largeurs et des amplitudes $p_{aw}(a,w)$ générant la loi de variation des transformées de Fourier en forme de loi de puissance, en en limitant, bien entendu, le domaine d'application entre w_{min} et w_{max}.

6.3.2.2 Analyse quantitative

Le problème est celui de la recherche de la densité de probabilité $p_{aw}(a,w)$ qui satisfasse la relation :

$$\iint a^2\, w^2\, p_{aw}(a,w)\; e^{-4\pi w|\xi|}\; dw\, da = \xi^{-\eta} \tag{6.30}$$

Pour simplifier le raisonnement nous admettrons que l'amplitude des anticroisements est indépendante de leur largeur ($p_{aw}(a,w) = p_a(a) \cdot p_w(w)$) ce qui permet d'intégrer séparément la partie de la relation (6.30) qui dépend des amplitudes et qui donne alors une simple constante multiplicative $\bar{a}$ ($\bar{a} = \int a\, p_a(a)\, da$) il reste alors à résoudre l'équation intégrale en $p_w(w)$:

$$\int_{w_{min}}^{w_{max}} w^2\, p_w(w)\; e^{-4\pi w\xi}\; dw \propto \xi^{-\eta} \tag{6.31}$$

Or, il se trouve que pour $w_{min} = 0$ et $w_{max} \to \infty$ cette intégrale possède la forme désirée (variation en loi de puissance) si (et seulement si) $p_w(w)$ est aussi une loi de puissance : $p_w(w) \propto w^{\zeta}$ (Korn and Korn, 1968). D'où, l'expression :

$$\int_0^{\infty} w^{\beta}\, e^{-4\pi w\xi}\; dw = \frac{\Gamma(\beta+1)}{(4\pi\xi)^{\beta+1}} \tag{6.32}$$

où $\Gamma(\beta+1)$ est la fonction gamma standard.

Ceci permet de déterminer la valeur de ζ :

$$\zeta = \eta - 3 \tag{6.33}$$

Nous conclurons donc de cette étude que la densité de probabilité $p_w(w)$ est une loi de puissance dont on détermine le coefficient puissance à partir de la variation linéaire de $\overline{|I_F(\xi)|^2}$ en échelle log-log. Cependant, cette loi diverge à l'origine, ce qui rend impossible sa normalisation si l'on ne restreint pas son domaine d'application (w_{min}, w_{max}). Il est aisé de justifier physiquement ces limites, w_{min} doit, en effet, correspondre à la plus petite demi-largeur présente dans les spectres d'anticroisements due à la largeur naturelle des états (voir paragraphe 3.1.4.1) ou plutôt, à la largeur inhomogène de champ magnétique $\sim 0.3\,\mathrm{mT}$ (voir paragraphe 5.2.4). Pour ce qui est de la demi-largeur maximale, il est évident que celle-ci ne peut expérimentalement excéder la longueur d'un enregistrement ; cependant, la valeur de w_{max} semble être une caractéristique de l'état rovibrationnel excité puisque pour l'état 0^0 $K_s = N_s = I_s = 0$ l'anticroisement le plus large est de 4.1 mT alors que pour l'état 3^3 $K_s = N_s = I_s = 0$ elle

est plutôt de l'ordre de 0.5 T. Cependant, en introduisant des bornes d'intégration finies nous avons rendu impossible l'intégration analytique du terme de la formule (6.32), nous pourrions alors introduire la fonction gamma tronquée (ou incomplète), mais, comme elle n'est calculable que numériquement, cela n'a que peu d'intérêt. Ainsi, une petite difficulté apparaît quant à la détermination analytique de la constante de normalisation permettent de satisfaire l'égalité :

$$\int_{w_{min}}^{w_{max}} p_w(w)\, dw = 1 \tag{6.34}$$

la loi de probabilité $p_w(w)$ est supposée nulle partout ailleurs.

Dans le cas où il existerait une dépendance de la densité de probabilité d'amplitude avec la densité de probabilité des demi-largeurs, ce ne serait plus la densité de probabilité des demi-largeurs qui serait de la forme $w^{3-\eta}$ mais, d'après la relation (6.30), le terme $a^2\, p_{aw}(a, w)$. De nouvelles conditions de normalisations y seraient alors associées.

6.3.3 Détermination des caractéristiques des spectres d'anticroisements

6.3.3.1 Simulation

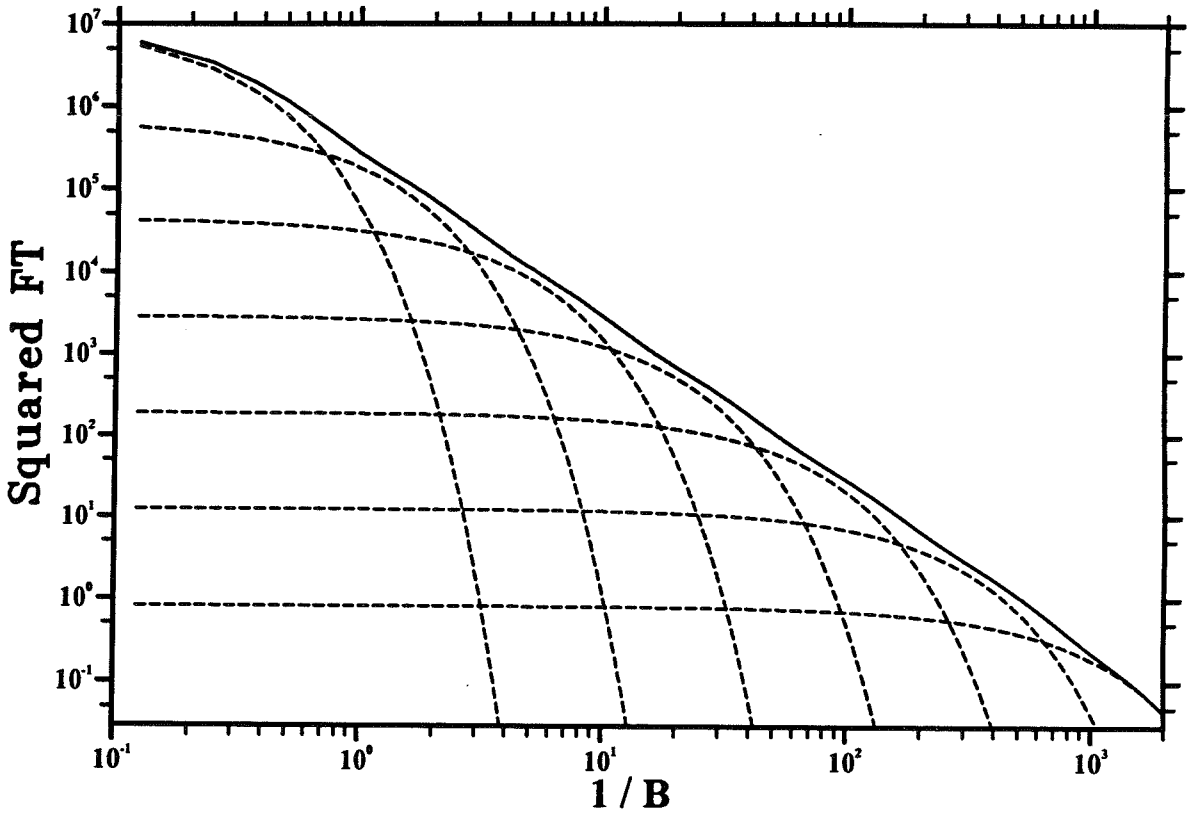
Nous avons observé sur les transformées de Fourier (ou plutôt leur module carré) des spectres d'anticroisements expérimentaux une évolution en forme de loi de puissance dans un domaine limité de fréquence ξ. Hélas, la prise en compte complète de l'allure des transformées de Fourier des spectres d'anticroisements n'est pas simple à introduire dans un modèle à partir d'une loi de puissance, en particulier la prise en considération du plateau horizontal pour les faibles valeurs de ξ. Pour remédier à cette difficulté, nous avons préféré opérer à partir d'une somme discrète de fonctions exponentielles décroissantes dont les coefficients d'amplitude suivent une évolution en loi de puissance sur un domaine restreint de fréquences ξ : le plateau initial est simplement pris en compte en fixant à une valeur nulle les coefficients d'amplitude des exponentielles dans la partie des faibles fréquences ξ. Cette méthode n'est, ni plus ni moins, qu'une façon de discrétiser la formule (6.32). Pour se convaincre du bien fondé du raisonnement une simulation numérique a été effectuée puis reproduite sur la figure 6.6, celle-ci repose sur la formule suivante :

$$\mathcal{A} \sum_{i=0}^{n} \left(\frac{1}{p^i}\right)^{\eta} e^{-4\pi \frac{w_0}{p^i} \xi} \tag{6.35}$$

avec : $\mathcal{A} = 10^7$, $p = 3.9$, $w_0 = 0.4$, $\eta = 2$ et $n = 6$.

Nous pouvons considérer que le terme w_0 représente la plus grande valeur des demi-largeurs ($i = 0$) qui sera présente dans la simulation (correspond au terme w_{max} défini précédemment) et p le paramètre de progression de ces demi-largeurs.

On remarque que le paramètre w, demi-largeurs des anticroisements, utilisé précédemment est ici remplacé par $\frac{w_0}{p^i}$ qui apporte une progression géométrique des demi-largeurs beaucoup



En trait discontinu on a représenté les 7 fonctions exponentielles décroissantes constitutives de l'expression :

$$\mathcal{A}\sum_{i=0}^{6}\left(\frac{1}{p^i}\right)^2 e^{-4\pi\frac{w_0}{p^i}\xi}$$

Ici : $\mathcal{A} = 10^7$, $w_0 = 0.4$ et $p = 3.9$.
En trait continu on a représenté la fonction somme résultante, elle reproduit assez précisément la loi de puissance $\xi^{-\eta}$ (ici $\eta = 2$ car $w = \frac{w_0}{p^i}$).

FIG. 6.6 - SIMULATION DE LA TRANSFORMÉE DE FOURIER DE SPECTRES D'ANTICROISEMENTS DE NIVEAUX PAR UNE SOMME D'EXPONENTIELLES DÉCROISSANCES

mieux adaptée à notre cas particulier qui possède une grande dynamique nécessitant l'usage d'une échelle log-log. Ce changement de variables permet aussi une correspondance directe entre le coefficient de la loi de puissance ($\xi^{-\eta}$) et le facteur puissance pondérant les exponentielles décroissantes (loi en $\left(\frac{1}{p^i}\right)^\eta$) puisque :

$$\int_0^\infty \left(\frac{1}{p^u}\right)^\eta e^{-4\pi\frac{w_0}{p^u}\xi}\, du \propto \frac{1}{(4\pi\xi)^\eta} \tag{6.36}$$

Sur la figure 6.6 on observe que la sommation (trait continu) des termes exponentielles décroissantes (courbes en trait discontinu) produit bien la variation désirée (droite en échelle log-log) et que la longueur du plateau horizontal est directement contrôlée par la quantité $\frac{p}{w_0}$.

6.3.3.2 Ajustage de paramètres

Puisque nous avons réussi à simuler de façon assez réaliste le comportement des transformées de Fourier des spectres d'anticroisements nous allons nous servir d'une expression telle que la formule (6.35) pour minimiser l'écart quadratique moyen en ajustant au mieux ces différents paramètres. On doit cependant aussi tenir compte d'un bruit supplémentaire qui ne se moyenne pas à zéro et que l'on considérera comme uniforme (bruit blanc) : une constante additive $\mathcal{N}$ sera introduite à cette fin. En l'absence de structure hyperfine sur les spectres d'anticroisements nous ajusterons donc les paramètres ($\mathcal{A}$, η, w_0 et $\mathcal{N}$) de la formule suivante :

$$y(\xi) = \mathcal{A}\sum_{i=0}^{n}\left(\frac{1}{p^i}\right)^\eta e^{-4\pi\frac{w_0}{p^i}\xi} + \mathcal{N} \tag{6.37}$$

Le nombre d'exponentielles décroissances intervenant dans la sommation ($(n+1)$ termes) dépend, de fait, des quantités w_0 et p, c'est pourquoi nous nous arrangerons pour avoir un nombre adapté de termes permettant de couvrir toute la plage de fréquences ξ et elle seulement (0 à $4000\,\mathrm{T}^{-1}$) soit $\sim$ 32000 points.

Nous pourrons aussi choisir de ne pas ajuster le paramètre η directement mais d'ajuster chacun des coefficients des exponentielles décroissantes de façon autonome en ayant, au préalable, fixé le paramètre p (et donc aussi le paramètre n pour couvrir toute la plage de fréquence ξ), soit :

$$y'(\xi) = \sum_{i=0}^{n}\mathcal{A}_i\, e^{-4\pi\frac{w_0}{p^i}\xi} + \mathcal{N} \tag{6.38}$$

Cette seconde modélisation converge plutôt plus rapidement surtout parce qu'il est plus facile de contrôler les paramètres $\mathcal{A}_i$ que l'on peut libérer petit à petit.

En comparant les résultats des ajustages obtenus par les deux méthodes proposées, nous aurons une bonne idée de la qualité de l'accord entre le modèle théorique supposant une densité de probabilité des demi-largeurs en loi de puissance, et ce que sont effectivement les résultats expérimentaux.

Dans le cas où les spectres d'anticroisements sont obtenus à partir d'états rovibrationnels possédant une valeur du nombre quantique nucléaire I égale à un, on s'attend à observer la structure hyperfine des états triplets ($\Delta I = 0$). Si celle-ci est indépendante du champ magnétique elle donne naissance à un motif caractéristique sur les transformées de Fourier comme cela est le cas sur la figure 6.5. Si nous nous reportons à la figure 6.7 (spectre d'anticroisements original duquel est issu la figure 6.5) nous pouvons observer directement cette structure hyperfine. Une vue détaillée de ce spectre (ou bien d'un autre obtenu sur un état $I = 1$) montre que systématiquement tout anticroisement est, en fait, composé d'une structure triplet typique s'ils sont assez étroits : trois anticroisements distants d'une même quantité qui est, semble-t-il, identique pour tous les anticroisements sur toute la longueur du spectre. Ce phénomène a déjà été observé sur la molécule de glyoxal (Dupré *et al.*, 1984), il a été identifié comme provenant d'un couplage de type Contact de Fermi (voir paragraphe 2.6.7.4). Si cette hypothèse est correcte nous devons choisir pour fonction caractéristique $\mathcal{L}_w(B)$ non plus la formule (6.4) mais :

$$\mathcal{L}'_w(B) = \sum_{j=-1}^{1} \mathcal{L}_w(B + j\,\delta_B) \tag{6.39}$$

Cette formule nous permet de calculer la nouvelle transformée de Fourier $L'_w(\xi)$ qui doit remplacer le terme $L_w(B)$ (voir formule (6.5)) dans les différentes expressions de $\overline{|I_F(\xi)|^2}$:

$$L'_w(\xi) = [1 + 2\cos(2\pi\,\delta_B\,\xi)] \cdot L_w(\xi) \tag{6.40}$$

Ainsi dans les cas où $I = 1$ nous cherchons à ajuster les paramètres de la formule suivante :

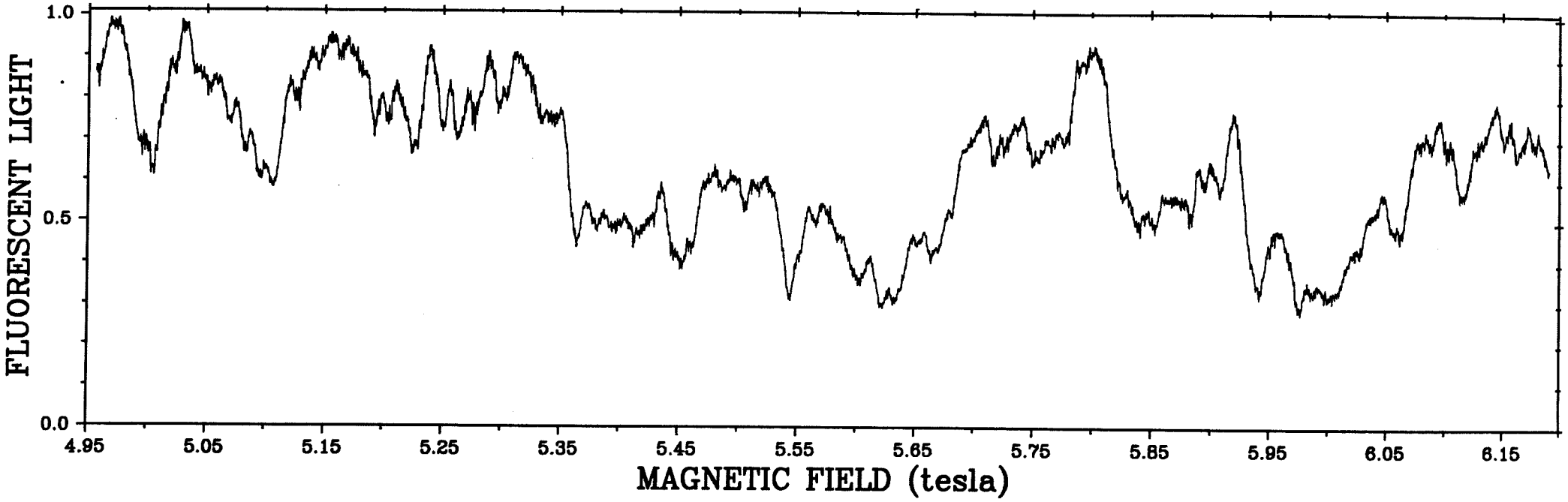
$$y(\xi) = \mathcal{A}\,[1 + 2\cos(2\pi\,\delta_B\,\xi)]^2 \sum_{i=0}^{n} \left(\frac{1}{p^i}\right)^{\eta} e^{-4\pi\frac{w_0}{p^i}\xi} + \mathcal{N} \tag{6.41}$$

ou bien encore :

$$y'(\xi) = [1 + 2\cos(2\pi\,\delta_B\,\xi)]^2 \sum_{i=0}^{n} \mathcal{A}_i\, e^{-4\pi\frac{w_0}{p^i}\xi} + \mathcal{N} \tag{6.42}$$

Ces formules se différentient principalement des formules (6.37) et (6.38) par l'introduction d'un paramètre supplémentaire à ajuster δ_B, la discussion concernant les autres paramètres restant strictement identique.

Si l'on se reporte aux figures 6.1 à 6.4 on observera que, les courbes simulées, issues des deux modèles (coefficients des exponentielles décroissances indépendants ou bien contraints par une loi de puissance) sont globalement assez voisines ; ceci nous donne donc une bonne confiance dans la convergence de l'algorithme d'ajustage des différents paramètres. Pour prendre en compte l'absence de termes basses fréquences ξ de certains spectres nous avons dû contraindre à zéro le premier coefficient $\mathcal{A}_0$ (voire le second $\mathcal{A}_1$) pour pallier aux instabilités de convergence ; ceci est la conséquence du faible nombre de points permettant la détermination de ces paramètres : les anticroisements les plus larges sont toujours en assez faible nombre.



Ici 10 enregistrements de 10000 points chacun ont été accumulés entre 4.95 et 6.2 T. Pression d'acétylène: 8.6 Pa (65 mtorr). Le spectre a subi un léger lissage (moyenne glissante sur 2 points) pour réduire le bruit sur la figure.
Energie de la transition: $43658.63\,\mathrm{cm}^{-1}$.

FIG. 6.7 - SPECTRE D'ANTICROISEMENTS DE L'ÉTAT ROVIBRATIONNEL 3^2, $K_s = 0$, $N_s = I_s = 1$

Dans la région des hautes fréquences ξ on notera le léger affaissement, dont est victime la courbe de la figure 6.4. L'explication peut être double, d'une part le dispositif d'acquisition était un peu différent de celui habituellement employé : un «Box car», qui présentait une légère constante de temps avait remplacé le digitaliseur de transitoires, ce qui a eu pour conséquence d'atténuer les anticroisements les plus étroits ; d'autre part, le très grand nombre d'anticroisements de largeur supérieure à 5 mT a tendance à provoquer un effet de saturation, et les anticroisements les plus étroits qui viennent se superposer aux autres, plus larges, sont ainsi atténués. Nous ne privilégions aucune de ces deux hypothèses.

Sur la figure 6.5 la modulation due à la structure hyperfine est assez peu marquée, comme on peut aussi le voir en se reportant au spectre d'anticroisements : ceci est le résultat du masquage de la structure hyperfine. En effet, la structure de triplet qui lui est associée ne peut se manifester que sur les anticroisements étroits ; dès que leur largeur dépasse 2 mT (et ils sont en très grand nombre) la superposition des trois composantes entraîne un masquage complet. On en conclut que la largeur moyenne des anticroisements est grande devant la structure hyperfine voisine de 2 mT.

6.3.3.3 Pondération

La détermination des paramètres des différentes fonctions est basée sur la minimisation de l'écart quadratique moyen entre un «modèle» et les données à traiter, dans ce genre d'étude il apparaît toujours un délicat problème de pondération des points expérimentaux. Il l'est d'autant plus crucial ici, que la dynamique d'amplitude est importante : nous devons, de plus, tenir compte des fluctuations d'amplitudes de 100% (voir relation (6.27)). Ceci nous amène à choisir une fonction de pondération inversement proportionnelle aux fluctuations d'amplitudes locales, on calcule donc, pour chaque point, l'écart quadratique moyen sur les quelques points (typiquement 3) voisinant le point concerné participant à l'ajustage.

On trouvera sur les figures 6.1 à 6.5 le tracé des courbes ajustées, superposée aux points expérimentaux (ou plutôt leur transformée de Fourier). L'ajustage des différents coefficients a été effectué à partir des relation (6.37), (6.38), (6.41) ou (6.42) en prenant un facteur de pondération tel qu'il vient d'être décrit. Dans leur ensemble, les résultats obtenus peuvent être considérés comme très satisfaisants, ils permettent de valider le modèle d'une densité de probabilités des demi-largeurs en forme de loi de puissance. La structure hyperfine des états rovibrationnels pour lesquels $I = 1$ (voir par exemple figure 6.7) est, elle aussi, reproduite assez correctement malgré la présence d'un bruit assez important sur la transformée de Fourier des spectres.

6.3.3.4 Grandeurs déduites

Il est essentiel de pouvoir extraire de l'analyse par transformée de Fourier des spectres d'anticroisements un certain nombre de caractéristiques physiques, telles que, la densité d'anti-

croisements et la valeur moyenne des demi-largeurs. Le raisonnement, le plus intuitif, permettant l'extraction de ces caractéristiques, s'appuie sur la formule de sommation qui nous a permis d'ajuster les coefficients $\mathcal{A}_i$ des exponentielles décroissances (voir formule (6.38) par exemple). Celle-ci offre une façon adaptée de découper l'espace des fréquences ξ en tranches (indexées par i) : cela est équivalent à un fractionnement par domaines de l'espace des demi-largeurs des anticroisements. Chacun des domaines est centré autour de la valeur (moyenne) $w_i = \frac{w_0}{p^i}$, le coefficient $\mathcal{A}_i$ est alors proportionnel au nombre d'anticroisements n_i présent dans cette tranche de fréquences ξ en application de la formule (6.22). On en déduit pour des anticroisements normalisés (voir formule (6.6)) :

$$n_i = \left(\frac{\Delta B}{2\,\pi\, a_i\, w_i}\right)^2 \cdot \mathcal{A}_i \tag{6.43}$$

où les coefficients a_i (amplitude) sont supposés constants au moins sur la plage i. Les valeurs des amplitudes a_i peuvent, en fait, être déduits directement des spectres d'anticroisements (théoriquement $a_i = 1/2$). Les coefficients $\mathcal{A}_i$ peuvent être soient ceux déterminés directement (formule (6.38)), soient ceux recalculés à l'aide de la relation : $\mathcal{A}_i = \frac{\mathcal{A}}{p^i}$ si la formule (6.37) ou (6.42) a servi à l'ajustage. On en déduit alors immédiatement la densité d'anticroisements :

$$\rho_{AC} = \frac{\sum_i n_i}{\Delta B} \tag{6.44}$$

puis, la demi-largeur moyenne des anticroisements :

$$\langle w \rangle = \frac{\sum_i n_i w_i}{\sum_i n_i} \tag{6.45}$$

et enfin, le produit de la densité d'anticroisements par la demi-largeur moyenne :

$$\rho_{AC} . \langle w \rangle = \frac{\sum_i n_i w_i}{\Delta B} \tag{6.46}$$

Nous donnons dans le tableau 6.1 les résultats obtenus pour ces différentes quantités en fonction des différents états rovibrationnels étudiés. Les valeurs résultent de plusieurs tentatives d'ajustage des jeux de paramètres obtenus notamment en modifiant le paramètre p et le nombre (n)de classes i. On remarque, tout de même, que des incertitudes assez grandes affectent les quantités $\langle w \rangle$ et $\rho_{AC} . \langle w \rangle$, celles-ci sont liées à la difficulté de prendre en compte les caractéristiques de certains spectres, par exemple l'amplitude des anticroisements (a_i) dont on évalue une valeur moyenne pour l'ensemble du spectre $\langle a \rangle$. Nous avons, bien entendu, tenu compte de la valeur de la dégénérescence des niveaux qui dépend des nombres quantiques I et N, mais aussi du type d'excitation (voir paragraphe 5.2.1) puisque l'on suppose que chacun des anticroisements est dû à des couplages entre états fins (ou état de structure fine, ou bien sous-niveaux Zeeman), nous parlerons d'anticroisements fins.

