

T0263  
1983/3e C

1983.2  
(043)3e C

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE  
& MEDICALE DE GRENOBLE

CENTRE NATIONAL DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Laboratoire de Spectrométrie Physique  
(associé au C.N.R.S.)

Service National  
des Champs Intenses

**THESE**  
**de Doctorat de 3ème cycle**

présentée par

**PATRICK DUPRE**

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

**ETUDE DES COUPLAGES SINGULET TRIPLET  
DANS LA MOLECULE DE GLYOXAL PAR  
ANTICROISEMENTS DE NIVEAUX  
ET DOUBLES RESONANCES  
EN CHAMP MAGNETIQUE INTENSE**

Thèse soutenue le 24 Mai 1983 devant la commission d'examen

MM. G. AUBERT

Président

M. BROYER

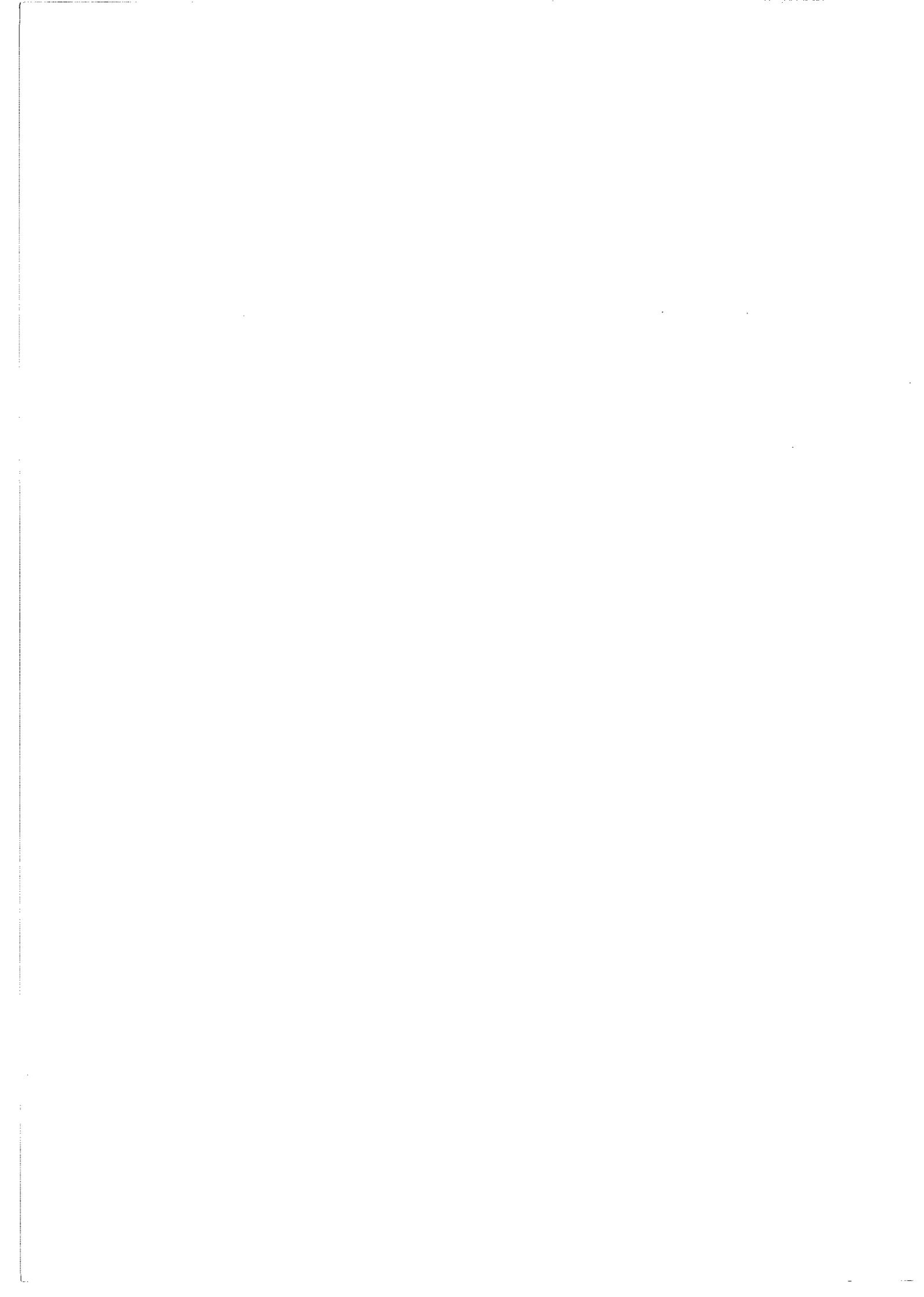
M. LOMBARDI

J.C. PEBAY-PEYROULA

A. TRAMER

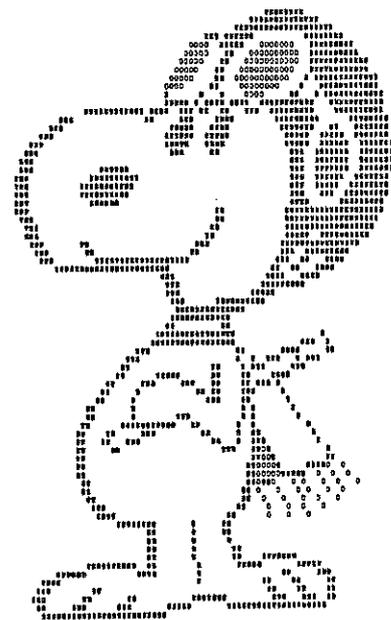


Examineurs



Je n'ai jamais cessé d'être  
l'enfant que j'ai été.

(Louis ARAGON)





## R E M E R C I E M E N T S

*Je tiens à remercier en premier lieu Monsieur J.C. PEBAY-PEYROULA qui, en tant que Directeur du Laboratoire de Spectrométrie Physique, m'a accueilli en 1981 dans son laboratoire pour effectuer cette thèse et qui a bien voulu accepter d'être membre du Jury.*

*Je veux ensuite exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur G. AUBERT pour, d'une part, m'avoir permis d'accéder au potentiel scientifique et technique que constitue la Service National des Champs Intenses dont il assure la Direction et, d'autre part, d'avoir bien voulu accepter de présider le Jury.*

*Cette thèse a été dirigée de haute main par M. LOMBARDI et je veux qu'il sache combien j'ai tout particulièrement apprécié ses compétences, ses encouragements, sa disponibilité ainsi que l'ensemble de sa direction de recherche ; toutes choses dont je lui suis particulièrement reconnaissant. Je veux aussi que soit associé dans ces remerciements R. JOST avec qui les discussions ont été nombreuses et fructueuses et qui a su, par son savoir faire, m'aider et me guider à maintes reprises. Comment mieux leur faire part de mon estime qu'en exprimant mon désir de pouvoir continuer à travailler avec eux ?*

*Ma profonde gratitude va aussi à M. BROYER et A. TRAMER membres du Jury qui ont aimablement accepté d'examiner ce travail.*

*.../...*

.../...

Je voudrais aussi faire mention de l'efficacité des services de Messieurs RUB et PICOCHÉ, Ingénieurs au S.N.C.I., qui ont su satisfaire nos exigences de champ magnétique et intervenir rapidement chaque fois qu'un incident technique se produisait.

Ce travail a bénéficié du soutien logistique et des compétences de nombreuses personnes, techniciens et ingénieurs de l'équipe de Physique Atomique, du S.N.C.I., mais aussi des services généraux du laboratoire de Spectrométrie Physique et des services techniques centraux du C.N