La valeur de la quantité $\langle a \rangle$ occupe une place fondamentale dans la détermination des différentes quantités, c'est pourquoi les valeurs utilisées figurent dans le tableau 6.1. La valeur

VIB.	ETAT ROTATIONNEL			RAIE	ENERGIE[a] (cm^{-1})	d_g[b]	ζ	δ_B (mT)	$\langle a \rangle$[c]	$\rho_{AC}^{(d)}$ (T^{-1})	$\langle w \rangle$[e] (mT)	$\rho_{AC} \cdot \langle w \rangle$	$w_0^{(f)}$ (mT)	$\frac{\langle a \rangle \pi}{d_g} \rho_{AC} \cdot \langle w \rangle$[g]	INTE-GRALE[h]	$\rho_{AC}^{(i)}$ (comp.) (T^{-1})	COMMENTAIRES
	K	N	I														
0^0	0	0	0	P_1	42197.57	1	−1.31 (13)		0.3	7.6 (8)	1.05 (25)	0.0078 (8)	3.1 (7)	0.007 (1)	0.01 (1)	9.0 (5)	
		1	1	Q_1	42199.73	9	−1.29 (10)	2.07 (2)	0.5	17 (4)	1.2 (6)	0.019 (4)	7 (5)	0.003 (1)	0.01 (1)	16 (2.5)	Structure hyperfine plus ou moins résolue
		2	0	P_3	42204.04	5	−1.24 (7)		0.5	71 (18)	1.7 (8)	0.12 (6)	16 (10)	0.038 (12)	0.05 (2)	$46\binom{-6}{+11}$	S/B faible Struct. fine peu résolue
	1	1	0	R_0	42211.7	2	−1.64 (20)		0.4	22 (7)	0.96 (25)	0.021 (12)	13 (6)	0.013 (7)	0.02 (1)	25.5 (1.5)	
		2	0	Q_2	42216.0	5	−1.61 (7)		0.5	107 (20)	0.60 (23)	0.062 (32)	10 (5)	0.019 (10)	0.03 (1)	$63\binom{-5}{+9}$	S/B faible
3^1	0	0	0	P_1	43245.12	1	−1.36 (6)		0.32	25 (3)	1.9 (7)	0.049 (11)	9 (8)	0.05 (1)	0.03 (1)	38 (4)	ρ_{AC} légèrement sous-estimée
		1	1	P_2	43247.27	9	−1.39 (9)	2.05 (2)	0.5	62 (9)	1.4 (3)	0.083 (30)	10 (8)	0.014 (5)	0.03 (1)		Structure hyperfine plus ou moins résolue
		2	0	P_3	43251.58	5	−1.24 (8)		0.5	97 (18)	1.7 (7)	0.17 (8)	21 (1)	0.05 (2)	0.06 (2)		
	1	1	0	R_0	43260.2	2	−1.02 (7)		0.4	31 (12)	4.1 (1.2)	0.13 (9)	20 (6)	0.08 (5)	0.08 (2)	$62\binom{-6}{+14}$	
3^2	0	0	0	P_1	44275.28	1	−1.36 (7)		0.5	15 (10)	19 (9)	0.28 (17)	$200\binom{-50}{+100}$	0.43 (26)	0.25 (6)	$74\binom{-6}{+12}$	ρ_{AC} sous-estimée Recouvrement
		1	1	P_2	44277.43	9	−1.18 (8)	2.17 (2)	0.5	80 (25)	9 (4)	0.71 (28)	200 (150)	0.12 (5)	0.21 (5)		Facteur $\langle a \rangle$ incertain w faiblement dispersées Recouvrement import.
	1	1	0	R_0	44291.5	2	−1.06 (12)		0.45	40 (10)	5.5 (2.1)	0.21 (12)	21 (11)	0.15 (9)	0.21 (5)	69 (20)	Facteur $\langle a \rangle$ incertain Recouvrem. nombreux
3^3	0	0	0	P_1	45285.71	1	−1.38 (8)		0.5	25 (15)	15 (14)	0.38 (35)	$460\binom{-60}{+250}$	0.60 (55)	0.45 (8)	$117\binom{-15}{+30}$	Facteur $\langle a \rangle$ incertain Saturation
	1	1	0	R_0	45303.16	2	−1.34 (8)		0.5	26 (9)	8 (7)	0.28 (25)	35 (25)	0.22 (20)	0.66 (12)		Facteur $\langle a \rangle$ incertain Recouvrements import. Saturation
					45303.66	2	−1.15 (8)		0.5	35 (20)	6 (5)	0.22 (20)	77 (35)	0.17 (15)	0.49 (9)		
$2^1 3^2$	1	1	0	R_0	45678.55	2	−1.15 (8)		0.5	44 (40)	5 (4)	0.21 (20)	39 (27)	0.16 (15)	0.52 (10)		Facteur $\langle a \rangle$ incertain Saturation
3^4	1	1	0	R_0	46290.5	2	−1.42 (15)		0.5	17 (16)	4 (4)	0.07 (7)	$120\binom{-15}{+60}$	0.05 (5)	0.75 (20)		Sur-saturation

[a] Ecarts avec l'état de plus faible énergie de l'état fondamental (Watson *et al.*, 1982).
[b] Dégénérescence $d_g = (2I_s + 1) \cdot (2N_s + 1)$ sauf pour les transitions R_0 où seuls 2 sous-niveaux sont excités en polarisation $\sigma_{\pm}$.
[c] Amplitudes moyennes des anticroisements estimées directement sur les spectres d'anticroisements (supposés être des anticroisements fins).
[d] Densités d'anticroisements déduites de l'analyse par transformée de Fourier, les 3 anticroisements de structure hyperfine, s'il existent, sont comptés pour 1.
[e] Demi-largeurs moyennes des anticroisements.
[f] Limites maximales des demi-largeurs des anticroisements présents dans les spectres.
[g] Valeurs de l'intégrale totale des anticroisements déduites de l'analyse des transformées de Fourier.
[h] Valeurs de l'intégrale totale des anticroisements mesurées directement sur les spectres d'anticroisements.
[i] Densités d'anticroisements obtenues par comptage direct.

TAB. 6.1 - RÉSUMÉ DES CARACTÉRISTIQUES DÉDUITES DES TRANSFORMÉES DE FOURIER DES SPECTRES D'ANTICROISEMENTS

théorique (excluant des effets pouvant provenir de durées de vie faibles) est égale à 1/2. Les spectres des transitions P_1 des états vibrationnels 0^0 et 3^1 possèdent des anticroisements dont l'amplitude est nettement plus faible, il est dans ce cas facile d'en tenir compte dans la mesure où la résolution est suffisante : ce phénomène a déjà été évoqué au paragraphe 5.2.6.2. Lorsque les anticroisements ne sont pas résolus il est important de vérifier la conformité des amplitudes attendues à celles observées. Si les anticroisements fins sont résolus, leur amplitude est égale à $\langle a \rangle$ divisée par le facteur de dégérérescence d_g, s'il ne le sont pas (cas où les écarts de structure fine sont inférieurs à la largeur des anticroisements) la superposition qui en résulte produit un effet semblable à celui que produirait un accroissement du facteur $\langle a \rangle$. Théoriquement, ce phénomène de recouvrement d'anticroisements ne gêne pas une détermination correcte de la quantité ρ_{AC} si l'on garde la cohérence entre les facteurs $\langle a \rangle$ et d_g ; dans le tableau 6.1 ces deux facteurs concernent les anticroisements fins. Les deux autres quantités $\langle w \rangle$ et $\rho_{AC} \cdot \langle w \rangle$ sont elles, par contre, affectées par les effets de recouvrements.

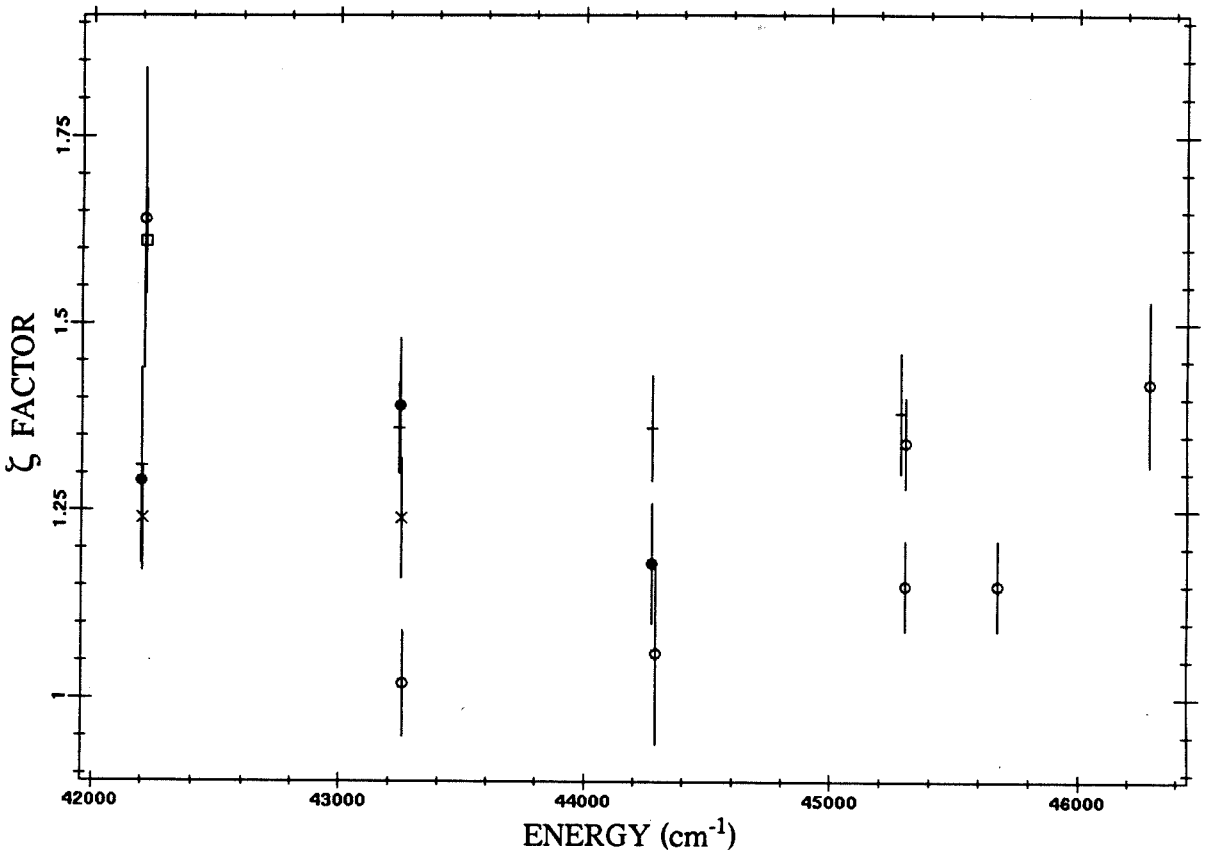
6.3.3.5 Discussion

Parvenu à ce stade de l'analyse il devient nécessaire de discuter les résultats obtenus. Nous reportons à un peu plus tard la discussion portant sur les densités d'états vibrationnels et les couplages moyens déduits.

Facteur puissance ζ

Nous remarquons, tout d'abord, que l'ensemble des spectres d'anticroisements obtenus possèdent une densité de probabilité en forme de loi de puissance faisant apparaître une certaine homogénéité dans la distribution des largeurs des anticroisements (donc dans les couplages). Il n'émerge pas, ici, de possibilité de distinguer les anticroisements de 1^{er} ordre de ceux de 2^{nd} ordre comme cela a été évoqué au paragraphe 5.6.3.

Chacun des spectres d'anticroisements se caractérise par une valeur du facteur de la loi de puissance ζ et par une quantité qui peut être considérée comme une sorte de borne supérieure des demi-largeurs (w_0). L'ensemble des résultats portant sur les facteurs puissance est présenté sur la figure 6.8. On observe que la valeur moyenne de ζ se situe aux alentours de -1.30 $(\sigma_\zeta = 0.16)$ la valeur de ζ évoluant entre -1 et -1.65. On remarque aussi que les facteurs puissance des transitions P_1 $(K_s = N_s = I_s = 0)$ sont quasi identiques (~ -1.35) et qu'il sont assez différents de ceux des transitions P_2 ou Q_1 $(K_s = 0,\ N_s = I_s = 1)$ bien que les valeurs obtenues pour ces dernières transitions soient un peu plus dispersées. Dans l'ensemble, les facteurs puissance des états rotationnels $K_s = 0$ sont assez homogènes $(\sigma_\zeta = 0.08)$. Pour ce qui concerne les états rotationnels $K_s = 1$ $(N_s = 1,\ I_s = 0)$ le comportement est beaucoup moins homogène puisque la valeur de ζ passe de ~ -1.6 pour l'état vibrationnel 0^0 à ~ -1 pour l'état vibrationnel 3^1 avant de croître légèrement pour les autres états de plus haute énergie.



En abcisse figurent les énergies de l'état excité (référencées par rapport à l'état de plus basse énergie de l'état électronique fondamental).
Les symboles «+» représentent les facteurs puissance des transitions P_1 ($K_s = N_s = I_s = 0$).
Les symboles «•» représentent les facteurs puissance des transitions P_2 ou Q_1 ($K_s = 0$, $N_s = 1$, $I_s = 1$).
Les symboles «o» représentent les facteurs puissance des transitions R_0 ($K_s = N_s = 1$, $I_s = 0$).
Les symboles «×» représentent les facteurs puissance des transitions P_3 ($K_s = 0$, $N_s = 3$, $I_s = 0$).
Les symboles «□» représentent les facteurs puissance des transitions Q_2 ($K_s = N_s = 1$, $I_s = 0$).

FIG. 6.8 - FACTEURS PUISSANCE ζ (VALEUR ABSOLUE) DÉTERMINÉS POUR LES 17 TRANSFORMÉES DE FOURIER DES SPECTRES D'ANTICROISEMENTS

Produit de la densité d'anticroisements par leur demi-largeur moyenne $\rho_{AC} \cdot \langle w \rangle$

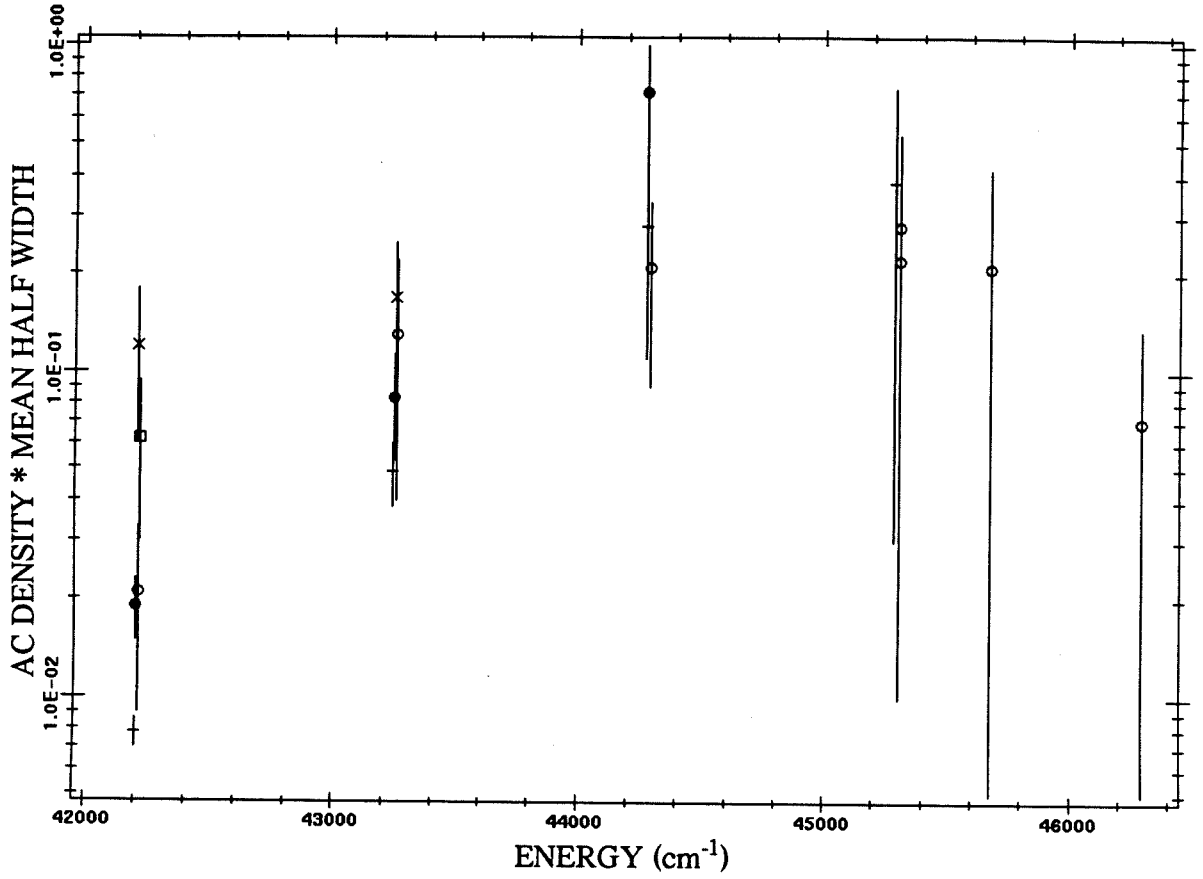
Pour discuter du comportement de cette quantité on pourra se reporter au tableau 6.1 et comparer les colonnes (g) et (h). Les chiffres figurant dans ces deux colonnes sont une sorte d'évaluation de la confiance que l'on peut accorder à notre méthode d'analyse puisque le terme $\frac{\langle a \rangle \pi}{d_g} \rho_{AC} \cdot \langle w \rangle$ est égale à l'intégrale théorique du spectre d'anticroisements compte tenu des déterminations obtenues à partir des transformées de Fourier. Par contre, la quantité «INTEGRALE» est elle, directement évaluée sur les spectres d'anticroisements. Il apparaît clairement que, suivant que la valeur de l'«INTEGRALE» est, faible (< 0.1), comprise entre 0.1 et 0.5, ou bien supérieure à 0.5, on obtient respectivement, des accords corrects, des désaccords légers ou bien des désaccords manifestes. Dans ce dernier cas, le recouvrement important des anticroisements provoque une sorte de saturation des spectres aboutissant à une sous évaluation systématique du produit $\rho_{AC} \cdot \langle w \rangle$. Ce comportement est parfaitement visible sur la figure 6.9 : les valeurs obtenues au-dessus de $45000\,\mathrm{cm}^{-1}$ sont très nettement sous-évaluées.

Les valeurs des produits $\rho_{AC} \cdot \langle w \rangle$ obtenues sur les différents états rotationnels appartenant au même état vibrationnel, diffèrent, bien entendus, nettement à cause des règles de sélection rotationnelles sur lesquelles nous reviendrons. On note, tout de même, la croissance exponentielle (constante de croissance $\sim 590\,\mathrm{cm}^{-1}$) du produit considéré (excepté pour les transitions P_3 pour lesquelles elle est plus faible) pour tous les types de transitions comprises entre les états vibrationnels 0^0 et 3^2 (excepté pour la transition R_0 de l'état 3^2 où la saturation est déjà prégnante). Cette croissance exponentielle du produit $\rho_{AC} \cdot \langle w \rangle$ est certainement le résultat le plus intéressant de l'analyse par transformée de Fourier.

Densités d'anticroisements

Nous avons vu comment nous pouvions déduire les valeurs des densités d'anticroisements de nos analyses des transformées de Fourier (paragraphe 6.3.3.4). Ces déterminations souffrent, bien entendu, des mêmes limitations que celles décrites lors de la discussion du produit $\rho_{AC} \cdot \langle w \rangle$. On pourra, néanmoins, se reporter au tableau 6.1 pour comparer les densités déduites de celles issues d'un comptage direct lorsqu'il est possible de l'effectuer. On remarque un bon accord lorsque les densités d'anticroisements sont faibles ; par contre, on obtient une sous-estimation assez systématique dès lors que ce manifeste des recouvrements d'anticroisements qui, lorsqu'ils deviennent importants conduisent à des résultats assez catastrophiques. Pour les deux cas où nous obtenons une sur-estimation des densités d'anticroisements nous attribuons cet artefact au mauvais rapport signal/bruit des spectres d'anticroisements : conditions dans lesquelles les anticroisements fins et de faibles amplitudes peuvent être assimilés à du bruit.

Nous avons reporté (comme précédemment) sur la figure 6.10 l'ensemble des évaluations de densités d'anticroisements obtenues. L'allure générale montre l'accroissement de la densité lorsque l'énergie d'excitation croit, ce comportement est, cependant, moins net que sur le produit $\rho_{AC} \cdot \langle w \rangle$. Par exemple, il semble se produire pour l'état vibrationnel 3^2 une cassure dans l'évolution de la densité moyenne observée sur les transitions P_1. Le comportement global montre



En abcisse figurent les énergies de l'état excité (référencées par rapport à l'état de plus basse énergie de l'état électronique fondamental).

Les symboles «+» représentent les facteurs puissance des transitions P_1 ($K_s = N_s = I_s = 0$).
Les symboles «•» représentent les facteurs puissance des transitions P_2 ou Q_1 ($K_s = 0$, $N_s = 1$, $I_s = 1$).
Les symboles «o» représentent les facteurs puissance des transitions R_0 ($K_s = N_s = 1$, $I_s = 0$).
Les symboles «×» représentent les facteurs puissance des transitions P_3 ($K_s = 0$, $N_s = 3$, $I_s = 0$).
Les symboles «□» représentent les facteurs puissance des transitions Q_2 ($K_s = N_s = 1$, $I_s = 0$).

FIG. 6.9 - PRODUITS - DENSITÉ D'ANTICROISEMENTS PAR DEMI-LARGEUR MOYENNE - DÉDUITS DE L'ANALYSE DES 17 TRANSFORMÉES DE FOURIER DES SPECTRES D'ANTICROISEMENTS

assez peu d'homogénéité ; cette raison est suffisante pour que l'on puisse préférer les résultats obtenus à partir d'un comptage direct des anticroisements lorsqu'il est possible, bien entendu. S'il ne l'est pas, les déterminations de densités d'anticroisements ρ_{AC} à partir des transformées de Fourier des spectres d'anticroisements n'est guère plus satisfaisante : les résultats obtenus possèdent un biais plus marqué que nous ne l'envisagions puisque nous espérions que la superposition linéaire (sans saturation) d'anticroisements n'affecterait pas trop la détermination des densités d'anticroisements. La non additivité des anticroisements superposés est probablement à l'origine de ces effets. Les phénomènes de saturation de densités d'anticroisements ρ_{AC} se manifestent de façon quasi similaire, que l'on effectue un comptage direct ou bien que l'on se serve de l'analyse par transformée de Fourier.

Demi-largeurs moyennes $\langle w \rangle$ et maximales w_0

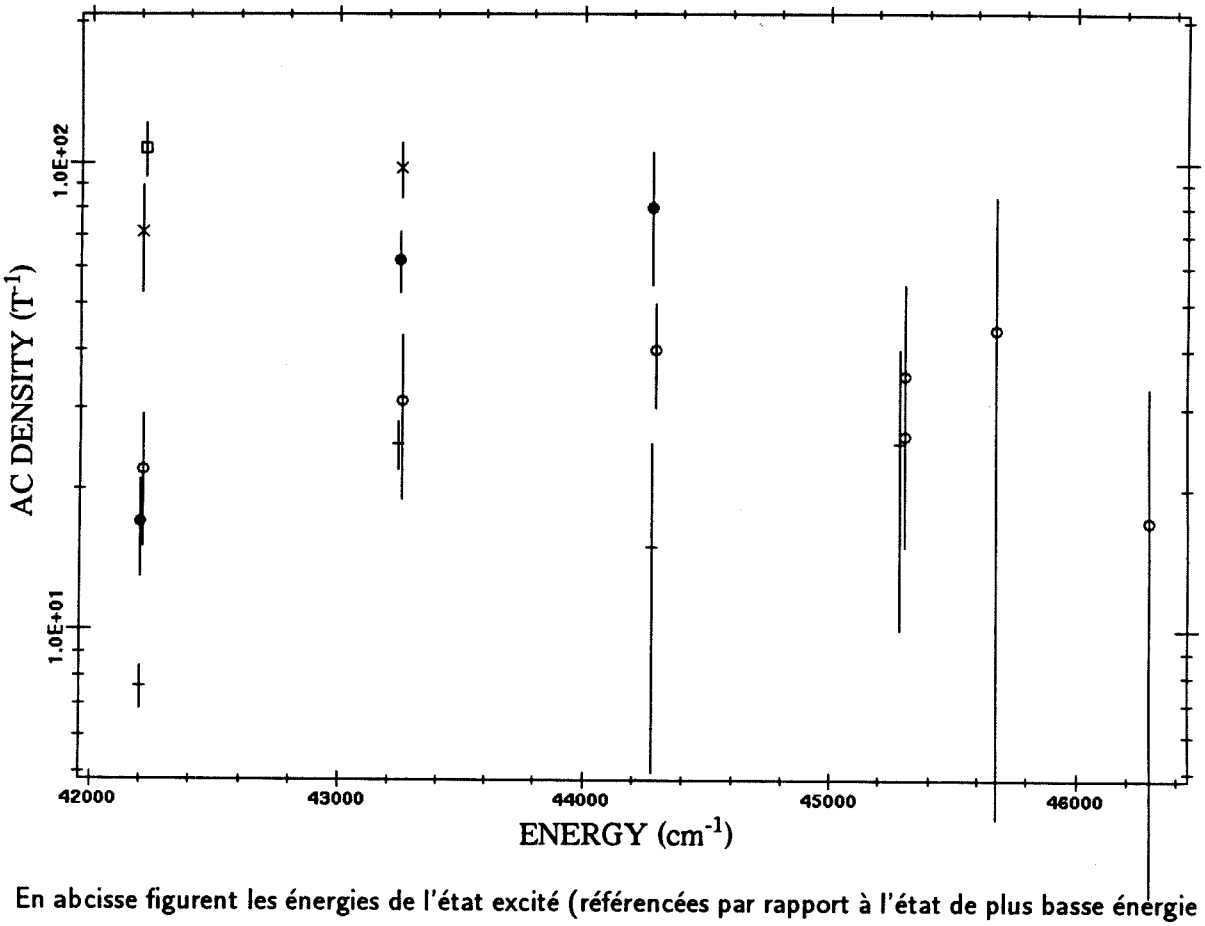
Pour discuter ces paramètres nous avons beaucoup moins de points comparatifs que nous n'en avions pour discuter les deux quantités $\rho_{AC} \cdot \langle w \rangle$ et ρ_{AC}. Cependant, les remarques issues des discussions portant sur ces deux quantités nous aiderons ici. Toutefois, nous disposons d'un point de comparaison pour la quantité $\langle w \rangle$ qui a pu être déterminée plus directement au paragraphe 5.2.6.1 (obtenue par une moyenne arithmétique) ; l'accord est très acceptable puisque nous obtenons 1.05 (25) mT comparé à 0.91 mT.

La figure 6.11 présente l'ensemble des résultats concernant la détermination des demi-largeurs moyennes $\langle w \rangle$. Elle fait apparaître, toujours aussi nettement, l'effet des saturations des spectres d'anticroisements (au delà de 45000 cm^{-1}). Par contre, on note une certaine régularité dans évolution des demi-largeurs moyennes des états vibrationnels 0^0, 3^1 et 3^2. Celles-ci augmentant de près d'un ordre de grandeur sur une plage d'énergie de 2000 cm^{-1}. Nous avions noté un accroissement massif des largeurs des anticroisements, celui-ci est, en fait, plutôt caractérisé par la quantité w_0 qui n'induits que peu d'effets sur la quantité moyenne $\langle w \rangle$; cela provenant de ce que la valeur moyenne est fortement dépendante du nombre d'anticroisements, donc du nombre d'anticroisements étroits qui sont très nombreux compte tenu des densités de probabilités en forme de loi de puissance (voir début du paragraphe).

L'accroissement de la quantité w_0 avec l'énergie d'excitation est bien réel même s'il souffre d'une assez grande imprécision. Dans tous les cas nous retrouvons une quantité croissant de deux ordres de grandeur sur 3000 cm^{-1}. Elle est aussi moins affectée par l'effet de recouvrement des anticroisement, ce qui est bien normal puisque c'est l'accroissement de cette quantité qui est à l'origine du phénomène même. Pour les états rotationnels $K_s = N_s = 1$ situés au-delà de 44000 cm^{-1} l'accroissement de la quantité w_0 est beaucoup moins net (voire absent) que celui observé sur les états de rotation $K_s = N_s = 0$. Les densités d'anticroisements plus élevées de ces derniers états en sont la cause.

Structures hyperfines

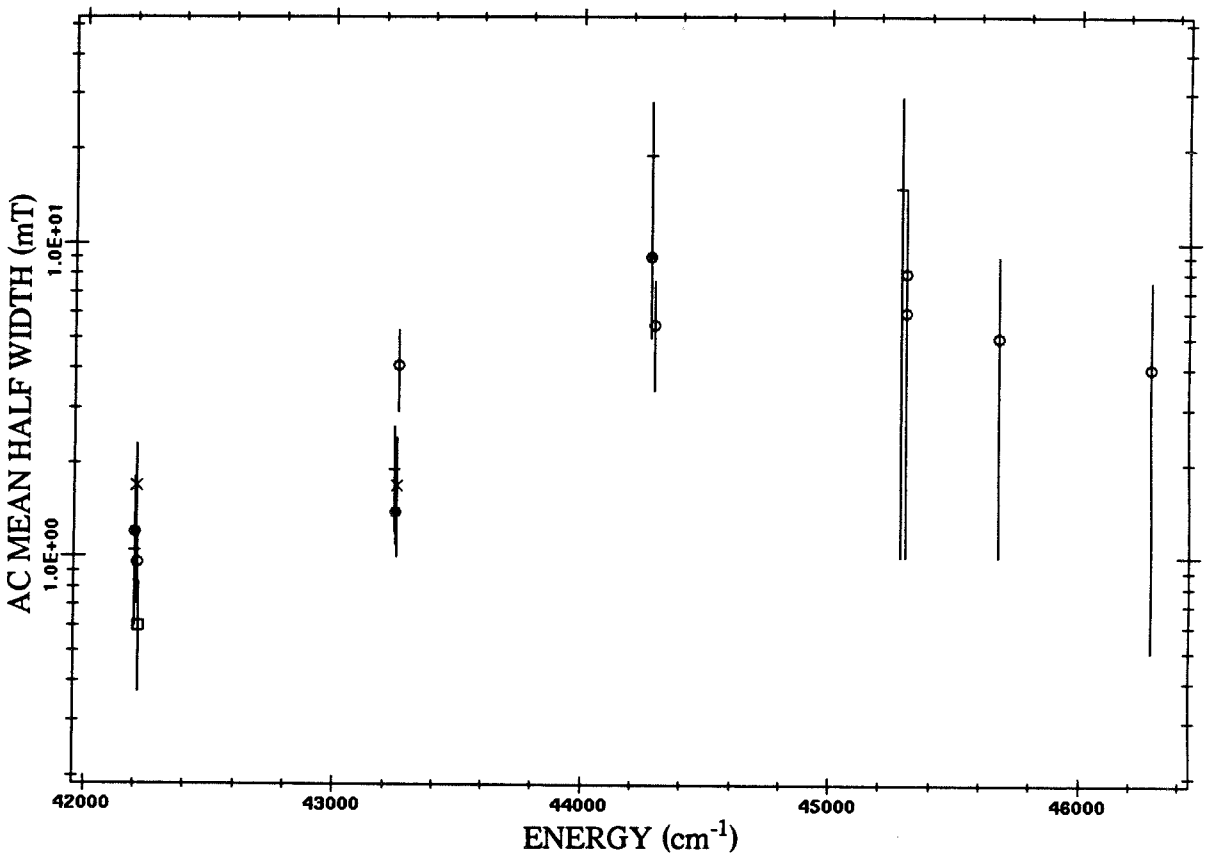
Comme cela peut être observé sur le tableau 6.1 nous avons pu déterminer trois valeurs



En abcisse figurent les énergies de l'état excité (référencées par rapport à l'état de plus basse énergie de l'état électronique fondamental).

Les symboles «+» représentent les facteurs puissance des transitions P_1 ($K_s = N_s = I_s = 0$).
Les symboles «•» représentent les facteurs puissance des transitions P_2 ou Q_1 ($K_s = 0$, $N_s = 1$, $I_s = 1$).
Les symboles «o» représentent les facteurs puissance des transitions R_0 ($K_s = N_s = 1$, $I_s = 0$).
Les symboles «×» représentent les facteurs puissance des transitions P_3 ($K_s = 0$, $N_s = 3$, $I_s = 0$).
Les symboles «□» représentent les facteurs puissance des transitions Q_2 ($K_s = N_s = 1$, $I_s = 0$).

FIG. 6.10 - DENSITÉ D'ANTICROISEMENTS DÉDUITES DE L'ANALYSE DES 17 TRANSFORMÉES DE FOURIER DES SPECTRES D'ANTICROISEMENTS



En abcisse figurent les énergies de l'état excité (référencées par rapport à l'état de plus basse énergie de l'état électronique fondamental).

Les symboles «+» représentent les facteurs puissance des transitions P_1 ($K_s = N_s = I_s = 0$).
Les symboles «•» représentent les facteurs puissance des transitions P_2 ou Q_1 ($K_s = 0$, $N_s = 1$, $I_s = 1$).
Les symboles «o» représentent les facteurs puissance des transitions R_0 ($K_s = N_s = 1$, $I_s = 0$).
Les symboles «×» représentent les facteurs puissance des transitions P_3 ($K_s = 0$, $N_s = 3$, $I_s = 0$).
Les symboles «□» représentent les facteurs puissance des transitions Q_2 ($K_s = N_s = 1$, $I_s = 0$).

FIG. 6.11 - DEMI-LARGEURS MOYENNES DÉDUITES DE L'ANALYSE DES 17 TRANSFORMÉES DE FOURIER DES SPECTRES D'ANTICROISEMENTS

Etat vibrationnel	$a_{CF}\langle\psi^2_{ev}(0)\rangle$
0^0	1.94 (2) 10^{-3} cm^{-1} $\sim$ 58.0 (6) MHz
3^1	1.92 (2) 10^{-3} cm^{-1} $\sim$ 57.5 (6) MHz
3^2	2.03 (2) 10^{-3} cm^{-1} $\sim$ 60.9 (6) MHz

TAB. 6.2 - STRUCTURE HYPERFINE DE TROIS ÉTATS VIBRATIONNELS

de structure hyperfine qui sont seulement compatibles avec un terme de contact de Fermi dans l'hamiltonien hyperfin (voir relation (2.243)). En effet, la présence sur toute la plage de champ magnétique, d'une triple structure, correspondant à un anticroisement central ($m_I = 0$) et à deux anticroisements latéraux ($m_I = \pm 1$) distants d'un quantité δ_B indépendante de la valeur du champ magnétique, s'accorde uniquement avec ce type d'hamiltonien. Il y a indépendance de cette structure vis à vis des nombres quantiques rotationnels triplets K_t, N_t et m_{N_t}. Pour interpréter ce résultat nous devons considérer le comportement d'anticroisements impliquant seulement deux niveaux aussi bien que celui d'anticroisements impliquant trois niveaux, puisque, comme nous l'avons vu au chapitre 5, quasiment tous les anticroisements étudiés résultent du couplage de l'état rovibrationnel excité avec un état «triplet» résultant lui-même d'un couplage beaucoup plus intense avec un troisième état, par exemple $m_S = 0$ (couplage *triplet-triplet*).

En reportant la formule (2.243) (en supposant $a_{dip} = 0$) dans la formule (3.81) on obtient une loi donnant la position des centres des anticroisements hyperfins (B'_0), en fonction du centre de l'anticroisement (B_0) qu'ils auraient en l'absence de structure hyperfine ($m_I = 0$):

$$B'_0 = B_0 - \frac{a_{CF}\langle\psi^2_{ev}(0)\rangle}{g\,\mu_B} m_I \tag{6.47}$$

où g est le facteur de Landé de l'électron libre. Nous admettrons que la formule (6.47) est aussi applicable en cas de couplage à trois niveaux. Cette loi permet de relier les valeurs déterminées expérimentalement δ_B à la valeur du coefficient de *contact de Fermi* a_{CF}.

$$\delta_B = \frac{a_{CF}\langle\psi^2_{ev}(0)\rangle}{g\,\mu_B} \tag{6.48}$$

Nous en déduisons, ainsi, pour les trois états vibrationnels étudiés la valeur du terme $a_{CF}\langle\psi^2_{ev}(0)\rangle$ (voir tableau 6.2).

Les résultats obtenus ici ne doivent pas nous surprendre car ils sont similaires à ceux obtenus sur la molécule de glyoxal (Dupré *et al.*, 1984) pour laquelle la valeur mesurée du terme $a_{CF}\langle\psi^2_{ev}(0)\rangle$ est égale à 83 (3) MHz et pour la molécule de méthylglyoxal (Leviandier *et al.*, 1987). Ceci nous amène à penser qu'il existe pour ces différentes molécules, une grande similitude des fonctions d'onde électroniques au voisinage des protons. Une légère évolution de cette densité de probabilité en fonction de l'état vibrationnel est observable, elle tendrait

à montrer que la fonction d'onde électronique triplet voit sa distribution spatiale légèrement modifiée lorsque l'on s'éloigne du fond du puits.

Nous remarquerons que la valeur proposée ici du terme de contact de Fermi semble différée des valeurs rapportées par Ochi et Tsuchiya (Ochi and Tsuchiya, 1991), puisque ces derniers donnent deux valeurs : 1 MHz ($3_0^2\ K_0^1\ N_1^1$) et 5 MHz ($3_0^3\ K_0^1\ N_1^1$) dépendantes de l'état vibrationnel. Ces valeurs sont déduites directement de fréquences de battements observées sur la transformée de Fourier des durées de vie, en application d'un faible champ magnétique (< 200 G). Compte tenu des valeurs de la séparation hyperfine que nous avons déterminées il est bien sûr exclu de les observer directement par battements (voir paragraphe 5.3.1) ; à contrario, nous n'observons jamais de fréquence de battements pouvant être imputable à une structure hyperfine de l'ordre de quelques MHz. Nous proposons d'interpréter les résultats de l'équipe japonaise par des conditions expérimentales notablement différentes, du fait du faible champ magnétique, qui pourraient donner ces valeurs différentes. En revanche, nos résultats sont en parfait accord avec les valeurs proposées par E. Abramson (Abramson, 1985). Celui-ci a simultanément déterminé les facteurs de Landé et les éléments de matrice d'un certain nombre d'anticroisements possédant une structure hyperfine.

6.3.3.6 Intercorrélation des spectres d'anticroisements

Nous avons déduit de l'allure des transformées de Fourier des spectres d'anticroisements une absence de corrélation de position entre les anticroisements. Une distribution poissonienne pure des anticroisements est une hypothèse convenable pour expliquer ce comportement. Cette hypothèse est admissible pour les spectres des états rotationnels $K_s = N_s = 0$ puisque, pour de tels spectres, chacun des anticroisements est dû à un couplage avec un état vibrationnel triplet de nombre quantique rotationnel $N_t = 1$ et $K_t = 0$ ou 1 (transitions $\Delta N = 0, \pm 1$ et $\Delta K = 0, \pm 1$) et que l'écart entre les deux composantes en K_t est trop importante (estimée à 12.9 T) pour pouvoir être observée sur nos spectres (voir paragraphe 5.2.4). Par contre, sur les spectres où $N_s \neq 0$, nous nous attendions à observer un même état vibrationnel triplet par l'intermédiaire de plusieurs de ses états rotationnels ; par exemple en appliquant les mêmes règles de sélection que précédemment, un état rotationnel singulet $N_s = 1$ peut être couplé à un état $N_t = 0$, 1 ou 2. L'écart entre ces anticroisements devant être égal à $2\,g\,\mu_B\,\bar{B}_t$ et $4\,g\,\mu_B\,\bar{B}_t$ (Dupré, 1983 ; Dupré *et al.*, 1983) où $\bar{B}_t$ est la plus faible des deux constantes de rotation triplet. L'absence d'observation d'une modulation des transformées de Fourier des spectres d'anticroisements que l'on puisse attribuer à ces corrélations incite à penser que le produit $g\,\bar{B}_t$ possède une distribution aléatoire brouillant les interférences attendues sur les transformées de Fourier. L'origine de cette distribution peut résider, soit dans la variabilité de la constante de rotation $\bar{B}_t$ (celle-ci dépendant de l'état vibrationnel triplet), soit dans le fait que le facteur de Landé g devant être considéré est, en fait, le facteur de Landé local g_l dont nous avons pu nous rendre compte de la grande dispersion, soit, bien évidemment, dans l'effet cumulé de ces deux hypothèses. Pour tenter de discerner, parmi celles-ci, celle qui doit être

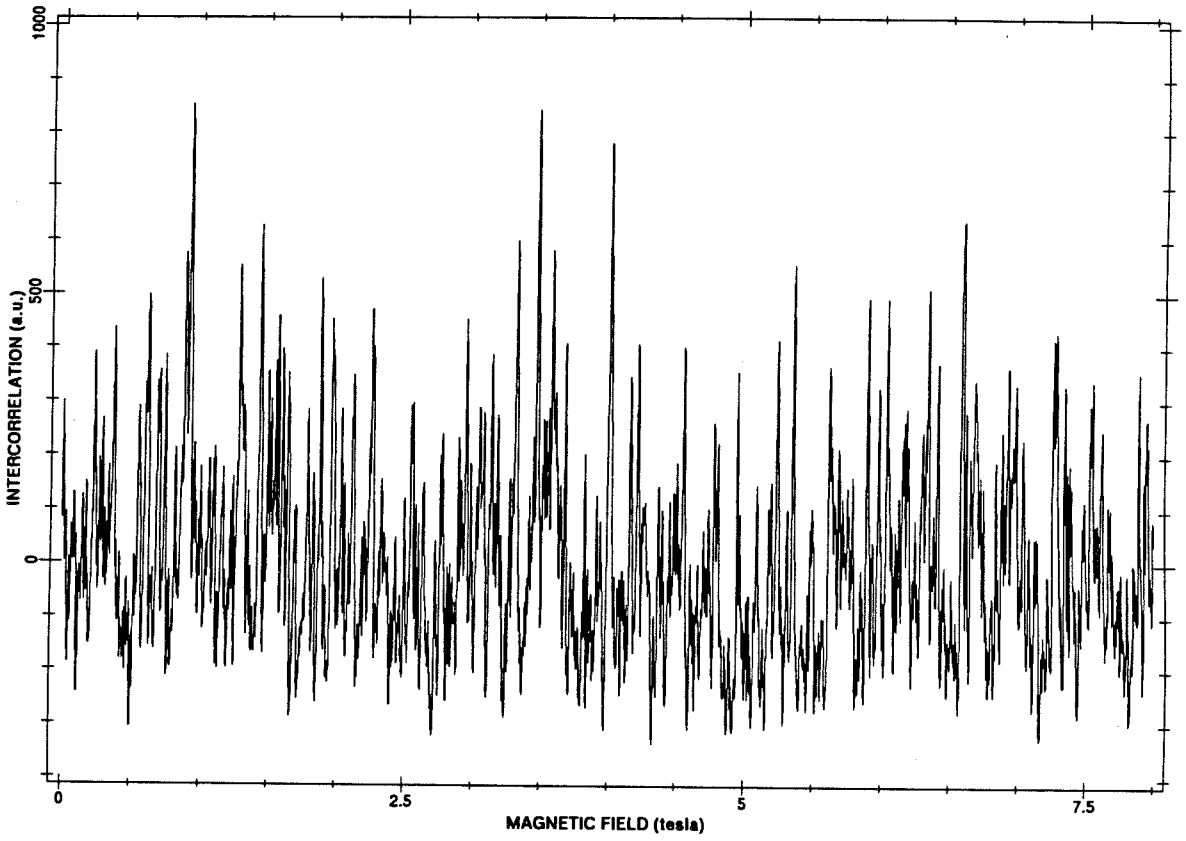
retenue, nous pouvons recourir à la fonction d'intercorrélation (Max, 1972) entre des spectres $N_s = 0$ et $N_s = 1$ par exemple. En effet, comme cela est le cas pour les spectres obtenus sur la molécule de glyoxal (Dupré, 1983 ; Dupré *et al.*, 1983), même en cas de dispersion des valeurs de la constante rotationnelle $\bar{B}_t$ la fonction d'intercorrélation doit présenter un maximum marqué pour un décalage nul des spectres. Nous ne présenterons ici qu'une seule des figures d'intercorrélation des spectres obtenus car elles sont toutes assez semblables, par exemple la figure 6.12 montre qu'il n'apparaît aucune trace d'un comportement qui puisse être interprété comme la manifestation de corrélations entre les deux spectres d'anticroisements objets de la figure. Ce résultat conforte notre hypothèse d'une dispersion des facteurs de Landé locaux g_l. En effet, d'après la formule (3.84), la valeur du facteur g_l dépend de deux paramètres : 1° de l'écart entre l'état excité et un troisième état perturbateur (supposé triplet $m_S = 0$), 2° de la valeur de l'élément de matrice de couplage entre ce dernier état et l'état triplet perturbé ($m_S = \pm 1$) : voir paragraphe 5.6. Or, d'un état rotationnel à l'autre, il n'y pas de raison pour que ces deux quantités restent constantes.

Pour ce convaincre de l'absence de corrélation entre les positions des anticroisements, d'un même spectre, ou bien même entre deux spectres différents, il peut être intéressant de s'attarder plus particulièrement aux spectres d'anticroisements de l'état vibrationnel 0^0 ($N_s = 0,\ 1,\ 2$) puisque le nombre d'anticroisements qu'ils contiennent est suffisamment faible pour que l'on puisse rechercher visuellement les corrélations de positions comme cela a été le cas pour les anticroisements les plus larges de la molécule de glyoxal (Dupré, 1983). Cette recherche d' «alignements» s'est cependant avérée vaine.

Finalement, nous retiendrons de l'analyse des intercorrélations des spectres d'anticroisements le fait qu'elle confirme, à posteriori, l'hypothèse avancée selon laquelle les anticroisements observés sur chacun des spectres ne sont pas issus de couplages *singulet-triplet* purs mais que ceux-ci sont systématiquement soumis à l'influence d'un troisième état possédant un fort couplage avec l'état triplet (couplage, en tout cas, beaucoup plus intense que celui que l'on observe directement). Ce comportement interdit de mesurer la valeur de la constante de rotation triplet $\bar{B}_t$, il est bien différent de celui observé sur la molécule de glyoxal. Il permet aussi d'expliquer pourquoi l'existence d'anticroisements de second ordre $\Delta N = \pm 2$ n'est pas détectable sur les spectres rotationnels $N_s = 0$ à partir des transformées de Fourier (distribution poissonienne) puisque les corrélations de positions sont totalement détruites par des valeurs du facteur de Landé local aléatoires semble-t-il.

6.4 Grandeurs physiques déduites

A l'issu de l'analyse précédente, et notamment, au vu des différentes grandeurs que nous en avons déduite (ρ_{AC}, $\langle w \rangle$ et $\rho_{AC} \cdot \langle w \rangle$), il devient tout à fait opportun d'examiner les grandeurs plus fondamentales que l'on peut en extraire : telles que les densités d'états vibrationnels couplés (ρ_{vib}), les couplages moyens ($\langle V \rangle$) et les produits de ces deux quantités ($\rho_{vib} \cdot \langle V \rangle$). En fait,



Les spectres d'anticroisements utilisés pour effectuer cette transformation sont représentés sur les figures 5.9 et 5.11.

FIG. 6.12 - INTERCORRÉLATION DES SPECTRES D'ANTICROISEMENTS DES ÉTATS ROTATIONNELS $N_s = 0$ ET 1, $(K_s = 0)$ DE L'ÉTAT VIBRATIONNEL 0^0

les relations entre ces quantités et celles précédemment déterminées sont de simples facteurs numériques, la difficulté résidant dans l'établissement de ces facteurs. En effet, comme il n'est pas possible de préciser sur nos spectres d'anticroisements les valeurs des nombres quantiques rotationnels triplets que l'on doive attribuer à chacun des anticroisements, nous n'allons pouvoir que donner des valeurs moyennes aux différentes quantités dont il est question. Ces facteurs numériques moyens dépendent directement du modèle de couplage envisagé, ainsi que d'un facteur de conversion *champ magnétique–énergie*. Il surgit, de ce fait, une difficulté puisque nous avons vu qu'il existait localement une valeur du facteur de Landé (g_l) différente (et non constante) de celle de l'électron libre. La discussion que nous conduirons fait appel à des hypothèses qu'il est plus ou moins possible de justifier à priori (choix d'un hamiltonien de couplage *spin-orbite*, $g = 2$), il en résultera que les valeurs numériques des quantités que nous donnerons seront des estimations, et qu'en conséquence, elles doivent être considérées avec les précautions d'usage.

6.4.1 Nombre moyen d'anticroisements, facteur de couplage moyen

Compte tenu de la multitude de modèles de couplage possible (voir chapitre 2) nous nous restreindrons à l'examen du cas particulier des couplages induits par un hamiltonien de type *spin-orbite* au premier ordre tel qu'il a été décrit au paragraphe 2.6.4.1. Il est évident que c'est une approximation grossière puisque nous avons vu que nous observions systématiquement des anticroisements de second ordre (au moins) et que donc, les règles de sélection issus du modèle proposé ne peuvent prétendre s'appliquer à l'ensemble des anticroisements observés.

Un modèle de couplage donné définit, 1° les règles de sélection rotationnelle *singulet-triplet*, ce qui permet d'en déduire le nombre d'anticroisements (le raisonnement portera uniquement sur les anticroisements de niveaux de structure fine dits anticroisements fins) résultant de l'interaction entre un état vibrationnel singulet et un état vibrationnel triplet (voir par exemple la discussion du paragraphe 5.2.4 concernant le problème du dénombrement direct des anticroisements) et, 2° un facteur moyen de couplage $\langle f_{coup} \rangle$. En effet, si l'on admet que deux états vibrationnels (l'un singulet et l'autre triplet) sont couplés par l'intermédiaire d'un élément de matrice tel que (voir paragraphe 2.6.4.1) :

$$\left\langle \psi_{ev_s} \left| \frac{a_1(R_1)\tilde{\mathrm{l}}_{1_Q} - a_2(R_2)\tilde{\mathrm{l}}_{2_Q}}{2} \right| \psi_{ev_t} \right\rangle \tag{6.49}$$

alors celui-ci intervient avec un facteur de proportionnalité différent pour chacun des anticroisements fins d'où une dépendance rotationnelle (on notera que les sous-niveaux de structure fine singulets ne sont pas résolus par l'excitation).

Cette expression (6.49) fait intervenir des composantes d'opérateur dont l'appartenance à l'un des représentations irréductibles A_u ou B_u du groupe de symétrie C_{2h}, (si l'on se place dans la configuration *trans*), rend un peu plus complexe les choses dans la mesure où l'on doit

K_s	N_s	N_t	K_t	Coefficient[a]	Opérateur[b]	NOMBRE D'ANTICROISEMENTS (c)	(d)	(e)	(f)
0	0 (P_1)	1	0	1	l_a	1	2 (2)	1 (1)	1.5
			1	1	l_b, l_c	1			
	1 (P_2) (Q_1)	0	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	l_a	1	9 (4) ×3	4 (2) ×3	6.5 (3) ×3
		1	0	0	l_a	0			
			1	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	l_b, l_c	2			
		2	0	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	l_a	3			
			1	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	l_b, l_c	3			
	2 (P_3)	1	0	$\sqrt{\frac{2}{5}}$	l_a	3	20 (5)	8 (2)	14 (3.5)
			1	$\frac{1}{\sqrt{10}}$	l_b, l_c	3			
		2	0	0	l_a	0			
			1	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	l_b, l_c	4			
		3	0	$\sqrt{\frac{3}{5}}$	l_a	5			
			1	$\sqrt{\frac{2}{5}}$	l_b, l_c	5			
1	1 (R_0)	0	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	l_b, l_c	1 (0)	9 (5)	3 (2)	6 (3.5)
		1	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	l_b, l_c	1 (1)			
			1	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	l_a	1 (1)			
		2	0	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	l_b, l_c	2 (1)			
			1	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	l_a	2 (1)			
			2	1	l_b, l_c	2 (1)			
	2 (Q_2)	1	0	$\sqrt{\frac{3}{10}}$	l_b, l_c	3	33 (8)	12 (3)	22.5 (5.5)
			1	$\sqrt{\frac{3}{10}}$	l_a	3			
		2	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	l_b, l_c	4			
			1	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	l_a	4			
			2	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	l_b, l_c	4			
		3	0	$\frac{1}{\sqrt{5}}$	l_b, l_c	5			
			1	$2\sqrt{\frac{2}{15}}$	l_a	5			
			2	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	l_b, l_c	5			

[a] Valeurs du terme : $\sqrt{2N_t+1}\ \sum_{Q=-1}^{+1} \begin{pmatrix} N_s & 1 & N_t \\ -K_s & Q & K_t \end{pmatrix}$ (d'après la relation (2.138) et le tableau 2.8).

[b] Composantes de l'opérateur moment cinétique mise en jeu dans les transtions singulet-triplet.

[c] Nombres d'anticroisements de structure fine pour chaque valeur de N_t et K_t et pour une valeur de m_S, en polarisation d'excitation $\sigma_\pm$. Entre parenthèses figure le nombre d'anticroisements dans le cas d'une excitation π si la distinction doit être faite.

[d] Nombres d'anticroisements fins dûs aux composantes $\tilde{\mathrm{I}}_b$ et $\tilde{\mathrm{I}}_c$ ($\Gamma_{so} = A_u$) pour chaque état éxcité considéré (1 valeur de m_s, polarisation $\sigma_\pm$). Entre parenthèses figure le nombre d'anticroisements si la structure fine n'est pas résolue.

[e] Nombres d'anticroisements fins dus à la composante $\tilde{\mathrm{I}}_a$ ($\Gamma_{so} = B_u$) pour chaque état éxcité considéré (1 valeur de m_s, polarisation $\sigma_\pm$). Entre parenthèses figure le nombre d'anticroisements si la structure fine n'est pas résolue.

[f] Nombres d'anticroisements fins moyens, toutes composantes confondues, pour chaque état éxcité considéré (1 valeur de m_s, polarisation $\sigma_\pm$). Entre parenthèses figure le nombre d'anticroisements si la structure fine n'est pas résolue.

TAB. 6.3 - INTENSITÉS RELATIVES DE COUPLAGE ET NOMBRE D'ANTICROISEMENTS SINGULET-TRIPLET GÉNÉRÉS PAR UN HAMILTONIEN DE COUPLAGE SPIN-ORBITE

tenir compte de deux types d'états vibroniques[2] couplés en fonction de leur symétrie propre. Pour simplifier le problème nous admettrons que la quantité que nous avons appelée $\langle V \rangle$ est en fait une valeur moyenne (sur les états vibrationnels triplets) des éléments de matrice définis par la relation (6.49) dont nous ne pouvons distinguer la valeur de l'élément de matrice pris par chacune des composantes. L'état rovibronique que nous excitons possède toujours la même symétrie vibronique ($^1\Gamma_{ev} = A_u$), seuls sont couplés des états vibrationnels a_g ou b_g en fonction, des symétries des états électroniques triplets B_u (T_1) ou A_u (T_2), et de la composante de l'opérateur moment cinétique considérée.

Nombre d'anticroisements

Pour évaluer le nombre d'anticroisements ($\langle n_{AC} \rangle$) nous devons prendre en compte, la symétrie des composantes de l'opérateur $\tilde{\mathrm{I}}$ puisque les règles de sélection associées ne sont pas identiques: $\Delta K = 0$ pour les transitions impliquant la composante $\tilde{\mathrm{I}}_a$ et $\Delta K = \pm 1$ pour les transitions impliquant les composantes $\tilde{\mathrm{I}}_b$ et $\tilde{\mathrm{I}}_c$. Le nombre d'anticroisements observables sur un spectre donné dépend donc de la symétrie de l'état vibrationnel triplet, nous admettrons que les symétries a_g et b_g de ces états sont toutes les deux équiprobables ce qui permet de prendre comme nombre moyen d'anticroisements la valeur moyenne des deux nombres obtenus en ayant auparavant distingué les deux symétries vibrationnelles triplets (voir tableau 6.3).

Facteur moyen de couplage

D'après les expressions (2.139) et (2.150) les valeurs des couplages dépendent de deux termes (essentiellement des symboles $3j$), l'un fait intervenir une dépendance en m_N et en N, et l'autre, une dépendance en N et en K. On posera:

$$\langle V_{st} \rangle = \langle f_{coup} \rangle \cdot \langle V \rangle \tag{6.50}$$

avec:

$$\langle f_{coup} \rangle = \left\langle \left| \sqrt{(2N_s+1)(2N_t+1)} \begin{pmatrix} N_s & 1 & N_t \\ -m_{N_s} & -m_S & m_{N_t} \end{pmatrix} \sum_{Q=-1}^{+1} \begin{pmatrix} N_s & 1 & N_t \\ -K_s & Q & K_t \end{pmatrix} \right| \right\rangle \tag{6.51}$$

où la moyenne porte sur les nombres m_{N_s}, N_t et m_{N_t}.

Nous avons, bien entendu, tenu compte dans le calcul de ce facteur, (voir tableau 6.4), d'un élément de pondération prenant en compte le nombre d'anticroisements fins différant suivant quelle est la composante d'opérateur mise en jeu: $\tilde{\mathrm{I}}_a$ (couplages $\Delta K = 0$) ou $\tilde{\mathrm{I}}_b$ et $\tilde{\mathrm{I}}_c$ (couplages $\Delta K = \pm 1$).

[2]Nous adoptons le terme d'état vibronique pour faire référence à la fonction d'onde vibronique $|\psi_{ev}\rangle$, ou électronique si l'on accepte de séparer la partie électronique $|\psi_{élec}\rangle$ de la partie vibrationnelle $|\psi_v\rangle$ de la fonction d'onde électronique.

6.4.2 Grandeurs déduites

En restant dans la cadre de l'approximation précédemment proposée: couplages *singulet-triplet* de premier ordre induit par un hamiltonien de type *spin-orbite*, il est aisé de déduire des grandeurs déterminées auparavant, la densités d'états vibrationnels triplets couplés :

$$\rho_{vib} = \frac{\rho_{AC}}{g\,\mu_B\,\langle n_{AC}\rangle} \tag{6.52}$$

le couplage moyen :

$$\langle V\rangle = \frac{g\,\mu_B\,\langle w\rangle}{2\,\langle f_{coup}\rangle} \tag{6.53}$$

et le produit de la densité d'états vibrationnels triplets couplés par le couplage moyen :

$$\rho_{vib}\cdot\langle V\rangle = \frac{\rho_{AC}\cdot\langle w\rangle}{2\,\langle f_{coup}\rangle\cdot\langle n_{AC}\rangle} \tag{6.54}$$

L'ensemble des résultats obtenus est présenté dans le tableau 6.4 en prenant pour valeur de g: 2.0023.

6.4.2.1 Produit $\rho_{vib}\cdot\langle V\rangle$

Nous avons représenté sur la figure 6.13, les différentes valeurs du produit $\rho_{vib}\cdot\langle V\rangle$ qui ont été déduites des quantités $\rho_{AC}\cdot\langle w\rangle$ d'après la formule 6.54. Les valeurs obtenues pour l'état vibrationnel 0^0 (à partir des spectres d'anticroisements des transitions P_1, Q_2, R_0 et Q_3) se regroupent très nettement, à l'exception près de la valeur concernant la transition P_3. De même, cette convergence est aussi observée sur l'état vibrationnel 3^1 alors que pour l'état 3^2 seules s'accordent les valeurs obtenues à partir des transitions P_1 et P_2, mais nous savons que pour cet état vibrationnel le spectre d'anticroisements de la transition R_0 présente un nombre important de recouvrements entraînant une sous-estimation des valeurs obtenues. Au-delà de ces trois états vibrationnels toute discussion devient incertaine à cause de l'effet de recouvrement massif dont la prise en compte est incertaine. Au total, nous constatons donc un bon accord entre le modèle proposé et les résultats déduits de nos expériences dans les conditions où les spectres présentent un faible recouvrement des anticroisements. Le comportement global confirme aussi le comportement «inflationniste» (croissance exponentielle) du produit $\rho_{vib}\cdot\langle V\rangle$ avec l'énergie de l'état d'excité ; la droite, tracée sur la figure 6.13 et obtenue par un ajustage de deux paramètres (8 points sont pris en considération), permet de caractériser cette évolution par la relation :

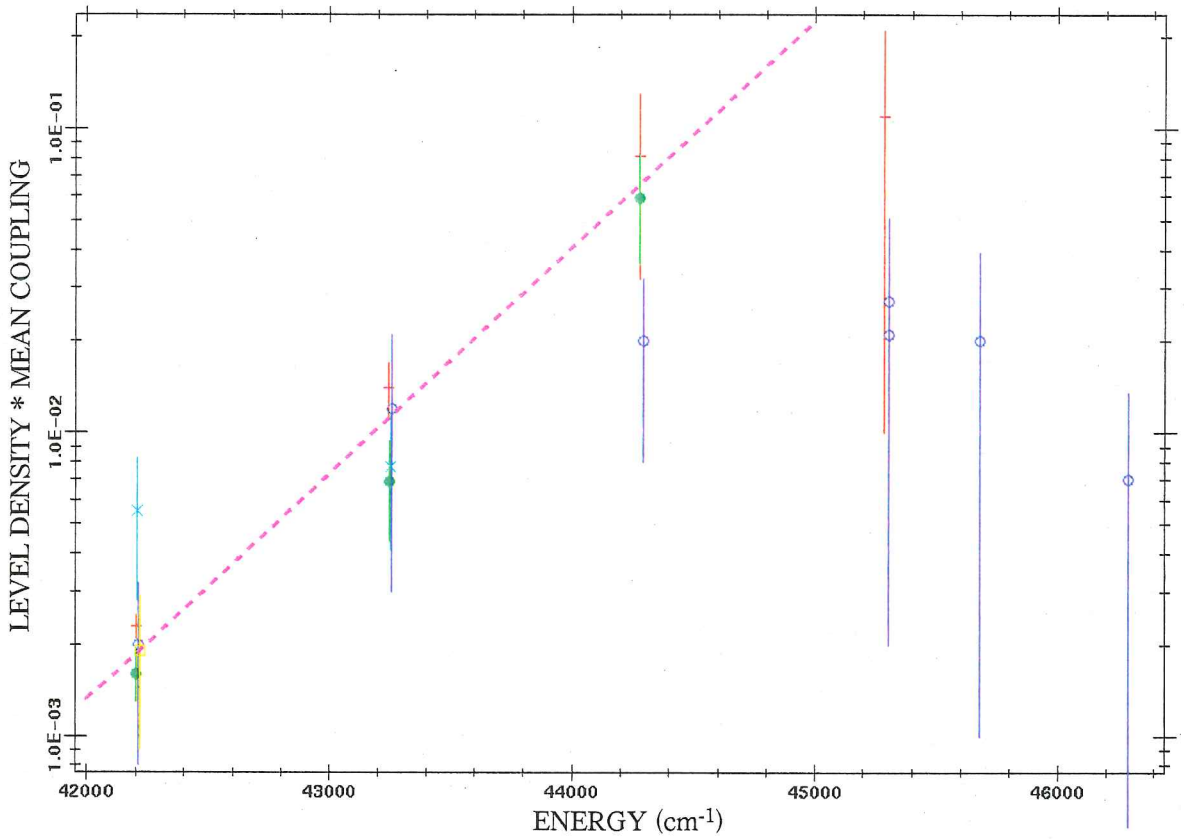
$$\rho_{vib}\cdot\langle V\rangle = 7.38\ 10^{-35}\ e^{\frac{E}{585}} \tag{6.55}$$

où E représente l'énergie d'excitation (exprimée en cm^{-1}) prise à partir de l'état de plus basse énergie de l'état fondamental S_0. Pour ce qui concerne le comportement au-delà de 45000 cm^{-1} (effet de saturation) on pourra se reporter à la discussion du paragraphe 6.3.3.5.

ETAT VIB.	ETAT ROTATIONNEL			RAIE	$\langle n_{AC}\rangle$[a]	$\langle f_{coup}\rangle$[b]	$\rho_{AC}^{(c)}$ (T^{-1})	$\rho_{vib}^{(d)}$ (nb/cm^{-1})	$\rho_{AC}^{(e)}$ (T^{-1})	$\rho_{vib}^{(f)}$ (nb/cm^{-1})	$\langle w\rangle$[g] (mT)	$\langle V\rangle$[h] (MHz)	$\rho_{AC}\cdot\langle w\rangle$[i]	$\rho_{vib}\cdot\langle V\rangle$[j] ($10^{-3}$)
	K	N	I											
0^0	0	0	0	P_1	3	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	7.6 (8)	2.7 (3)	9.0 (5)	3.2 (2)	1.05 (25)	26 (6)	0.0078 (8)	2.3 (2)
		1	1	Q_1	13	0.4607	17 (4)	1.4 (3)	16 (2.5)	1.3 (2)	1.2 (6)	37 (16)	0.019 (4)	1.6 (3)
		2	0	P_3	28	0.3921	71 (18)	2.7 (6)	$46\binom{-6}{+11}$	$1.8\binom{-3}{+5}$	1.7 (8)	61 (29)	0.12 (6)	5.5 (2.7)
	1	1	0	R_0	12	0.4342	22 (7)	2.0 (6)	25.5 (2.5)	2.27 (13)	0.96 (25)	31 (8)	0.021 (12)	2.0 (1.2)
		2	0	Q_2	45	0.3586	107 (20)	2.5 (4)	$63\binom{-5}{+9}$	$1.50\binom{-12}{+21}$	0.60 (23)	23 (9)	0.062 (32)	1.9 (1.0)
3^1	0	0	0	P_1	3	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	25 (3)	8.9 (1.1)	38 (4)	13.6 (1.4)	1.9 (7)	46 (7)	0.049 (11)	14 (3)
		1	1	P_2	13	0.4607	62 (9)	5.1 (7)			1.4 (3)	43 (9)	0.083 (30)	6.9 (2.5)
		2	0	P_3	28	0.3921	97 (18)	3.7 (7)			1.7 (7)	61 (25)	0.17 (8)	7.7 (3.6)
	1	1	0	R_0	12	0.4342	31 (12)	2.8 (1.1)	$62\binom{-6}{+14}$	$5.5\binom{-5}{+1.2}$	4.1 (1.2)	132 (39)	0.13 (9)	12 (9)
3^2	0	0	0	P_1	3	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	15 (10)	5.3 (3.6)	$74\binom{-6}{+12}$	$26\binom{-2}{+4}$	19 (9)	460 (220)	0.28 (17)	81 (49)
		1	1	P_2	13	0.4607	80 (25)	6.6 (2.0)			9 (4)	275 (120)	0.71 (28)	59 (23)
	1	1	0	R_0	12	0.4342	40 (10)	3.6 (9)	69 (20)	6.2 (1.8)	5.5 (2.1)	180 (70)	0.21 (12)	20 (12)
3^3	0	0	0	P_1	3	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	25 (15)	8.9 (5.3)	$117\binom{-15}{+30}$	$42\binom{-5}{+11}$	15 (14)	360 (340)	0.38 (35)	110 (100)
	1	1	0	R_0	12	0.4342	26 (9)	2.3 (8)			8 (7)	260 (230)	0.28 (25)	27 (24)
							35 (20)	3.1 (1.8)			6 (5)	195 (160)	0.22 (20)	21 (19)
$2^1 3^2$	1	1	0	R_0	12	0.4342	44 (40)	3.9 (3.6)			5 (4)	160 (130)	0.21 (20)	20 (19)
3^4	1	1	0	R_0	12	0.4342	17 (16)	1.5 (1.4)			4 (4)	130 (120)	0.07 (7)	7 (7)

[a] Nombre d'anticroisements de niveaux de structure fine dans le cadre d'un modèle de couplage spin-orbite entre états singulet et triplet avec un excitation $\sigma_{\pm}$, les couplages sont régis par les règles de sélection : $\Delta K = 0,\ \pm 1$, $\Delta N = 0,\ \pm 1$, $\Delta m_N = 0,\ \pm 1$ et $\Delta I = 0$. S'il existe une structure hyperfine ces nombres doivent être multipliés par 3.
[b] Facteurs moyens de couplage obtenus en supposant que les éléments de matrice de couplage suivent la loi : $\langle V_{st} \rangle = \langle f_{coup} \rangle \cdot \langle V \rangle$.
[c] Densités d'anticroisements déduites de l'analyse par transformée de Fourier des spectres d'anticroisements (voir tableau 6.1).
[d] Densités d'états vibrationnels triplets couplés déduites des densités d'anticroisements. On suppose que l'énergie d'un état triplet suit la loi : $E_t = -g\,\mu_B\,m_S\,(B - B_0)$ avec $g = 2.0023$.
[e] Denités d'anticroisements issues d'un comptage direct des anticroisements.
[f] Densités d'états vibrationnels triplets couplés déduites de la densité d'anticroisements obtenue par comptage direct.
[g] Demi-largeurs déduites de l'analyse par transformée de Fourier des spectres d'anticroisements (voir tableau 6.1).
[h] Couplages moyens déduits des demi-largeurs moyennes.
[i] Produits «densités d'anticroisements, demi-largeurs moyennes» déduits de l'analyse par transformée de Fourier des spectres d'anticroisements (voir tableau 6.1).
[j] Produits «densités d'états vibrationnels triplets couplés, couplages moyens» déduits des produits «densités d'anticroisements, demi-largeurs moyennes».

TAB. 6.4 - RÉSUMÉ DES CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES DÉDUITES DE L'ANALYSE DES SPECTRES D'ANTICROISEMENTS



Les symboles «+», de couleur rouge, représentent les facteurs puissance des transitions P_1 ($K_s = N_s = I_s = 0$).
Les symboles «•», de couleur verte, représentent les facteurs puissance des transitions P_2 ou Q_1 ($K_s = 0$, $N_s = 1$, $I_s = 1$).
Les symboles «o», de couleur bleu, représentent les facteurs puissance des transitions R_0 ($K_s = N_s = 1$, $I_s = 0$).
Les symboles «×», de couleur cyan, représentent les facteurs puissance des transitions P_3 ($K_s = 0$, $N_s = 3$, $I_s = 0$).
Les symboles «□», de couleur jaune, représentent les facteurs puissance des transitions Q_2 ($K_s = N_s = 1$, $I_s = 0$).
La droite, en trait discontinu de couleur magenta, représente le résultat d'une ajustage portant sur 8 points d'énergie inférieure à $45000\ \mathrm{cm}^{-1}$:

$$\rho_{vib} \cdot \langle V \rangle = 7.38\ e^{\frac{E\ (\mathrm{cm}^{-1})}{585}}$$

FIG. 6.13 - PRODUITS –DENSITÉ D'ÉTATS VIBRATIONNELS PAR COUPLAGE MOYEN– DÉDUITS DES PRODUITS –DENSITÉ D'ANTICROISEMENTS PAR DEMI-LARGEUR MOYENNE–

6.4.2.2 Densité d'états vibrationnels triplets couplés ρ_{vib}

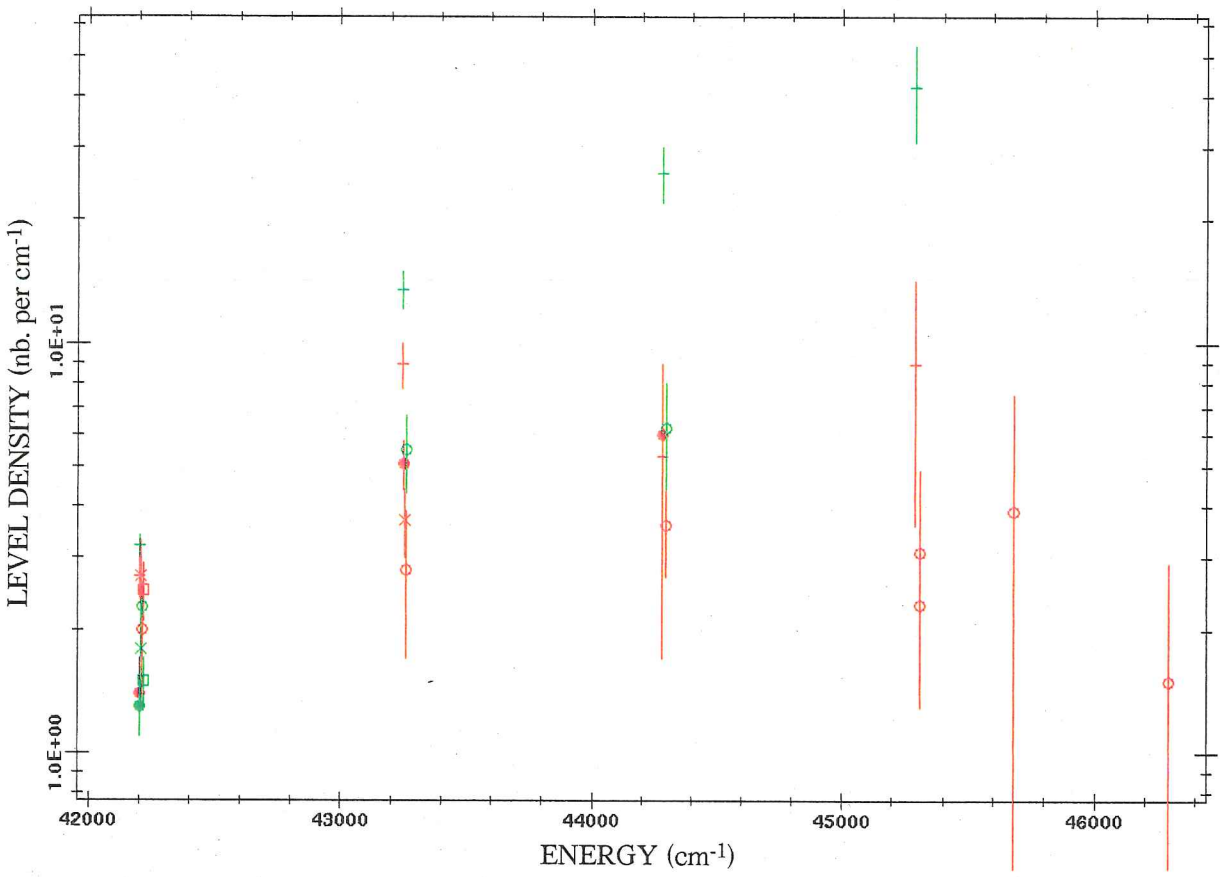
Nous avons représenté sur la figure 6.14 les résultats obtenus à partir des densités d'anticroisements issues des transformées de Fourier des spectres d'anticroisements (voir figure 6.10), la formule 6.52 permet de calculer les densités d'états vibrationnels couplés à partir des densités d'anticroisements. Nous avons aussi introduit les densités déduites d'un comptage direct (points tracés en vert) lorsque celui-ci était possible. On se souviendra que les densités d'états ρ_{vib} données ici concernent les états vibrationnels triplets de symétrie a_g et b_g uniquement. La figure ne montre pas un accord au modèle proposé aussi satisfaisant que précédemment, ceci est lié à la difficulté d'établir une valeur unique de la densité d'états pour chacun des états vibrationnels étudiés. Il semble que le comportement qui a déjà été mentionné au paragraphe 6.3.3.5 se retrouve ici. Nous en déduisons, d'une part, une grande sensibilité des densités d'anticroisements obtenues face aux effets de recouvrement, et, d'autre part, la difficulté de caractériser le comportement global de cette densité d'états. Nous ne proposerons pas ici de développement concernant la question de son mode d'accroissement en forme de loi exponentielle qui est reportée au chapitre 7.

6.4.2.3 Couplage moyen $\langle V \rangle$

La figure 6.15 présente l'ensemble des résultats obtenus concernant l'évolution des couplages moyens $\langle V \rangle$ (supposés *singulet-triplet*), c'est la relation (6.53) qui permet de la construire à partir de la figure 6.11 (demi-largeur moyenne des anticroisements). La comparaison des deux figures montre, en fait, une grande similitude. Ceci s'explique par le fait que les valeurs du facteur moyen de couplage $\langle f_{coup} \rangle$ sont peu dispersées et voisines de 0.5 : les règles de sélection, dont il a été précédemment question, n'intervenant alors que faiblement dans la détermination de ce facteur. Nous en retiendrons, simplement, que lorsque les densités d'anticroisements sont assez faibles elles n'engendrent pas de biais dans les évaluations des différentes quantités, le couplage moyen croit d'un facteur 5 à 10 sur 2000 cm^{-1} sans que les valeurs obtenues ici ne permettent de totalement valider l'hypothèse de couplage *singulet-triplet* de premier ordre induits par un hamiltonien de type *spin-orbite*. On pourra se reporter à la discussion accompagnant la figure 6.11.

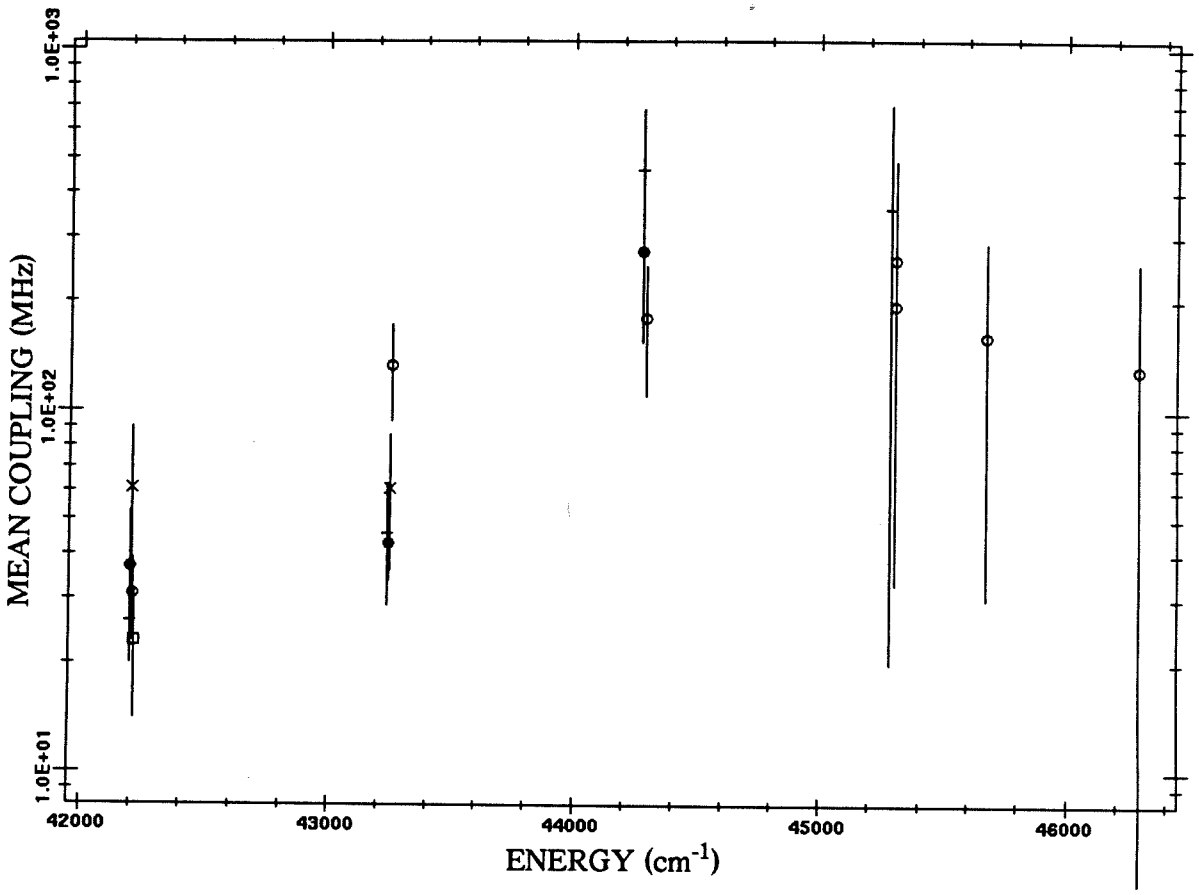
6.5 Conclusion

Ce chapitre succède logiquement à celui dans lequel nous avions mis en évidence la complexité des anticroisements lorsqu'ils étaient analysés individuellement. Nous avions alors été amenés à proposer des couplages de second ordre que nous avons tenté de caractériser. Ici, c'est au spectres d'anticroisements que nous nous sommes intéressés globalement (ou statistiquement). Laissant de coté l'idée des couplages de second ordre, nous avons tenté d'interpréter les



Les points de couleur rouge sont issus de l'analyse par transformée de Fourier des spectres d'anticroisements alors que les points de couleur verte sont issus d'un comptage direct des anticroisements sur les différents spectres.
Les symboles «+» représentent les facteurs puissance des transitions P_1 ($K_s = N_s = I_s = 0$).
Les symboles «•» représentent les facteurs puissance des transitions P_2 ou Q_1 ($K_s = 0$, $N_s = 1$, $I_s = 1$).
Les symboles «o» représentent les facteurs puissance des transitions R_0 ($K_s = N_s = 1$, $I_s = 0$).
Les symboles «×» représentent les facteurs puissance des transitions P_3 ($K_s = 0$, $N_s = 3$, $I_s = 0$).
Les symboles «□» représentent les facteurs puissance des transitions Q_2 ($K_s = N_s = 1$, $I_s = 0$).

FIG. 6.14 - DENSITÉS D'ÉTATS VIBRATIONNELS COUPLÉS ρ_{vib} DÉDUITES DES DENSITÉS D'ANTICROISEMENTS



Les symboles «+» représentent les facteurs puissance des transitions P_1 ($K_s = N_s = I_s = 0$).
Les symboles «•» représentent les facteurs puissance des transitions P_2 ou Q_1 ($K_s = 0$, $N_s = 1$, $I_s = 1$).
Les symboles «o» représentent les facteurs puissance des transitions R_0 ($K_s = N_s = 1$, $I_s = 0$).
Les symboles «×» représentent les facteurs puissance des transitions P_3 ($K_s = 0$, $N_s = 3$, $I_s = 0$).
Les symboles «□» représentent les facteurs puissance des transitions Q_2 ($K_s = N_s = 1$, $I_s = 0$).

FIG. 6.15 - COUPLAGES MOYENS SINGULET-TRIPLET $\langle V \rangle$ DÉDUITS DE DEMI-LARGEURS DES ANTICROISEMENTS

spectres sur la base de couplages *singulet-triplet* de premier ordre (induits par un hamiltonien de type *spin-orbite* ou de dépendance rotationnelle identique), et nous nous sommes aperçus que cette hypothèse réductrice restait acceptable. De toute façon, un autre choix nous aurait entraînés dans une complexité allant bien au-delà des limites fixées par la quantité et la qualité de nos résultats. En tout cas, l'évolution «inflationniste», du produit $\rho_{vib} \cdot \langle V \rangle$ en fonction de l'énergie d'excitation, qui gouverne les processus de relaxation intra-moléculaire est tout à fait bien cernée. Cette «loi» (formule (6.55)) est établie pour les états vibrationnels de plus basse énergie (appartenant à l'état électronique S_1), au-delà, si elle semble s'en écarte c'est que l'allure des spectres d'anticroisements de ne permet pas d'extraire des informations réellement pertinentes à partir de l'instant où les recouvrements d'anticroisements deviennent trop prégnants : conséquence de cette «inflation». Il n'est, bien sûr, pas envisageable que cette «loi» ne subisse pas une relaxation (saturation), la question de savoir à quelle énergie reste partiellement ouverte, dans la mesure où la tendance au nivellement des anticroisements, et, en quelque sorte leur disparition, s'oppose à toute tentative ultime d'analyse.

Il nous reste maintenant à discuter une interprétation physique, compatible avec nos observations, celle-ci est reportée au chapitre 7, elle y associe les caractéristiques des couplages que nous avons discutées au chapitre 5.

On retiendra aussi de ce chapitre, l'absence de corrélation de position des anticroisements dans les spectres obtenus, indépendamment de leur énergie : nous en avons déduit, d'une part, l'absence de répulsion de niveaux, et d'autre part la perturbation systématique des états triplets participant aux anticroisements (impossibilité de déterminer les constantes de rotation triplets). Une «loi» qui pourrait aussi concerner la distribution des éléments de matrice semble assez remarquable, elle est a été déterminée en analysant la distribution des (demi-)largeurs des anticroisements en forme de loi de puissance décroissante. Nous acceptons que cette loi caractérise les éléments de matrice de couplage *singulet-triplet* bien que son origine physique reste obscure. De telles lois de puissance ont déjà été observées sur la molécule de glyoxal avec des facteurs puissance assez semblables ($\zeta \sim -1.5$) (Pebay Peyroula *et al.*, 1986).

Chapitre 7

Interprétations physiques

Nous avons rapporté au cours du chapitre 5 une étude assez exhaustive autour des anticroisements de niveaux en utilisant la méthode des battements quantiques. Les différentes valeurs du facteur de Landé obtenues nous ont permis de mettre en relief une forte perturbation des états triplets participant au couplages. Nous en avons déduit une hypothèse de hiérarchisation des interactions inter-électroniques : $(T_1 \leftrightarrow T_2) > (S_1 \leftrightarrow T) > (S_0 \leftrightarrow T) > (S_1 \leftrightarrow S_0)$. Le chapitre 6, nous a permis de caractériser, moyennant un certain nombre d'hypothèses, un certain nombre de quantités physiques : la densité d'états vibrationnels couplés (ρ_{vib}), le couplage moyen ($\langle V \rangle$) et surtout le produit de ces deux quantités ($\rho_{vib} \cdot \langle V \rangle$) dont le comportement est le plus remarquable de tous. Il s'est, en effet, avéré que cette quantité possédait une évolution «inflationniste» en fonction de l'énergie d'excitation. Les évolutions des deux autres quantités sont elles beaucoup moins flagrantes. En résumé, il semble que nous passions d'un domaine d'énergie ($42200\,\mathrm{cm}^{-1}$ au-dessus de l'état de plus basse énergie) où les anticroisements sont majoritairement de type $S_1 \leftrightarrow (T_1 \leftrightarrow T_2)$ à un domaine d'énergie, $3000\,\mathrm{cm}^{-1}$ plus haut, où les anticroisements $S_1 \leftrightarrow (T_1 \leftrightarrow T_2)$ induisent massivement des anticroisements $S_1 \leftrightarrow S_0$. Il nous appartient maintenant de proposer des origines physiquement plausibles aux comportements observés, et en premier lieu, à celui de la croissance du produit de la densité d'états vibrationnels couplés par le couplage moyen $\rho_{vib} \cdot \langle V \rangle$. Nous abordons là un point plus que délicat, tant et si bien que nous ne prétendons pas à une parfaite exhaustivité des explications, ni à leur pérennité. Au terme d'un certain nombre d'itérations nous présenterons dans ce chapitre trois tentatives d'interprétation, parmi celles-ci, une nous paraît plus vraisemblable.

L'existence d'une barrière de dissociation HCCH $\rightarrow$ HCC + H, située aux alentours de $45900\,(\pm 300)\,\mathrm{cm}^{-1}$, semble relativement bien établie (voir tableaux 7.1 et 7.2), et l'on peut y chercher une première source d'interprétations. Les deux autres interprétations que nous privilégierons sont, d'une part, les effets d'un barrière d'isomérisation *trans* $\leftrightarrow$ *cis* favorisant les couplages *singulet-triplet* ($S_1 \leftrightarrow T$) et *singulet-singulet* ($S_1 \leftrightarrow S_0$), et, d'autre part, les effets d'une intersection entre deux surfaces de potentiel.

7.1 Limite de dissociation de l'état électronique fondamental

La limite de dissociation D_0 (HCC–H) de plus basse énergie admise, du moins celle dont l'efficacité est reconnue[1] est sans doute située au voisinage de 45900 cm^{-1} $\left(C_2H_2\left(\tilde{X}\ ^1\Sigma_g^+\right) \rightarrow HCC\left(\tilde{X}\ ^2\Sigma^+\right) + H\left((1s)^1\ ^2S\right)\right)$, c'est à dire très proche (2000 à 3000 cm^{-1}) des états vibrationnels excités et pour lesquels la quantité $\rho_{vib} \cdot \langle V \rangle$ croit exponentiellement. Cette limite de dissociation pourrait assez raisonnablement provoquer un fort accroissement de la densité d'états vibrationnels puisque les énergies du mode local d'élongation CH et du mode de pliage $\widehat{CCH}$ décroissent rapidement lorsque la longueur de la liaison CH augmente (les modes deviennent «mous»). Nous constatons, cependant, que l'introduction, dans un modèle de calcul de densité d'états vibrationnels, d'un mode local d'élongation CH décrit par un potentiel de Morse ne fait finalement que croître assez faiblement la densité d'états (voir tableau 7.3) ; à l'opposé, les modes de pliages $\widehat{CCH}$ sont beaucoup plus efficaces pour accroître cette densité d'états vibrationnels s'ils sont associés à une grande élongation CH qui accroît le moment d'inertie et réduit la force de rappel à l'équilibre de ce mode.

La raison pour laquelle nous ne privilégions pas cette hypothèse réside dans le fait que le recouvrement vibrationnel des fonctions d'onde des états vibrationnels faiblement excités de l'état électronique S_1 $\left(\left|\psi_{v_{S_1}}\right\rangle\right)$ avec les modes de vibration de grande amplitude de l'état électronique S_0 $\left(\left|\psi_{v_{S_0}}\right\rangle\right)$ décroît très rapidement lorsque la liaison CH s'allonge (c'est à dire lorsque l'énergie croit). Globalement, nous ne pouvons pas envisager que le produit $\rho_{vib} \cdot \left\langle \psi^*_{v_{S_1}} \middle| \psi_{v_{S_0}} \right\rangle$ suive une loi de croissance exponentielle comme nous l'observons.

La possible existence d'autres limites de dissociation, d'états excités par exemple, n'est pas à exclure. En effet, si l'état électronique fondamental $\tilde{X}$ possède une limite de dissociation D_0 située au voisinage de 46000 cm^{-1} au-dessus de l'état de plus basse énergie du puits de potentiel, les autres états électroniques que nous avons considérés jusqu'à présent, possèdent une énergie de dissociation qui ne peut être que plus faible puisque ils sont constitués d'une liaison π_g^* antiliante rendant la structure moléculaire moins stable (cette liaison π explique aussi le pliage de la molécule tout comme l'allongement des liaisons CH et CC : voir tableau 2.1). Cependant, nous pouvons difficilement penser que les énergies de dissociation de ces états soient suffisamment modifiés pour qu'elles aient un effet observable sur nos spectres. Néanmoins, le radical C_2H possède un état électronique $\tilde{A}$ $(^2\Pi)$, situé approximativement 3500 cm^{-1} au-dessus de l'état fondamental $\tilde{X}$ $(^2\Sigma^+)$ (Carrick *et al.*, 1983), qui doit être obtenu par dissociation de l'état $\tilde{A}$ de l'acétylène. En définitive, il reste toute de même que les arguments de recouvrement vibrationnel précédemment évoqués rendent peu crédible l'hypothèse d'attribuer nos observations à des états dissociatifs.

[1] Nous considérons en effet que, s'il existe des canaux dissociatifs situés aux alentours de 44300 cm^{-1}, ils sont ineffectifs, voir tableau 7.1.

AUTEURS	ANNEES	ENERGIES (kcal/mol)	ENERGIES (eV)	ENERGIES (cm^{-1})	COMMENTAIRES
Tsang *et al.*	1962	116		40572	
Wyatt and Stafford	1972	128		44768.7	Chaleur de formation de CH_2 par spectrométrie de masse
Okabe and Dibeler	1973		5.35 (0.05)	43150 (403)	Chaleur de formation de CH_2 par impact de photons
Okabe	1975	144 (1)		50365 (350)	Photodissociation de C_2H_2 en UV du vide, analyse spectrale
McDonald *et al.*	1978		5.38	43393	Photodissociation laser de C_2H_2 (193 nm), analyse spectrale
Janousek *et al.*	1979	132 (5)		46200 (1750)	Déduit de l'affinité électronique et de l'acidité en phase gazeuse de HC_2^-
Frank and Just	1980	124		43367	Photolyse thermique, absorption par résonance atomique
Okabe *et al.*	1985		5.40	43554	Photodissociation laser de C_2H_2 (193 nm), analyse spectrale
Wodtke and Lee	1985	132 (2)		46170 (700)	Photodissociation laser (193 nm) sur jet, analyse par temps de vol
Shiromaru *et al.*	1987		5.75 (0.05)	46377 (403)	Formation par rayonnement synchrotron, analyse de H ionisé
Fujii *et al.* Haijima *et al.*	1988			46339–46673	Photodissociation laser accordable sur jet, analyse par fluores. et MPI
Chen *et al.*	1988			$\leq$ 46240	Excit. laser accordable, analyse par antic. Zeeman et durée de vie
Segall *et al.*	1989	127 (1.5)		44419 (525)	Photodissociation laser (193 nm), analyse par spectro. de temps de vol
Green *et al.*	1989			$\leq$ 44295.3 (65)	Excitation laser accordable, analyse par spectros. d'antic. Stark
Baldwin *et al.*	1990	131 (1)		45818 (350)	Photodissociation laser accordable sur jet, analyse de H ionisé (REMPI)
Erwin *et al.*	1990	131.3 (0.7)		45923 (245)	Affinité d'électrons + acidité en phase gazeuse
Ruscic and Berkowitz	1990		$\leq$ 5.70 (0.02)	45974 (160)	Excitation UV, analyse par spectrométrie de masse des photo-ions
Segall *et al.*	1991	$\leq$ 131.8 (0.5)		$\leq$ 46098 (175)	Photolyse laser (193 nm) en jet supersonique, analyse par temps de vol

TAB. 7.1 - ENERGIES DE DISSOCIATION EXPÉRIMENTALES

AUTEURS	ANNEES	ENERGIES	ENERGIES (cm^{-1})	COMMENTAIRES
White and Schatz	1984	131.5 kcal/mol	45990	POL-CI
Osamura *et al.*	1989	120 (3) kcal/mol	42000 (1050)	MCSCF
Curtiss and Pople	1989	5.79 (0.1) eV	46700 (800)	MP2/6-31G
Bauschlicher Jr. and Langhoff	1990	130.1 (1.0) kcal/mol	45500 (350)	MRCI
Wu and Carter	1990	129.7 kcal/mol	45360	GVB CCCI
Montgomery Jr. and Petersson	1990	131.54 kcal/mol	46007	CBS QCISD
Bauschlicher Jr. and Langhoff	1991	133.4 (2.0) kcal/mol	46660 (700)	MCPF

TAB. 7.2 - ENERGIE DE DISSOCIATION THÉORIQUES (D_0)

Etat vibrat.	Energie (cm^{-1})	7 modes†			5 modes‡		
		(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)
0^0	42200	3800	4275	4550	62	70	85
3^1	43250	4250	4950	5275	67	80	95
3^2	44300	4800	5675	6075	72	90	105
3^3	45300	5550	6350	6950	82	100	120

† Densités d'états vibrationnels (nombre par cm^{-1}) calculées en prenant en compte les 7 modes (dont 2 dégénérés) de vibration de l'état fondamental.
‡ Densités d'états vibrationnelles calculées en prenant en compte les 5 modes de vibration (ce qui équivaut à supposer l'absence de dégénérescence).

(a) Densité due à un comptage direct en supposant une forme de puits harmonique (Kostyk and Welsh, 1980).
(b) Densité obtenue en remplaçant les 2 modes normaux CH (symétrique, et antisymétrique) par 2 modes locaux (potentiel de Morse possèdant une énergie de dissociation de 45900 cm^{-1}).
(c) Densité obtenue en introduisant un certain nombre d'harmonicités (Strey and Mills, 1976).

TAB. 7.3 - DENSITÉS D'ÉTATS VIBRATIONNELS DUES À L'ÉTAT ÉLECTRONIQUE FONDAMENTAL

7.2 Barrière d'isomérisation triplet

D'après les calculs ab-initio concernant les états électroniques triplets (voir tableau 5.3) la barrière d'isomérisation *trans-linéaire-cis* de l'état électronique T_2 se situe dans le voisinage énergétique des états que nous avons étudiés (voir figure 1.1). Pour ce qui est de l'état T_1, toujours d'après les mêmes travaux théoriques, cette barrière devrait être située à beaucoup plus basse énergie. Cependant, il semble que cet état électronique puisse posséder une barrière d'isomérisation vers le radical vinylidène placée dans la zone d'énergie sondée. Ce sont les manifestations de ces possibles barrières d'isomérisation sur la quantité $\rho_{vib} \cdot \langle V \rangle$ que nous allons décrire ici.

La localisation énergétique de ces barrières d'isomérisation doit cependant être regardée avec un certain nombre de précautions puisque, si nous en croyons des travaux théoriques récents (Osamura *et al.*, 1989), la transition entre les états de configurations *trans* et *cis* de l'état électronique S_1 ne se ferait pas par le passage dans une configuration linéaire mais par une géométrie *gauche* d'énergie plus faible. Ces auteurs proposent, par ailleurs, une valeur de l'énergie de dissociation D_0 nettement plus faible que celle qui est communément admise (voir tableau 7.2), ce qui nous conduit à une certaine prudence par rapport aux valeurs numériques proposées.

L'hypothèse d'une médiation à travers des états triplets en configuration pliée *cis* est fortement suggérée par les mesures du moment dipolaire électrique effectuées par Peter Green et Evan Abramson (Abramson, 1985 ; Green, 1989) au MIT. En effet, en utilisant l'effet Stark et la méthode des battements quantiques (mesures de polarisabilité), ils ont observé que, dans la région d'énergie voisine et au-dessus de l'état vibrationnel 3^2, de nombreux états rovibrationnels possédaient un caractère plié *cis* puisque les polarisabilités mesurées étaient une centaine de fois supérieures à celle attendues pour la molécule dans sa configuration centro-symétriques. Il semble bien que les états rotationnels de l'état vibrationnel 0^0 soient dépourvus de caractère *cis* alors que ce caractère devient manifeste lorsque l'on accroît l'énergie vibrationnelle par l'intermédiaire du mode ν_3'. Les évaluations numériques du moment dipolaire électrique n'ont, cependant, pas permis de préciser si l'isomère non centrosymétrique couplé est de type diméthyne ou vinylidène.

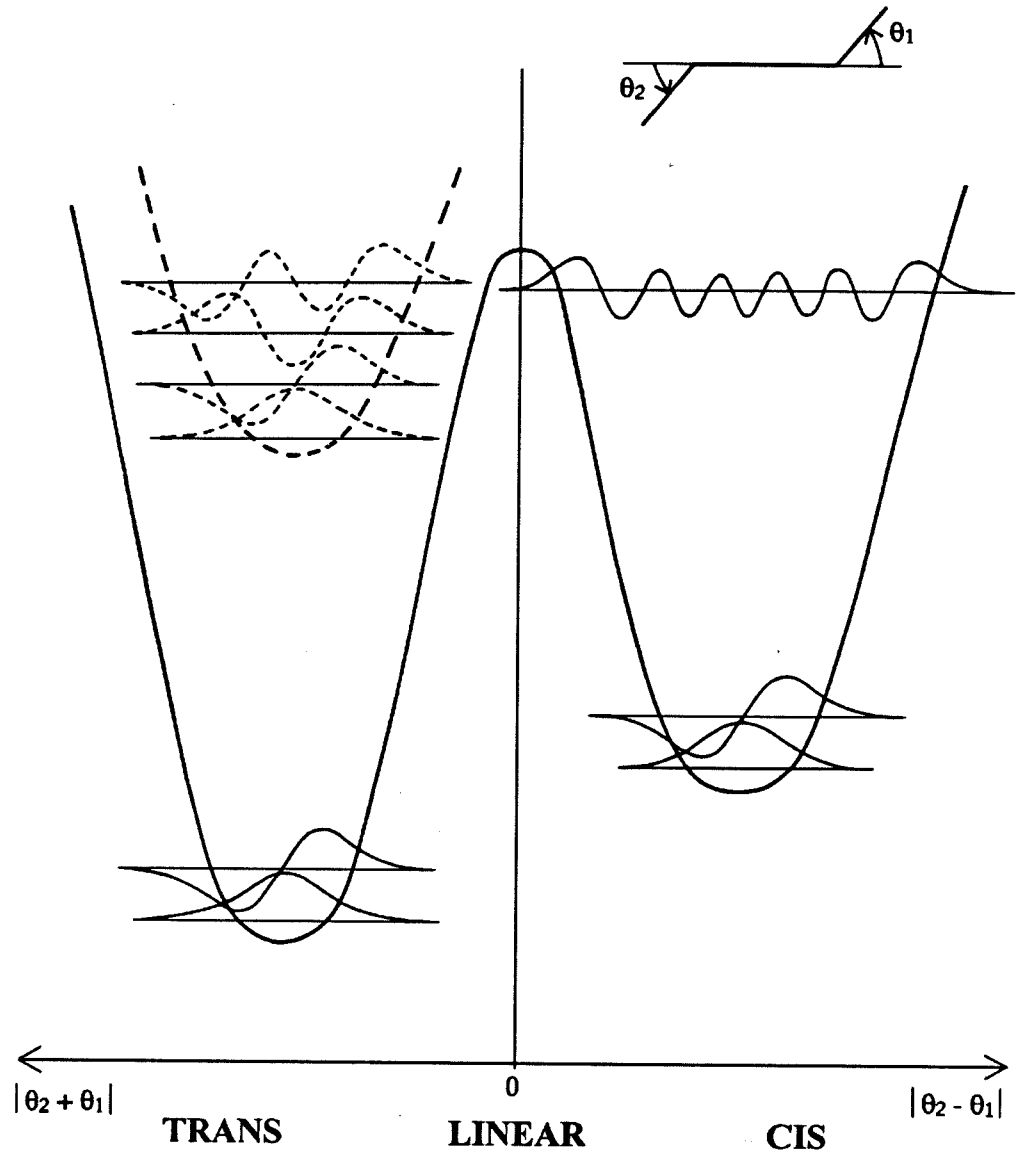
7.2.1 Effets de la barrière d'isomérisation sur les couplages $S_1 \leftrightarrow T$

Les effets d'une barrière d'isomérisation doivent être pris en compte si, accroissant l'énergie vibrationnelle de l'état électronique S_1, notamment par l'intermédiaire du mode de vibration ν_3' (lequel tend à linéariser la molécule: voir figure 2.2), il se produit une augmentation des couplages entre les états vibrationnels excités et les états vibrationnels en configuration pliée *cis* de l'état électronique T_2 par exemple (ou bien encore de l'isomère vinylidène). Le fait que les géométries des états électroniques S_1 et T_2 soient, semble-t-il, très proches (Wetmore

and Schaefer III, 1978) : ils possèdent un décalage de $7000\,\mathrm{cm}^{-1}$ approximativement (voir tableau 5.3), nous incite à penser que l'intégrale de recouvrement vibrationnel entre états (rovibrationnels) quasi dégénérés de ces deux surfaces de potentiel est grandement réduite par la quasi orthogonalité des fonctions d'onde vibrationnelles. Nous en déduisons que le recouvrement vibrationnel entre les états S_1 et T_2 ne peut-être efficace qu'entre des états de géométrie différente (*trans* et *cis*) à condition que les lobes des fonctions d'onde se recouvrent suffisamment. C'est ce que nous avons tenter de représenter sur la figure 7.1 où, au voisinage du sommet de la barrière d'isomérisation triplet la linéarisation supposée de la molécule permet un recouvrement des fonctions d'onde par l'intermédiaire des lobes qui possèdent une extension, à décroissance exponentielle, significative au-delà des points tournants classiques. Le mode vibrationnel normal utilisé pour l'excitation de la molécule tend aussi à la rendre linéaire au fur et à mesure que le nombre de quanta dans celui-ci croit, et que simultanément l'on se rapproche du sommet de la barrière d'isomérisation ; ce raisonnement crédibilise une croissance forte (voire exponentielle) des recouvrements vibrationnels (avec l'énergie d'excitation), donc des couplages $S_1 \leftrightarrow T_2$, notamment avec les états vibrationnels triplet *cis* ν_6 (pliage $\widehat{\mathrm{CCH}}$ antisymétrique de T_2) tendant eux aussi à linéariser le molécule (voir figure 2.2). Au-dessus du sommet de la barrière d'isomérisation, les recouvrements vibrationnels entre des fonctions d'onde triplets et les fonctions d'onde singulets, même constituées de plusieurs quanta de mode ν_3', doivent fortement décroître puisque la probabilité de trouver la fonction d'onde triplet dans l'état linéaire redevient très faible (les lobes assurant le recouvrement n'existant plus). Le «dépassement» du sommet de cette barrière, observé par une diminution du produit $\rho_{vib} \cdot \langle V \rangle$, au-delà d'une certaine énergie, serait une bonne façon de diagnostiquer sa présence. Hélas, la limite supérieure des états vibrationnels fait obstacle à cette observation puisque nous atteignons une limite de dissociation faisant disparaître le signal de fluorescence (Fujii, *et al.*, 1988).

Le raisonnement que nous venons de développer fait abstraction des couplages inter-électroniques ($T_1 \leftrightarrow T_2$). En fait, si nous admettons que les recouvrements vibrationnels entre les fonctions d'onde vibrationnelles de l'état singulet S_1 et celles des états triplets (T_1 et T_2) sont faibles, en raison de l'orthogonalité des fonctions d'onde puisque, finalement la forme du puits de l'état triplet T_1 est très similaire à celle de l'état T_2 (à une inversion des énergies de fond de puits *trans* et *cis* près), alors l'état excité 0^0 ne donne que de faibles éléments de matrice de couplage avec l'un et l'autre de ces deux états triplets. Nous continuons, tout de même, à penser qu'il existe de forts couplages entre les deux états électroniques triplets, ces couplages (*spin-orbite*, magnétisme orbital ou autres) sont quasiment insensibles à l'existence de la barrière d'isomérisation triplet, du moins, dans la zone d'énergie que nous avons sondée, parce que nous sommes largement au-dessus des fonds de puits *trans* et *cis* de l'état triplet T_1.

L'effet de linéarisation de la molécule, obtenu par excitation du mode ν_3, a aussi comme conséquence de favoriser le recouvrement vibrationnel entre les états électroniques S_0 et S_1, l'accroissement des facteurs de Frank-Condon est parfaitement observé à travers l'évolution de l'intensité des transitions d'absorption $S_0 \leftrightarrow S_1$ par exemple, lorsque l'on passe de l'état vibrationnel 0^0 aux états 3^2 ou 3^3.



En trait continu épais: le puits de potentiel triplet; en traits continus fins: l'allure de quelques fonctions d'onde vibrationnelles. En trait discontinu épais: le puits de potentiel singulet; en traits discontinus fins: l'allure des fonctions d'onde vibrationnelles singulets de plus basse énergie.
Les deux puits de potentiel sont supposés être de géométrie quasi identique.
Le recouvrement vibrationnel des états $S_1(trans)$ et $T(trans)$ est fondamentalement réduit par l'orthogonalité des fonctions d'onde. Le recouvrement entre les fonctions d'onde vibrationnelles de l'états $S_1(trans)$ faiblement excitées et celles de l'état $T(cis)$ est faible: les espaces de configurations sont disjoints. Lorsque les fonctions d'onde de l'état $S_1(trans)$ possèdent quelques quanta de vibration du mode de pliage ν_3' (linéarisant la molécule) le recouvrement vibrationnel devient plus important au voisinage du sommet de la barrière d'isomérisation: l'extension des fonctions d'onde (au-delà des points tournant classiques) dans la géométrie linéaire devenant plus grande.

FIG. 7.1 - ALLURE DES FONCTIONS D'ONDE VIBRATIONNELLES DANS LES MODES DE PLIAGE $\widehat{CCH}$

7.2.2 Effets de la barrière d'isomérisation sur les couplages $S_0 \leftrightarrow T$

Les états vibrationnels hautement excités de l'état fondamental S_0 doivent posséder de plus amples éléments de matrice de couplage d'origine *spin-orbite* (ou *spin-rotation*, voir magnétisme orbital) avec des états vibrationnels triplets de l'isomère en configuration *cis* (pliée *cis* ou vinylidène) plutôt qu'avec des états vibrationnels de l'isomère en configuration *trans*. En effet, les interactions mettant en jeu l'opérateur moment cinétique sont interdites entre les états électroniques de symétrie u et g (symétrie par inversion des fonctions d'onde électroniques) alors qu'elles sont parfaitement permises entre les états électroniques S_0 (A_1) et T_1 (B_2), et S_0 (A_1) et T_2 (A_2). Nous en déduisons que nécessairement :

$$\left\langle S_0 \left| \vec{\mathbf{L}} \right| T(trans) \right\rangle \ll \left\langle S_0 \left| \vec{\mathbf{L}} \right| T(cis) \right\rangle \tag{7.1}$$

Le même argument de symétrie permet d'ailleurs d'exclure les couplages directs entre les états électroniques S_0 et S_1 par ce même type d'opérateur.

Sur les spectres d'anticroisements que nous avons obtenus à la plus faible des énergies d'excitation possible (excitation de l'état vibrationnel 0^0) nous n'observons quasiment que des couplages *singulet-triplet* de type : $S_1 \leftrightarrow (T_1(trans) \leftrightarrow T_2(trans))$. L'orthogonalité des fonctions d'onde explique la faiblesse des éléments de matrice de couplage ($\langle V \rangle \sim 30\,\mathrm{MHz}$) et leur faible nombre[2] $\left(\rho_{vib} \sim 3\,\text{niveaux/cm}^{-1}\right)$: le sommet de la barrière d'isomérisation est trop éloigné pour permettre un recouvrement efficace des lobes des fonctions d'onde vibrationnelles situés au-delà des points tournant des états iso-énergétiques $S_1(trans)$ et $T_2(cis)$: nous n'observons pas d'anticroisements $S_1 \leftrightarrow S_0$ détectables. Par contre, sur les spectres d'anticroisements obtenus à plus haute énergie, et à mesure que les effets du sommet de la barrière d'isomérisation *trans-cis* se font sentir, des états vibrationnels triplets de l'isomère *cis*, agissent comme des médiateurs car ils possèdent un bien meilleur facteur de recouvrement avec les états vibrationnels excités possesseur d'un mode de vibration linéarisant la molécule : les anticroisements entre états rovibrationnels des états électroniques S_1 et S_0 deviennent, d'abord détectables, puis massivement induits. Cette hypothèse a comme conséquence, non seulement, l'«inflation» exponentielle du produit $\rho_{vib} \cdot \langle V \rangle$, mais aussi, la forte croissance de la densité d'états vibrationnels couplés ρ_{vib} et l'augmentation des couplages moyens (voir paragraphe 6.4).

7.3 Croisements de surfaces de potentiel

C'est certainement, là, l'hypothèse la plus séduisante, mais c'est celle dont nous avons les plus grandes difficultés à cerner les multiples caractéristiques.

[2] Ce nombre correspond approximativement à celui résultant des seuls états vibrationnels des états T_1 et T_2 (voir paragraphe 5.6).

Si, une nouvelle fois, nous nous intéressons aux allures des surfaces de potentiel théoriques, c'est parce qu'elles présentent une intersection entre deux d'entre elles (surfaces des états électroniques S_1 et T_3) lorsqu'elles sont développés en fonction de l'angle de pliage $\widehat{CCH}$ (Demoulin, 1975; Lischka and Karpfen, 1986). Cette intersection est nettement visible sur la figure 2.6 et l'énergie de croisement entre l'état T_3 (^3B_u) et l'état $\tilde{X}$ (^1A_u) est très voisine de la région d'énergie que nous avons excitée et à l'intérieur de laquelle nous observons une croissance exponentielle du produit $\rho_{vib} \cdot \langle V \rangle$.

Ces prédictions théoriques devraient être développées en vu d'examiner plus précisément les intensités des couplages pouvant exister entre ces deux surfaces; en effet ils pourraient être de même ordre que ceux observés sur la molécule de dioxyde d'azote (NO_2) où une intersection conique perturbe massivement les surfaces de potentiel (Hirsch *et al.*, 1990; Hirsch *et al.*, 1991) allant jusqu'à être à l'origine du «chaos» vibronique observé sur les spectres d'excitation (Persch *et al.*, 1988; Zimmermann *et al.*, 1988; Delon *et al.*, 1991).

Les couplages entre états rovibrationnels de l'état électronique excité S_1 et de l'état électronique triplet T_3 ne peuvent, à eux seuls, expliquer le comportement observé sur la densité d'états vibrationnels triplets, en effet, la densité d'états vibrationnels due à l'état T_3 reste trop faible au voisinage de $44000\,cm^{-1}$ (faible écart entre les fonds de puits de potentiel S_1 et T_3). Comme nous l'avons déjà largement précisé précédemment, nous recherchons un mécanisme qui permette, d'une part d'obtenir de forts éléments de matrice de couplage (et en nombre suffisant) entre états triplets (à l'origine T_1 et T_2, mais se pourraient être T_3 et T_1 ou T_2) et, d'autre part, d'induire massivement des couplages vers les états vibrationnels hautement excités de fondamental S_0.

La symétrie électronique de l'état T_3 dans sa configuration *trans* est tout à fait adaptée pour que des couplages *singulet-triplet* soient possibles s'ils impliquent l'opérateur moment cinétique, par contre, elle est tout autant défavorable que celle des états T_1 et T_2 pour ce qui est des couplages avec l'état S_0 par ce type d'opérateur.

Vis à vis de l'interaction des deux surfaces de potentiel de multiplicité différente nous pouvons penser, à priori, que celle-ci est plus faible que celle qui peut se manifester entre deux états de même multiplicité: cela dépend, bien entendu, du type d'opérateur introduit pour décrire l'interaction, il est ici nécessaire qu'il soit d'un autre type que purement vibronique (rupture à l'approximation de Born-Oppenheimer, effet Herzberg-Teller) comme cela est soupçonné être le cas dans la molécule de NO_2.

Le possible rôle de l'interaction des surfaces de potentiel tel que nous l'avons envisagé, souffre, cependant, d'une faiblesse majeure, en effet, il ne permet normalement pas d'induire un caractère *cis* dans les fonctions d'onde singulets alors que ce comportement fait partie des observations que nous devons interpréter (voir début du paragraphe 7.2). Ceci explique pourquoi cette dernière hypothèse d'interaction entre deux surfaces de potentiel n'est pas plus développée.

7.4 Conclusions

Parmi les trois tentatives d'interprétations que nous venons de développer pour interpréter la croissance exponentielle du produit $\rho_{vib} \cdot \langle V \rangle$ aucune ne peut sembler totalement adaptée, et c'est bien une raison suffisante pour que toutes en restent à un stade d'hypothèses bien que nos préférences aillent vers les effets issus d'une barrière d'isomérisation triplet *trans-cis*. Toutes nos hypothèses s'appuient sur des prédictions théoriques concernant les surfaces de potentiel (limite de dissociation, énergies et symétries des états électroniques) qui, suivant la confiance que l'on accepte d'apporter à ces prédictions, apportent des explications plus ou moins conformes à nos observations. Cela signifie, entre autre, que certaines hypothèses ont sans doute été laissées dans l'ombre puisque nous n'avons qu'une connaissance partielle des surfaces de potentiel électroniques. Par exemple, il serait bon de connaître le développement de ces surfaces suivant d'autres coordonnées que le mode de pliage $\widehat{CCH}$, tel que l'élongation CH. En effet, les interactions entre surface de potentiel pourraient être beaucoup plus importantes suivant cette coordonnée si nous en croyons des résultats extrapolés de la molécule de HCN (Wodtke and Lee, 1985).

Compte tenu des résultats expérimentaux que nous avons présentés, de plus amples arguments en faveur de l'une ou l'autre des hypothèses pourraient être obtenus en approfondissant, voire en réexaminant, les divers modèles théoriques notamment par le biais des surfaces de potentiel. D'un point de vue expérimental, il est tout à fait dommageable que nous ne puissions quasiment pas exciter d'autres modes vibrationnels que le mode ν_3'. De même que les effets de barrières d'isomérisation ou de croisement de surfaces de potentiel doivent être, somme toute, assez localisés, il aurait été souhaitable de pouvoir dépasser l'énergie de $46000\,\mathrm{cm}^{-1}$ mais cela n'a malheureusement pas été possible: la disparition de la lumière de fluorescence de l'état $\tilde{A}$ au-delà de $46300\,\mathrm{cm}^{-1}$ est une limite sévère. Enfin, une caractérisation plus fine du moment dipolaire électrique des anticroisements en champ magnétique serait d'une grande pertinence, ceci nécessiterait l'utilisation conjuguée, d'un champ magnétique et d'un champ électrique, qu'il n'est certes pas aisé de mettre en œuvre mais cela est parfaitement envisageable. D'évidence, nous serions alors aidés dans l'interprétation de nos résultats. Nous noterons toutefois que l'interprétation d'un certain nombre de résultats obtenus sous le seul effet d'un seul champ électrique n'est pas aussi simple qu'elle en soit exempte d'ambiguïté (Green, 1989).

Chapitre 8

Conclusion générale

Nous ne reprendrons pas, ici, l'ensemble des résultats obtenus puisque chacun des chapitres possède sa propre conclusion détaillant les résultats qui y sont développés, nous y renvoyons donc le lecteur. Néanmoins, ce dernier chapitre sera l'occasion de replacer les apports marquants obtenus sur la molécule d'acétylène et d'ouvrir une perspective à ce travail.

Alors que, dans la gamme d'énergie que nous avons étudiée ici, les études de spectroscopie électronique effectuées en absorption n'avaient pas révélé d'irrégularités flagrantes, elles avaient même permis de déterminer avec une grande précision les constantes spectroscopiques sans que l'adaptation aux modèles ait donné lieu à des «acrobaties» particulières, l'étude par anticroisements de niveaux a, par contre, mis en évidence un comportement plus incertain. Il faut dire que des précédents travaux du MIT pouvait déjà laisser présager cette complexité. Les travaux de l'équipe de R.W. Field avaient permis de s'engager sur les voies moins traditionnelles des limites de dissociation, d'isomérisation, etc... qui sont encore assez loin de faire l'unanimité interprétative. L'étude que nous proposons ici s'est heurtée, de manière un peu similaire, au mêmes difficultés; la synthèse de l'ensemble des données expérimentales nous semble encore promise à des perspectives assez spéculatives, à moins que?

8.1 Bilan

Le travail que nous venons de présenter a révélé (une nouvelle fois !) le caractère imprévisible de l'acétylène, et c'est peut être là son «charme». L'étude en champ magnétique intense a permis de formuler un certain nombre d'interprétations qui ne se sont cependant pas montrées à la hauteur de nos espérances initiales. En tout cas, cette étude nous a permis de mettre en évidence le rôle potentiel d'une barrière d'isomérisation *trans-cis* triplet, ce qui ne manque pas d'originalité.

Cette interprétation s'est appuyée sur des résultats obtenus en champ électrique au MIT et, sur l'évolution du produit de «la densité d'états couplés par le couplage moyen» (déduit

du produit de la densité d'anticroisements par leur largeur moyenne) en fonction de l'énergie d'excitation que nous avons observée. L'analyse par battements quantiques des anticroisements a permis d'affiner leurs caractéristiques et de montrer, par l'intermédiaire des facteurs de Landé, la forte perturbation des états triplets couplés. Nous avons attribué les grandes densités d'états observées à l'existence de couplage $S_1 \leftrightarrow (T \leftrightarrow S_0)$ puisque seule la densité d'états vibrationnels hautement excités de l'état électronique S_0 peut constituer le réservoir d'états compatible avec nos observations.

L'interprétation proposée de l'existence d'une barrière d'isomérisation *cis-trans* fait jouer un rôle tout à fait privilégié au mode de pliage $\widehat{CCH}$ symétrique (ν_3') car il a tendance à linéariser la molécule. C'est cependant le seul mode qui soit réellement excitable optiquement dans cette molécule, ce qui fait que nous n'avons pas pu disposer d'éléments comparatifs alors même que l'existence de modes promoteurs dans la redistribution d'énergie intra-moléculaire est l'objet de vives controverses. Nous sommes, bien sûr, parfaitement conscients de la fragilité de l'hypothèse qui gagnerait à être mieux cernée, éventuellement par le biais de simulations numériques. En tout état de fait, le processus de croissante «inflationniste» des transferts d'énergie entre états singulet et triplet («inter-system crossing») a été rarement aussi nettement mis en évidence dans de petites molécules polyatomiques. Ces observations se heurtent, cependant, à des modèles simples basés sur l'évolution des facteurs de recouvrement vibrationnel. Ceci mérite donc d'être particulièrement souligné.

Pour ce qui est de la forte perturbation des états triplets, l'hypothèse de couplages *triplet-triplet* ($T_1 \leftrightarrow T_2$) intenses semble la plus raisonnable, le terme hamiltonien responsable de tels couplages n'a pas réellement fait l'objet de nos spéculations. L'approfondissement de cette étude nécessiterait des moyens d'analyse plus fins sur lesquels nous reviendrons.

En définitive, je pense que nous avons largement dégagé un certain nombre de caractéristiques des états excités de la molécule d'acétylène. Si nos observations ne permettent pas de promouvoir cette molécule au rang de molécule modèle, nous garderons à l'esprit que les processus de désexcitation non-radiatifs, à la base des phénomènes de phosphorescence, font l'objet de travaux divers et variés car ils marquent de manière essentielle les molécules organiques de plus grande taille que l'acétylène. En fin de compte, nous espérons avoir contribué à une meilleure perception de ces processus physico-chimiques.

8.2 Perspectives

Chacun des comportements que nous avons rapportés pourrait faire l'objet de développements futurs. Par exemple l'«inter-system crossing» nécessiterait de caractériser les processus de désexcitation des états triplets (peuplés par anticroisements), mais ils restent bien loin de faire l'objet de protocoles d'études réalistes : l'observation de transitions interdites telles que des transitions *triplet-singulet* sur l'acétylène ne paraît pas évidente. Par contre, le caractère *cis* de l'acétylène dans ces états triplets pourrait être mieux caractérisé en superposant un champ

électrique statique au champ magnétique (dont les qualités d'homogénéité spatiales et temporelles restent plus que jamais essentielles). Cette étude consisterait à caractériser, en premier lieu, des états triplets par anticroisements Zeeman (comme nous l'avons maintes fois réalisé), puis à les caractériser du point de vue de leur moment dipolaire électrique par effet Stark.

Pour ce qui concerne la meilleure caractérisation des couplages, aussi bien *singulet-triplet* que *triplet-triplet*, le futur passe inévitablement par la détermination des caractéristiques des anticroisements les plus larges qui dominent les spectres. Ceci peut être atteint par au moins deux techniques. D'une part, il est possible d'envisager l'analyse des décroissances temporelles par des digitaliseurs de transitoires de beaucoup plus large bande passante, et ils existent jusqu'au GHz, voir au-delà. D'autre part, la réalisation de lasers plus résolvants «spectralement» permettrait d'obtenir des spectres dont nous soyons en mesure de suivre l'évolution en fonction du champ magnétique (voir paragraphe 5.1).

La possibilité d'obtenir des largeurs spectrales plus faibles que celles dont nous disposions ($\sim$ 3 GHz en UV) est tout à fait envisageable: deux techniques différentes sont candidates. La plus performante du point de vue de la résolution nécessite d'employer un laser à colorant continu (bleu) dont le doublage est effectué intra-cavité. Des résolutions de l'ordre de la dizaine de MHz ont été obtenues à Nimègue dans le groupe de Léo Meerts. Cependant, compte tenu de la faible intensité de tel faisceau laser, les transitions les moins actives optiquement peuvent présenter quelques difficultés d'étude. Bien évidemment, ce type de laser nécessite une excitation en jet supersonique pour s'affranchir de l'effet Doppler. Par contre, une résolution spectrale de l'ordre de 100 MHz est elle aussi, parfaitement envisageable, avec un fonctionnement pulsé. La manière d'obtenir ce type de faisceau fait appel à le technique de post-amplification. Le faisceau de départ est issu d'un laser continu (pompé par un laser à Argon ionisé), monomode et asservi (dans sa version la plus ambitieuse), qui est ensuite amplifié par un laser pulsé. Ce type de laser à déjà fait l'objet de réalisations dans le domaine de longueur d'onde 560–620 nm (Cromwell *et al.*, 1989), leur extension dans le domaine bleu ne doit pas présenter de problèmes particuliers. Le faisceau continu peut être, soit bleu (stilbène à 440 nm), soit rouge (DCM à 660 nm). Le laser permettant l'amplification dans des cuves de colorants ordinaires (Coumarine ou LDC), étant un laser à Nd:YAG soit doublé, soit triplé. Il ne reste alors plus qu'à effectuer un doublement ou un triplement de fréquence, suivant le domaine initial de longueur d'onde adopté, par un cristal de BBO (ou de LBO). La qualité spectrale résultante dépend essentiellement de la qualité du faisceau de pompe à Nd:YAG; il serait donc, nécessaire de se trouver dans des conditions de «Fourier transform»; la meilleure résolution sera donc obtenue par un laser à Nd:YAG, injecté par diode continue, offrant un faisceau monomode quasi gaussien. Un largeur spectrale inférieure à 100 MHz est envisageable.

Les différentes techniques suggérées offrent toutes leurs propres spécificités, elles doivent être adaptées aux ambitions techniques et scientifiques; d'évidence, la réalisation de lasers UV haute résolution fait parti des enjeux des années à venir.

Annexe A

Références bibliographiques

E. Abramson, *PhD Thesis*, MIT, Cambridge MA, U.S.A. (1985).

E. Abramson, R.W. Field, D. Imre, K.K. Innes and J.L. Kinsey, *The Journal of Chemical Physics*, 80, 2298–2300 (1984).

E. Abramson, R.W. Field, D. Imre, K.K. Innes and J.L. Kinsey, *The Journal of Chemical Physics*, 83, 453–465 (1985).

G. Amat and Nielsen, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2, 152–162 (1958).

G. Aubert, *Le courrier du CNRS*, 51, 45–51 (1983).

D.P. Baldwin, M.A. Buntine and D.W. Chandler, *The Journal of Chemical Physics*, 93, 6578–6584 (1990).

C.W. Bauschlicher Jr. and S.R. Langhoff, *Chemical Physics Letters*, 171, 42–48 (1990).

C.W. Bauschlicher Jr. and S.R. Langhoff, *Chemical Physics Letters*, 177, 133–138 (1991).

S.W. Benson, *International Journal of Chemical Kinetics*, 21, 233–243 (1989).

P.R. Bevington, *Data reduction and error analysis for physical sciences*, McGraw-Hill, New-York (1969).

F. Bitter, *Colloques Internationaux du CNRS* Grenoble-Paris, 166, 19–29 (1967).

J.S. Binkley, *Journal of the American Chemical Society*, 106, 603–609 (1984).

M. Bixon and J. Jortner, *The Journal of Chemical Physics*, 48, 715–726 (1968).

M. Bixon and J. Jortner, *The Journal of Chemical Physics*, 50, 3284–3290 (1969).

O. Bohigas and M.J. Giannoni and C. Schmit, *Physical Review Letters*, 52, 1–4 (1983).

O. Bohigas, *Chaos and Quantum Physics*, Les Houches, Editors : M.J. Giannoni, A. Voros and J. Zinn-Justin, North-Holland (1991).

M. Born K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal lattices*, Oxford University Press, London (1968).

M. Born and R. Oppenheimer, *Annalen des Physik*, 84, 457–484 (1927).

E. Boursey, H. Damany, J. D'Incan, C. Effantin and A. Topouzkhanian, *Optics Communication*, 68, 114–117 (1988).

M. Bouten, *Physica*, 42, 572–580 (1969).

I.C. Bowater, J.M. Brown and A. Carrington, *Proceedings of the Royal Society of London A*, 333, 265–288 (1973).

M.J. Bramley, W.H. Green Jr. and N.C. Handy, *Molecular Physics*, 73, 1183–1208 (1991).

J.C.D. Brand and C.G. Stevens, *The Journal of Chemical Physics*, 58, 3331–3338 (1973).

T.A. Brody, J. Flores, J.B. French, P.A. Mello, A. Pandey and S.S.M. Wong, *Reviews of Modern Physics*, 53, 385–479 (1981).

J.M. Brown, J.H. Hougen, K.P. Huber, J.W.C. Johns, I. Kopp, H. Levebvre-Brion, A.J. Merer, D.A. Ramsay, J. Rostas and R.N. Zare, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 55, 500–503 (1975).

J.M. Brown, T.C. Steimle, M.E. Coles and R.F. Curl Jr., *The Journal of Chemical Physics*, 74, 3668–3672 (1981).

P.R. Bunker, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, Academic Press, New-York (1979).

S.M. Burnett, A.E. Stevens, C.S. Feigerle and W.C. Lineberger, *Chemical Physics Letters*, 100, 124–128 (1983).

C.S. Burton and H.E. Hunziker, *The Journal of Chemical Physics*, 57, 339–347 (1972).

A. Campargue, M. Chenevier and F. Stoeckel, *Journal of Molecular Physics*, 151, 275–281 (1992).

P.G. Carrick, J. Pfeiffer, R.F. Curl Jr., E. Koester, F.K. Tittel and J.V.V. Kasper, *The Journal of Chemical Physics*, 76, 3336–3337 (1982).

P.G. Carrick, A.J. Merer and R.F. Curl Jr., *The Journal of Chemical Physics*, 78, 3652–3658 (1983).

F.G. Celii, P.E. Pehrsson, H.t. Wang and J.E. Butler, *Applied Physics Letters*, 52, 2043–2045 (1988).

Y. Chen, D.M. Jonas, C.E. Hamilton, P.G. Green, J.L. Kinsey and R.W. Field, *Berichte der Bunsen-gesellschaft für Physikalische Chemie*, 92, 329–336 (1988).

Y. Chen, D.M. Jonas, J.L. Kinsey and R.W. Field, *The Journal of Chemical Physics*, 91, 3976–3987 (1989).

M.S. Child and R.T. Lawton, *Faraday Discussion of the chemical Society*, 71, 273–285 (1981).

M.S. Child and L. Halonen, *Lectures in Advanced Chemical Physics*, 57, 1–58 (1984).

C. Chuangtian, W. Bochang, J. Aidong and Y. Guiming, *Scientia Sinica*, 28, 235–243 (1985).

C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloë, *Mécanique Quantique*, Hermann, Paris (1986).

M. Combes, Th. Encrenaz, L. Vapillon and Zéau, *Astronomy and Astrophysics*, 34, 33–35 (1974).

M.P. Conrad and H.F. Schaefer III, *Journal of the Americam Chemical Society*, 100, 7820–7823 (1978).

R. Courtin, D. Gautier, A. Marten, B. Bézard and R. Hanel, *The Astrophysical Journal*, 287, 899–916 (1984).

F.F. Crim, *Annual Review of Physical Chemistry*, 35, 657–691 (1984).

E. Cromwell, T. Trickl, Y.T. Lee and A.H. Kung, *Review of Scientific Instruments*, 60, 2888–2892 (1989).

R.F. Curl Jr., *The Journal of Chemical Physics*, 37, 779–784 (1962).

R.F. Curl Jr. and J.K. Kinsey, *The Journal of Chemical Physics*, 35, 1758–1765 (1961).

L.A. Curtiss and J.A. Pople, *The Journal of Chemical Physics*, 91, 2420–2423 (1989).

H.L. Dai, R.W. Field and J.L. Kinsey, *The Journal of Chemical Physics*, 82, 2161–2163 (1985).

J.H. Davis, W.A. Goddard III and L.B. Harding, *Journal of the American Chemical Society*, 99, 2919–2925 (1977).

D. Delande and J.C. Gay, *Physical Review Letters*, 57, 2006–2009 (1986).

D. Delande, *Chaos and Quantum Physics*, Les Houches, Editors: M.J. Giannoni, A. Voros and J. Zinn-Justin, North-Holland (1991).

A. Delon, Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble, FRANCE (1991).

A. Delon and R. Jost, *The Journal of Chemical Physics*, 95, 5686–5700 (1991).

A. Delon, R. Jost and M. Lombardi, *The Journal of Chemical Physics*, 95, 5701–5718 (1991).

A. Delon, P. Dupré and R. Jost, en préparation

D. Demoulin, *Chemical Physics*, 11, 329–341 (1975).

D. Demoulin and M. Jungen, *Theoretical Chimica Acta*, 34, 1–17 (1974).

J. Derouard, *Thèse de 3ième cycle*, Université de Grenoble I, FRANCE (1976).

J. Derouard, R. Jost and M. Lombardi, *Le Journal de Physique Lettres*, 37, L135–L138 (1976).

J. Derouard, M. Lombardi and R. Jost, *J. Physique*, 41, 819–830 (1980).

H.J. Dewey, *IEEE Journal of Quantum electronics*, QE-12, 303–306 (1976).

M. Drabbels and W.L. Meerts, communication privée (1991).

P. Drossart, B. Bezard, S. Atreya, J. Lacy, E. Serabyn, A. Tokunaga and Th. Encrenaz, *Icarus*, 66, 610–618 (1986).

P. Dupré, Thèse de 3ième cycle, Université de Grenoble I, FRANCE (1983).

P. Dupré, *Applied Optics*, 26, 860–871 (1987a).

P. Dupré, *Optics Communication*, 64, 431–436 (1987b).

P. Dupré, *Dye Lasers*, SPIE, Bellingham, WA, U.S.A., MS45, 27–38 (1992).

P. Dupré, R. Jost, M.Lombardi, C. Michel and A. Tramer, *Chemical Physics*, 82, 25–39 (1983).

P. Dupré, R. Jost and M. Lombardi, *Chemical physics*, 91, 355–372 (1984).

P. Dupré, R. Jost, M. Lombardi, P.G. Green, E. Abramson and R.W. Field, *Chemical Physics*, 152, 293–318 (1991).

C.E. Dykstra and H.F. Schaefer III, *Journal of the American Chemical Society*, 100, 1378–1382 (1978).

F.J. Dyson, *Journal of Mathématical Physics*, 3, 140–175 (1962a).

F.J. Dyson, *Journal of Mathématical Physics*, 3, 1199–1215 (1962b).

B. Eckhardt, J.M. Gomez Llorente and E. Pollack, *Chemical Physics Letters*, 174, 325–332 (1990).

A.R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, Princeton University Press, New–Jersey (1960).

T. Encrenaz, M. Combes and Y. Zeau, *Astronomy and Astrophysics*, 70, 29 (1978).

K.M. Erwin, J. Ho and W.C. Lineberger, *The Journal of Chemical Physics*, 91, 5974–5992 (1989).

K.M. Ervin, S. Gronert, S.E. Barlow, M.K. Gilles, A.G. Harrison, V.M. Bierbaum, C.H. DePuy, W.C. Lineberger and G.B. Ellison, *Journal of the American Chemical Society*, 112, 5750–5759 (1990).

A. Fahr and A.H. Laufer, *Journal of Physical Chemistry*, 89, 2906–2909 (1985).

P.M. Felker and A.H. Zewail, *The Journal of Chemical Physics*, 82, 2961–2974 (1985a).

P.M. Felker and A.H. Zewail, *The Journal of Chemical Physics*, 82, 2975–2993 (1985b).

P.M. Felker and A.H. Zewail, *The Journal of Chemical Physics*, 82, 2994–3002 (1985c).

W.M. Flicker, O.A. Mosher and A. Kuppermann, *The Journal of Chemical Physics*, 69, 3311–3320 (1978).

W. Forst, *Theory of Unimolecular Reactions*, Academic Press, New-York (1973).

P. Frank and Th. Just, *Combustion and Flame*, 38, 231–248 (1980).

M. Fujii, A. Haijima and M. Ito, *Chemical Physics Letters*, 150, 380–385 (1988).

G.W. Funke and G. Herzberg, *Physical Review*, 49, 100 (1936).

M.M. Gallo, T.P. Hamilton and H.F. Schaefer III, *Journal of the American Chemical Society*, 112, 8714–8719 (1990).

A. Goldman, F.J. Murcray, R.D. Blatherwick, F.S. Bonomo, F.H. Murcray, D.G. Murcray and R.J. Cicerone, *Journal of Geophysical Research*, 86, 12,143–12,146 (1981).

V.H. Göpfert-Bonn, *Zeitschrift für Wissenchaftliche Photographie*, 34, 156–173 (1935).

P.G. Green, *PhD Thesis*, MIT, Cambridge MA, U.S.A. (1989).

P.G. Green, J.L. Kinsey and R.W. Field, *The Journal of Chemical Physics*, 91, 5160–5163 (1989).

T. Guhr and H.A. Weidenmüller, *Chemical Physics*, 146, 21–38 (1990).

P.C. Haarhoff, *Molecular Physics*, 7, 101–117 (1963).

A. Haijima, M. Fujii and M. Ito, *The Journal of Chemical Physics*, 92, 959–968 (1990).

C. Hamilton, R.W. Field, T.R. Huet and M. Herman, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 137, 427–429 (1989).

R. Hanel, B. Conrath, F.M. Flasar, V. Kunde, W. Maguire, J. Pearl, J. Pirraglia, R. Samuelson and L. Herath, *Science*, 212, 192–200 (1981).

E. Haller, H. Köppel and L.S. Cederbaum, *Chemical Physics Letters*, 101, 215–220 (1983).

L. Halonen, M.S. Child and S. Carter, *Molecular Physics*, 47, 1097–1112 (1982).

J.C. Han, C. Ye, M. Suto and L.C. Lee, *The Journal of Chemical Physics*, 90, 4000–4007 (1989).

R. Hanel, B. Conrath, F.M. Flasar, V. Kunde, W. Maguire, J. Pearl, J. Pirraglia, R. Samuelson, D. Cruikshank, D. Gautier, P. Gierasch, L. Horn and C. Ponnamperuma, *Science*, 215, 544–548 (1982).

U. Hartmann, H.A. Weidenmüller and T. Guhr, *Chemical Physics*, 150, 311–320 (1991).

W.L. Hase and D.F. Feng, *The Journal of Chemical Physics*, 61, 4690–4699 (1974).

J.C. Henninger, B.G. Wicke and W. Klemperer, *The Journal of Chemical Physics*, 65, 2798–2804 (1976).

M. Herman, T.R. Huet, Y. Kabbadji and J. Wander Auwera, *Molecular Physics*, 72, 75–88 (1991a).

M. Herman, M. Abbouti Temsamani, J. Vander Auwera and R. Ottinger, *Chemical Physics Letters*, 185, 215–219 (1991b).

G. Herzberg, *Transactions of the Faraday Society*, 27, 378–384 (1931).

G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*

I *Spectra of Diatomic Molecules* (1950)

III *Electronic Spectra of Polyatomic Molecules* (1966)

Van Nostrand Reinhold, New-York.

G. Herzberg, *Discussions of the Faraday Society*, 35, 7–29 (1963).

J. Hietanen and J. Kauppinen, *Molecular Physics*, 42, 411–423 (1981).

J.J. Hillman, D.E. Jennings, G.W. Halsey and Shachar Nadler, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 146, 389–401 (1991).

G. Hirsch, R.J. Buenker and C. Petrongolo, *Molecular Physics*, 70, 835–848 (1990).

G. Hirsch, R.J. Buenker and C. Petrongolo, *Molecular Physics*, 73, 1085–1099 (1991).

T.A. Holme and R.D. Levine, *The Journal of Chemical Physics*, 89, 3379–3381 (1988).

T.A. Holme and R.D. Levine, *Chemical Physics*, 131, 169–190 (1989).

J. Hornos and F. Iachello, *The Journal of Chemical Physics*, 90, 5284–5291 (1989).

J.T. Hougen, *The Journal of Chemical Physics*, 39, 358–365 (1963).

J.T. Hougen and J.K.G. Watson, *The Canadian Journal of Physics*, 43, 298–320 (1965).

H. Howard and G.W. King, *The Journal of Chemical Chemistry*, 37, 700–707 (1959).

W.E. Howard and E.W. Schlag, *The Journal of Chemical Physics*, 68, 2679–2685 (1978).

Y.C. Hsu, P.R. Wang, M.C. Yang, D. Papousek, Y.T. Chen and W.Y. Chiang, *Chemical Physics Letters*, 190, 570–513 (1992).

T.R. Huet and M. Herman, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 137, 396–419 (1989).

T.R. Huet, M. Herman and J.W.C. Johns, *The Journal of Chemical Physics*, 94, 3407–3414 (1991).

J.S. Hutchinson, W.P. Reinhardt and J.T. Hynes, *The Journal of Chemical Physics*, 79, 4247–4260 (1983).

J.S. Hutchinson, J.T. Hynes and W.P. Reinhardt, *The Journal of Physical and Chemistry*, 90, 3528–3532 (1986).

F. Iachello, S. Oss and R. Lemus, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 149, 132–151 (1991).

C.K. Ingold and G.W. King, *Nature*, 169, 1101–1102 (1952).

C.K. Ingold and G.W. King, *Journal of the Chemical Society*, 2725–2755 (1953).

K.K. Innes, *The Journal of Chemical Physics*, 22, 863–876 (1954).

C. Jaffe and M.E. Kellman, *The Journal of Chemical Physics*, 92, 7196–7204 (1990).

B.K. Janousek, J.I. Brauman and J. Simons, *The Journal of Chemical Physics*, 71, 2057–2061 (1979).

D.M. Jonas, *PhD Thesis*, MIT, Cambridge, MA U.S.A. (1992).

J. Jortner and R.S. Berry, *The Journal of Chemical Physics*, 48, 2757–2766 (1968).

R. Jost and M. Lombardi, Lecture Notes in Physics: *Quantum Chaos and Statistical Nuclear Physics*, Edited by T.H. Seligman and H. Nishiah, Springer-Verlag (1986).

B.R. Judd, *Angular momentum theory for diatomic molecules*, Academic press, New-York (1975).

Y. Kabbagj, M. Herman, G. Di Lonardo, L. Fusina and J.W.C. Johns, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 150, 535–565 (1991).

W.E. Kammer, *Chemical Physics Letters*, 6, 529–532 (1970).

M.E. Kellman, *The Journal of Chemical Physics*, 76, 4528–4534 (1982).

G.W. King, R.M. Hainer and P.C. Cross, *The Journal of Chemical Physics*, 11, 27–42 (1943).

G.W. King, *Spectroscopy and Molecular Structure*, Holt Rinehart and Winston, inc. New-York (1965).

G.B. Kishakowsky, *Physical Review* 37, 276–278 (1931).

A.N. Kolmogorov, Lectures Notes in Physics : *Stochastic Behavior in Classical and Quantum Hamiltonian Systems*, Edited by G. Casati and J. Ford, Springer-Verlag (1979).

W. Kolos, *Journal of Molecular Structure*, 46, 76–92 (1978).

G.A. Korn and T.M. Korn, *Mathematical Handbook for Scientists and Engineers*, McGraw-Hill, New-York (1968).

E. Kostyk and H.L. Welsh, *Canadian Journal of Physics*, 58, 534–543 (1980a).

E. Kostyk and H.L. Welsh, *Canadian Journal of Physics*, 58, 912–920 (1980b).

A. Kuppermann, J.K. Rice and S. Trajmar, *The Journal of Physical Chemistry*, 72, 3894–3903 (1968).

J.H. Lacy, N.J. Evans II, J.M. Achtrtmann, D.E. Bruce, J.F. Arens and J.S. Carr, *The Astrosphysical Journal*, 342, L43–L46 (1989).

W.J. Lafferty and A.S. Pine, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 141, 223–230 (1990).

W.E. Lamb Jr., *Physical Review*, 85, 259–279 (1952).

L. Landau and E. Lifchitz, *Mécanique Quantique*, Editions du MIR, Moscou (1980).

H. Lefebvre-Brion and R.W. Field, *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules*, Academic Press, New-York (1986).

L. Leviandier, M. Lombardi, R. Jost and J.P. Pique, *Physical Review Letters*, 56, 2449–2452 (1986).

A. Levin and C.F. Meyer, *Journal of the Optical Society of America*, 16, 137–164 (1928).

H. Lischka and A. Karpfen, *Chemical Physics*, 102, 77–89 (1986).

M. Lombardi, *Excited States*, 7, 163–241, Edited by E. Lim, Academic Press, New-York (1988).

M. Lombardi, R. Jost, C. Michel and A. Tramer, *Chemical Physics*, 46, 273–279 (1980).

M. Lombardi, R. Jost, C. Michel and A. Tramer, *Chemical Physics*, 47, 355–363 (1981).

M. Lombardi, P. Labastie, M.C. Bordas and M. Broyer, *The Journal of Chemical Physics*, 89, 3479–3490 (1988).

M. Lombardi, J.P. Pique, U. Brühlmann and J.R. Huber, *Chemical Physics*, 156, 163–175 (1991).

P. Luc and J. Cariou, *Atlas du spectre de la molécule de tellure*, Laboratoire Aimé Cotton, CNRS II 91405 Orsay FRANCE (1980).

R.A. Marcus and O.K. Rice, *Journal of Physical and Colloidal Chemistry*, 55, 894–908 (1951).

Y. Matsui, H. Yabe and Y. Hirose, *Japanese Journal of Applied Physics*, 29, 1552–1560 (1990).

J. Max, *Méthodes et Techniques du Traitement du Signal et Applications*, Masson, Paris (1972).

J.R. McDonald, A.P. Baronavsky and V.M. Donnelly, *Chemical Physics*, 33, 161–170 (1978).

C.A. Mead and D.G. Truhlar, *The Journal of Chemical Physics*, 77, 6090–6098 (1982).

R. Mecke and R. Ziegler, *Zeitschrift für Physik*, 99, 217–235 (1936).

R. Mecke and R. Ziegler, *Zeitschrift für Physik*, 101, 405–417 (1936).

M.L. Mehta, *Nuclear Physics*, 18, 395–419 (1960).

M.L. Mehta, *Random Matrices and Statistical Theory of Energy Levels*, Academic Press, New-York (1967).

A. Messiah, *Mécanique quantique*, tome II, Dunod, Paris (1964).

F. Metz, *Chemical Physics*, 18, 385–399 (1976).

J. Mezziane, E. Boursey and A. Topouzkhanian, *Journal de Physique* IV, à paraitre (1991).

Y. Mitsuda, K. Tanaka and T. Yoshida, *Journal of Applied Physics*, 67, 3604–3608 (1990).

J.A. Montgomery Jr., and G.A. Petersson, *Chemical Physics Letters*, 168, 75–78 (1990).

H.H. Nielsen, *Reviews of Modern Physics*, 23, 90–136 (1951).

A. Nitzan, J. Jortner and P.M. Rentzepis, *Proceedings of the Royal Society of London A*, 327, 367–391 (1972).

D.W. Noid, M.L. Koszykowski and R.A. Marcus, *Annual Review of Physical Chemistry*, 32, 267–309 (1981).

N. Ochi and S. Tsuchiya, *Chemical Physics Letters*, 140, 20–25 (1987).

N. Ochi and S. Tsuchiya, *Chemical Physics*, 152, 319–336 (1991).

H. Okabe and V.H. Dibeler, *The Journal of Chemical Physics*, 59, 2430–2435 (1973).

H. Okabe, *The Journal of Chemical Physics*, 62, 2782–2787 (1975).

H. Okabe, *The Journal of Chemical Physics*, 85, 2772–2278 (1981).

H. Okabe, *The Journal of Chemical Physics*, 78, 1312–1317 (1983).

H. Okabe, R.J. Cody and J.E. Allen Jr., *Chemical Physics*, 92, 67–73 (1985).

G.S. Orton and H.H. Aumann, *Icarus*, 32, 431–436 (1977).

Y. Osamura, H.F. Schaefer III, S.K. Gray and W.H. Miller, *Journal of the American Chemical Society*, 103, 1904–1907 (1981).

Y. Osamura, F. Mitsuhashi and S. Iwata, *Chemical Physics Letters*, 164, 205–209 (1989).

E. Pebay-Peyroula, R. Jost, M. Lombardi and P. Dupré, *Chemical Physics*, 102, 417–435 (1986).

E. Pebay-Peyroula, A. Delon and R. Jost, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 132, 123–151 (1988).

I.C. Percival, *Advances in Chemical Physics*, 36, 1–61 (1977).

M. Peric, R.J. Buenker and S.O. Peyerimhoff, *Molecular Physics*, 53, 1177–1193 (1984).

G. Persch, E. Mehdizadeh, W. Demtröder, Th. Zimmermann, H. Köppel and L.S. Cederbaum, *Berichte der Bunsen-gesellschaft für Physikalische Chemie* 32, 312–318 (1988).

J.C. Picoche, P. Rub J.C. Vallier and H.J. Schneider-Muntau, *High Field Magnetism*, North-Holland, 257–265 (1983).

J.P. Pique, Y. Chen, R.W. Field and J.L. Kinsey, *Physical Review Letters*, 58, 475–478 (1987).

J.P. Pique, Y.M. Engel, R.D. Levine, Y. Chen, R.W. Field and J.L. Kinsey, *The Journal of Chemical Physics*, 88, 5972–5974 (1988).

J.P. Pique, M. Joyeux, J. Manners and G. Sitja, *The Journal of Chemical Physics*, 95, 8744–8752 (1991).

J. Pliva, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 44, 145–164 (1972a).

J. Pliva, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 44, 165–182 (1972b).

W.F. Polik, D.R. Guyer and C.B. Moore, *The Journal of Chemical Physics*, 92, 3453–3470 (1990).

C.E. Porter (Editor), *Statistical Theories of Spectra : Fluctuations*, Academic Press, New-York (1965).

M. Quack, *Annual Review of Physics and Chemistry*, 41, 839–874 (1990).

M.A. Ratner and B.R. Sundheim, *Chemical Physics Letters*, 10, 56–58 (1971).

W.T. Raynes, *The Journal of Chemical Physics*, 41, 3020–3032 (1964).

O.K. Rice and H.C. Ramsperger, *The journal of the American Chemical Society*, 49, 1617–1629 (1927).

S.T. Ridgway, *The Astrophysical Journal*, 187, L41–L43 (1974); erratum 192, L52.

C.P. Rinsland, R. Zander, C.B. Farmer, R.H. Norton and J.M. Russell III, *Journal of Geophysical research*, 92, 11951–11964 (1987).

P.J. Robinson and K.A. Holbrook, *Unimolecular Reactions*, Wiley-Interscience, New-York (1972).

B. Ruscic and J. Berkowitz, *The Journal of Chemical Physics*, 93, 5586–5593 (1990).

R.L. Sams and W.J. Lafferty, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 125, 99–114 (1987).

K.V.L.N. Sastry, P. Helminger, A. Charo, E. Herbst and F.C. De Lucia, *The Astrophysical Journal*, 251, L119–L120 (1981).

G.J. Scherer, K.K. Lehmann and W. Klemperer, *The Journal of Chemical Physics*, 78, 2817–2832 (1983).

G.J. Scherer, Y.C. Chen, R.L. Redington, J.L. Kinsey and R.W. Field, *Journal of Chemical Physics*, 85, 6315–6323 (1986).

C. Schmit, *Chaos and Quantum Physics*, Les Houches, Editors: M.J. Giannoni, A. Voros and J. Zinn-Justin, North-Holland (1991).

J. Segall, R. Lavi, Y. Wen and C. Wittig, *The Journal of Physical Chemistry*, 93, 7289–7292 (1989).

J. Segall, Y. Wen, R. Lavi, R. Singer and C. Wittig, *The Journal of Physical Chemistry*, 95, 8078–8081 (1991).

G.W. Series, *Physical Review*, 136, A684–688 (1964).

S. Shih, S.D. Peyerimhoff and R.J. Buenker, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 64, 167–179 (1977).

H. Shiromaru, Y. Achiba, K. Kimura and Y.T. Lee, *The Journal of Physical Chemistry*, 91, 17–19 (1987).

R.C. Singleton, *Communications of the Association for Computing Machinery*, 11, 776–779 (1968).

L.N. Sinitra, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 84, 57–59 (1980).

N.B. Slater, *Proceedings of the Royal Society of London*, A218, 224–244 (1953).

N.B. Slater, *Theory of Unimolecular Reactions*, Cornell University Press, Ithaca, New-York (1959).

B.C. Smith and J.S. Winn, *The Journal of Chemical Physics*, 89, 4638–4645 (1988).

B.C. Smith and J.S. Winn, *The Journal of Chemical Physics*, 94, 4120–4130 (1991).

J.C. Stephenson, J.A. Blazy and D.S. King, *Chemical Physics*, 85, 31–38 (1984).

G. Strey and I.M. Mills, *The Journal of Molecular Spectroscopy*, 59, 103–115 (1976).

C.G. Stevens and J.C.D. Brand, *The Journal of Chemical Physics*, 58, 3324–3330 (1973).

B.G. Sumpter and D.L. Thompson, *The Journal of Chemical Physics*, 82, 4557–4565 (1985).

B.G. Sumpter and D.L. Thompson, *The Journal of Chemical Physics*, 86, 2805–2817 (1985).

D.G. Sumpter and D.W. Noid, *Chemical Physics*, 160, 393–403 (1992).

R.L. Sundberg, E. Abramson, J.L. Kinsey and R.W. Field, *The Journal of Chemical Physics*, 83, 466–475 (1985).

C.H. Townes and A.L. Schawlow, *Microvawe Spectroscopy*, McGrawn-Hill, New-York (1975).

W. Tsang, S.H. Bauer and M. Cowperthwaite, *The Journal of Chemical Physics*, 36, 1768–1775 (1962).

A.T. Tokunaga, R.F. Knacke and T. Owen, *The Astrophysical Journal*, 209, 294–301 (1976).

A.T. Tokunaga, R.F. Knacke, S.T. Ridgway and L. Wallace, *The Astrophysical Journal*, 232, 603–615 (1979).

S. Trajmar, J.K. Rice, P.S.P. Wei and A. Kuppermann, *Chemical Physics Letters*, 1, 703–705 (1968).

D.G. Truhlar, W.L. Hase and J.Y. Hynes, *The Journal of Physical Chemistry*, 87, 2664–2682 (1983).

K.D. Tucker, M.L. Kutner and P. Thaddeus, *The Astrophysical Journal*, 193, L115–L119 (1974).

J.C. Van Craen, M. Herman, R. Colin and J.K.G. Watson, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 111, 185–197 (1985).

J. Vander Auwera, T.R. Huet, M. Herman, C. Hamilton, J.L. Kinsey and R.W. Field, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 137, 381–395 (1989).

J.H. Van Vleck, *Reviews of Modern Physics*, 23, 213–227 (1951).

R. Wallace, *Chemical Physics*, 98, 197–205 (1985).

J.K.G. Watson, M. Herman, J.C. Van Craen and R. Colin, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 95, 101–132 (1982) ; plus tables déposées au journal.

M. Weissbluth, *Atoms and Molecules*, Academic Press, New-York (1978).

H.R. Wendt, H. Hippler and H.E. Hunziker, *The Journal of Chemical Physics*, 70, 4044–4048 (1979).

R.W. Wetmore and H.F. Schaefer III, *The Journal of Chemical Physics*, 69, 1648–1654 (1978).

K.A. White and G.C. Schatz, *The Journal of Physical Chemistry*, 88, 2049–2057 (1984).

H. Wieder and T.G. Eck, *Physical Review*, 153, 103–112 (1967).

E.P. Wigner, *Group Theory*, Academic Press, New-York (1960).

D.G. Wilden, P.J. Hicks and J. Comer, *Journal of Physics B*, 10, L403–L407 (1977).

P.G. Wilkinson, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2, 387–404 (1958).

E.B. Wilson Jr., J.C. Decius and P.C. Cross, *Molecular Vibrations*, Mc Graw Hill, New-York (1955).

D. Wintgen and H. Friedrich, *Physical Review Letters*, 57, 571–574 (1986).

A.M. Wodtke and Y.T. Lee, *The Journal of Physical Chemistry*, 89, 4744–4751 (1985).

A.A. Wolf, *American Journal of Physics*, 37, 531–556 (1969).

D. Wolff and H. Zacharias, *Chemical Physics Letters*, 174, 563–567 (1990).

S.S.M. Wong, Lecture Notes : *Chaotic Behavior in Quantum System*, Edited by G. Casati, Nato ASI Series 120 (1985).

S.C. Woo, F.K. Liu, T.C. Chu and W. Chih, *The Journal of Chemical Physics*, 6, 240 (1938).

C.J. Wu and E.A. Carter, *Journal of the American Chemical Society*, 112, 5893–5895 (1990).

T.Y. Wu and A.T. Kiang, *The Journal of Chemical Physics*, 7, 178–186 (1939).

J.R. Wyatt and F.E. Stafford, *The Journal of Physical Chemistry*, 76, 1913–1918 (1972).

R.S. Yalamanchi and K.S. Harshavardhan, *Journal of Applied Physics*, 68, 5941–5943 (1990).

K. Yamanouchi, N. Ikeda, S. Tsuchiya, D.M. Jonas, J.K. Lundberg, G.W. Adamson and R.W. Field, *The Journal of Chemical Physics*, 95, 6330–6342 (1991).

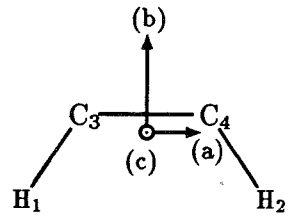
W.B. Yan, J.L. Hall, J.W. Stephens, M.L. Richnow and R.F. Curl Jr., *The Journal of Chemical Physics*, 86, 1657–1661 (1987).

X. Zhan, O. Vaittinen, E. Kauppi and L. Halonen, *Chemical Physics Letters*, 180, 310–316 (1991).

T. Zimmermann, H. Köppel, L.S. Cederbaum, G. Persch and W. Demtröder, *Physical Review Letters*, 61, 3–6 (1988).

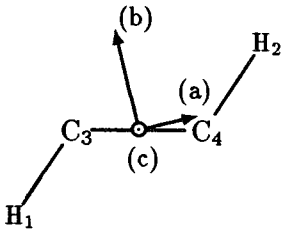
Annexe B

Tables de symétrie



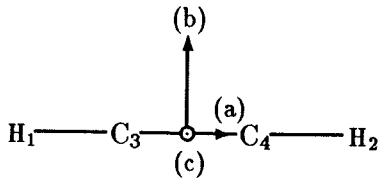
$C_{2v}(M)^2$:	E	$(12)(34)$	E^*	$(12)(34)^*$	R	
	1	1[2]	1[2]	1[2]	1	
C_{2v} :	E	C_{2b}	σ_{ab}	σ_{bc}		
Equiv. rot.:	R^0	R_b^π	R_c^π	R_a^π	$R^{2\pi}$	
A_1 :	1	1	1	1	1	: T_b, α_{aa}, α_{bb}, α_{cc}
A_2 :	1	1	-1	-1	1	: $\widehat{J}_b$, α_{ac}, Γ^*
B_1 :	1	-1	-1	1	1	: $\widehat{J}_a$, α_{bc}
B_1 :	1	-1	1	-1	1	: T_a, $\widehat{J}_c$, α_{ab}
$E_{1/2}$:	2	0	0	0	-2	

Table de symétrie du groupe $C_{2v}(M)^2$



$C_{2h}(M)^2$:	E	$(12)(34)$	E^*	$(12)(34)^*$	R	$R(12)(34)^*$	
	1	1[2]	1[2]	1[2]	1	1	
C_{2h} :	E	C_{2c}	σ_{ab}	i			
Equiv. rot.:	R^0	R_c^π	R_c^π	R^0	$R^{2\pi}$	$R^{2\pi}$	
A_g :	1	1	1	1	1	1	: $\widehat{J}_c$, α_{aa}, α_{bb}, α_{cc}, α_{ab}
A_u :	1	1	-1	-1	1	-1	: T_c, Γ^*
B_g :	1	-1	-1	1	1	1	: T_c, $\widehat{J}_a$, $\widehat{J}_b$, α_{ac}, α_{bc}
B_u :	1	-1	1	-1	1	-1	: T_a, T_b
$E_{g/2}$:	2	0	0	2	-2	-2	: sep
$E_{u/2}$:	2	0	0	-2	-2	2	: sep

Table de symétrie du groupe $C_{2h}(M)^2$



$D_{\infty h}(EM)^2$:	E_0	E_ϵ	...	∞E_0^*	$(12)(34)_\pi^*$	$(12)(34)_{\pi+\epsilon}^*$	...	$\infty(12)(34)_\epsilon$	R	RE_ϵ	...	$R(12)(34)_\pi^*$	$R(12)(34)_{\pi+\epsilon}^*$	...	
	1	2	...	∞[x 2]	1	1	...	∞[x 2]	1	2	...	1	2	...	
$D_{\infty h}$:	E	$2C_\infty^\epsilon$	...	$\infty\sigma_v^{(\epsilon/2)}$	i	$2S_\infty^{\pi+\epsilon}$	...	$\infty C_2^{(\epsilon/2)}$			...		...		
Equiv. rot.:	R^0	$R_z^{-\epsilon}$	...	$R^\pi_{(\pi+\epsilon)/2}$	R^0	$R_z^{-\epsilon}$	...	$R^\pi_{\epsilon/2}$	$R^{2\pi}$	$R_z^{2\pi-\epsilon}$	...	$R^{2\pi}$	$R_z^{2\pi-\epsilon}$	...	
$(+s)\Sigma_g^+$:	1	1	...	1	1	1	...	1	1	1	...	1	1	...	$\alpha_{xx}+\alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
$(-a)\Sigma_g^-$:	1	1	...	-1	1	1	...	-1	1	1	...	1	1	...	$\hat{J}_z$
$(+a)\Sigma_u^+$:	1	1	...	1	-1	-1	...	-1	1	1	...	-1	-1	...	T_z
$(-s)\Sigma_u^-$:	1	1	...	-1	-1	-1	...	1	1	1	...	-1	-1	...	Γ^*
Π_g :	2	$2\cos\epsilon$	...	0	2	$2\cos\epsilon$	...	0	2	$2\cos\epsilon$	...	2	$2\cos\epsilon$	...	$(\hat{J}_x, \hat{J}_y), (\alpha_{xz}, \alpha_{yz})$
Π_u :	2	$2\cos\epsilon$	...	0	-2	$-2\cos\epsilon$	...	0	2	$2\cos\epsilon$	...	-2	$-2\cos\epsilon$	...	(T_x, T_y)
Δ_g :	2	$2\cos 2\epsilon$	...	0	2	$2\cos 2\epsilon$	...	0	2	$2\cos 2\epsilon$	...	2	$2\cos 2\epsilon$	...	$(\alpha_{xx}-\alpha_{yy}, \alpha_{xy})$
Δ_u :	2	$2\cos 2\epsilon$	...	0	-2	$-2\cos 2\epsilon$	...	0	2	$2\cos 2\epsilon$	...	-2	$-2\cos 2\epsilon$	...	
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	...	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	...	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	...	$\vdots$	$\vdots$	...	
$E_{g/2}$:	2	$2\cos(\epsilon/2)$	...	0	2	$2\cos(\epsilon/2)$	...	0	-2	$-2\cos(\epsilon/2)$	...	-2	$-2\cos(\epsilon/2)$	...	
$E_{u/2}$:	2	$2\cos(\epsilon/2)$	...	0	-2	$-2\cos(\epsilon/2)$	...	0	-2	$-2\cos(\epsilon/2)$	...	2	$2\cos(\epsilon/2)$	...	
$E_{3g/2}$:	2	$2\cos(3\epsilon/2)$	...	0	2	$2\cos(3\epsilon/2)$	...	0	-2	$-2\cos(3\epsilon/2)$	...	-2	$-2\cos(3\epsilon/2)$	...	
$E_{3u/2}$:	2	$2\cos(3\epsilon/2)$	...	0	-2	$-2\cos(3\epsilon/2)$	...	0	-2	$-2\cos(3\epsilon/2)$	...	2	$2\cos(3\epsilon/2)$	...	
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	...	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	...	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	...	$\vdots$	$\vdots$	...	

Table de symétrie du groupe $D_{\infty h}(EM)^2$

LEGENDES

accompagnant les tables de symétrie des différents groupes moléculaires

Sous chacun des éléments des classes de symétrie on a indiqué le nombre d'éléments dans la classe (le nombre entre crochets correspond aux groupes doubles de spins).

E représente l'opération identité,

(12) représente l'opération de permutation des noyaux identiques 1 et 2,

E^* représente l'opération d'inversion de toutes les coordonnées de toutes les particules,

$(12)^*$ représente l'opération de permutation puis d'inversion (voir, opérations précédentes),

R représente la rotation d'angle π de la molécule totale.

R_a^π, R_b^π et R_c^π sont les rotations d'angle π autour des axes respectifs a, b et c,

$R_z^{2\pi+\beta}$ est la rotation d'angle 2π suivie d'une rotation d'angle β autour de l'axe z.

$\widehat{J}_\alpha$ est une composante d'opérateur moment cinétique,

T_α est une coordonnées de translation,

Γ^* est une représentation de caractère $+1$ pour l'opération de permutation et -1 pour l'opération de permutation inversion.

C_{2h}	$D_{\infty h}$	C_{2v}
A_g	Σ_g^+	A_1
B_g	Σ_g^-	B_1
B_u	Σ_u^+	B_1
A_u	Σ_u^-	A_2
$A_u + B_u$	Π_u	$A_1 + B_1$
$A_g + B_g$	Π_g	$A_2 + B_2$
$A_u + B_u$	Δ_u	$A_2 + B_2$
$A_g + B_g$	Δ_g	$A_1 + B_1$
$A_u + B_u$	Φ_u	$A_1 + B_1$

Table de corrélation des groupes C_{2v}, C_{2h} et $D_{\infty h}$

Table des figures

1.1 Diagramme d'énergie de l'acétylène 3

2.1 Référentiel moléculaire et axes de mondre inertie 21
2.2 Modes de vibration et symétries de l'acétylène 39
2.3 Symétries rotationnelles des niveaux d'énergie d'une toupie asymétrique 43
2.4 Symétries rovibroniques (Γ_{rve}) d'une molécule linéaire 46
2.5 Diagramme de Walsh pour une molécule HAAH 48
2.6 Courbes de potentiel de l'acétylène 49

3.1 Energies normalisées en fonction de l'énergie réduite 94
3.2 Largeurs normalisées des anticroisements en fonction de l'énergie réduite 96
3.3 Evolution des amplitudes relatives des anticroisements en fonction γ_t 102
3.4 Evolution des demi-largeurs des anticroisements en fonction de γ_t 104
3.5 Croisements évités dans un cas particulier de couplage à 3 niveaux 108
3.6 Evolution du «facteur de Landé local» au voisinage d'un anticroisment induit . . 109
3.7 Evolution des amplitudes normalisées d'un anticroisement induit 115
3.8 Largeur réduite d'un anticroisement induit en fonction de $\frac{V_{it}}{E_0}$ 116
3.9 Signaux d'anticroisements dans des interactions à 3 niveaux 118

4.1 Vue schématique du montage expérimental 122
4.2 Cavité oscillatrice du laser à colorant 128
4.3 Schéma du laser à colorant 130
4.4 Dispositif de synchronisation du laser 136
4.5 Réponse impulsionnelle d'un photomultiplicateur défectueux 138
4.6 Réponse impulsionnelle d'un photomultiplicateur en bon état 139

5.1 Spectre de la sous-bande $2_0^1\,\nu_0^2\,K_0^1$ en jet supersonique 145
5.2 Spectres de C_2H_2 pour 2 valeurs de champ magnétique 146

5.3 Croisement de niveaux évité obtenu sur une spectroscopie d'excitation 148
5.4 Quatre spectres d'anticroisements obtenus sur des transitions P_1 151
5.5 Détails d'un spectre d'anticroisements 153
5.6 Diagramme des couplages spin-orbite singulet-triplet 155
5.7 Spctres d'anticroisements de l'état 0^0 $K_s = N_s = I_s = 0$ 156
5.8 Spectre d'anticroisements de l'état 3^1 $K_s = N_s = I_s = 0$ 157
5.9 Spectre d'anticroisements de l'état 3^2 $K_s = N_s = I_s = 0$ 158
5.10 Spectre d'anticroisements de l'état 3^3 $K_s = N_s = I_s = 0$ 159
5.11 Spectre d'anticroisements de l'état 0^0 $K_s = 0$, $N_s = I_s = 1$ 161
5.12 Spectre d'anticroisements de l'état 0^0 $K_s = N_s = 1$, $I_s = 0$ 163
5.13 Spectre d'anticroisements de l'état 3^1 $K_s = N_s = 1$, $I_s = 0$ 164
5.14 Spectre d'anticroisements de l'état 3^2 $K_s = N_s = 1$, $I_s = 0$ 165
5.15 Spectre d'anticroisements de l'état 3^3 $K_s = N_s = 1$, $I_s = 0$ 166
5.16 Spectre d'anticroisements de l'état 3^3 $K_s = N_s = 1$, $I_s = 0$ 167
5.17 Spectre d'anticroisements de l'état 3^4 $K_s = N_s = 1$, $I_s = 0$ 168
5.18 Histogramme des demi-largeurs des anticroisements de l'état 0^0, $K_s = N_s = I_s = 0$179
5.19 Diagramme amplitude, demi-largeur de l'état 0^0, $K_s = N_s = I_s = 0$ 180
5.20 Spectres d'anticroisements de l'état 0^0, $K_s = N_s = 1$, $I_s = 0$ 183
5.21 Battements quantiques sur l'état 0^0 à 0.28766 T 187
5.22 Battements quantiques sur l'état 0^0 à 0.3972 T 188
5.23 Battements quantiques sur l'état 0^0 $K_s = N_s = 1$, $I_s = 0$ à 6.0293 T 189
5.24 Anticroisement *standard* 191
5.25 Durées de vie au voisinage d'un anticroisement 192
5.26 Anticroisement perturbé 194
5.27 Croisements évités perturbés 195
5.28 Anticroisements à trois niveaux 196
5.29 Croisements évités à trois niveaux 197
5.30 Anticroisement à quatre niveaux 198
5.31 Croisement évité à quatre niveaux 199
5.32 Exemple d'anticroisements à paramètres incertains 201
5.33 Croisements évités à paramètres incertains 202
5.34 Histogrammes des facteurs de Landé de l'état 0^0 $K_s = N_s = I_s = 0$ 207
5.35 Durées de vie de l'état 0^0 ($K_s = N_s = I_s = 0$) entre 0 et 8 T 209
5.36 Diagramme de Stern-Volmer au centre d'un anticroisement 221

5.37 Analyse d'anticroisements «induits» 229
5.38 Spectre du di-deutéroacétylène en cellule 234
5.39 Spectre du di-deutéroacétylène en jet supersonique 235
5.40 Diagramme d'anticroisements à 9 niveaux 242

6.1 TF du spectre d'anticroisements de l'état 0^0, $K_s = N_s = I_s = 0$ 252
6.2 TF du spectre d'anticroisements de l'état 3^1, $K_s = N_s = I_s = 0$ 253
6.3 TF du spectre d'anticroisements de l'état 3^2, $K_s = N_s = I_s = 0$ 254
6.4 TF du spectre d'anticroisements de l'état 3^3, $K_s = N_s = I_s = 0$ 255
6.5 TF du spectre d'anticroisements de l'état 3^2, $K_s = 0$, $N_s = I_s = 1$ 257
6.6 Simulation de la TF de spectres d'anticroisements 260
6.7 Spectre d'anticroisements de l'état 3^2, $K_s = 0$, $N_s = I_s = 1$ 263
6.8 Facteurs puissance issues des 17 TF des spectre d'anticroisements 269
6.9 Produits densité d'anticroisements par demi-largeur issues des TF 271
6.10 Densités déduites de TF des spectres d'anticroisements 273
6.11 Demi-largeurs déduites de TF des spectres d'anticroisements 274
6.12 Intercorrélation de spectres d'anticroisements de l'état 0^0 ($K_s = 0$, $N_s = 0$, 1) . 278
6.13 Produits $\rho_{vib} \cdot \langle V \rangle$ en fonction de l'énergie d'excitation 286
6.14 Densité d'états ρ_{vib} en fonction de l'énergie d'excitation 288
6.15 Couplages moyens $\langle V \rangle$ en fonction de l'énergie d'excitation 289

7.1 Allure des fonctions d'onde vibrationnelles dans les modes de pliage 297

Liste des tableaux

2.1 Principales constantes caractérisant la molécule d'acétylène 30
2.2 Parités et symétries de de la fonction ψ_{int} pour les différentes géométries 36
2.3 Représentation irréductibles des groupes de symétrie moléculaire de C_2H_2 37
2.4 Symétries rotationnelles des toupies prolate et oblate 41
2.5 Symétries rotationnelles des toupies asymétriques 42
2.6 Représentations irréductibles dans le groupe $D_{\infty h}(EM)$ 45
2.7 Dépendance rotationnelle de l'intensité des transitions optiques 57
2.8 Dépendance rotationnelle des couplages spin-orbite singulet-triplet 66
2.9 Règles de sélection entre états singulet et triplet 87
2.10 Règles de sélection entre états triplet et triplet 88

5.1 Comparaison entre les densité d'états observées et calculées 171
5.2 Quelques transitions électroniques impliquant des états triplets 174
5.3 Energies électroniques théoriques des états de plus basse énergie 175
5.4 Densités d'anticroisements si la symétrie vibrationnelle est conservée 176
5.5 Densités d'anticroisements si la symétrie vibronique est conservée 177
5.6 Intensité des couplages singulet-triplet dans le cas d'une excitation $^{r_0}R_0$ 182
5.7 Grandeurs déduites de l'analyse des battements de l'état 0^0 $K_s = N_s = I_s = 0$ . . 205
5.8 Grandeurs déduites de l'analyse des battements de l'état 0^0 $K_s = N_s = 1$, $I_s = 0$ 213
5.9 Grandeurs déduites de l'analyse par battements de l'état 3^1 $K_s = N_s = I_s 0$ . . . 217
5.10 Grandeurs déduites de l'analyse des battements de l'état 3^2 $K_s = N_s = I_s = 0$ . . 225
5.11 Caractéristiques des différents anticroisements «induits» 230
5.12 Résumé des facteurs de Landé moyens obtenus 236

6.1 Caractéristiques déduites des TF des spectres d'anticroisements 267
6.2 Structure hyperfine de trois états vibrationnels 275
6.3 Grandeurs gouvernant les couplages *singulet-triplet spin-orbite* 281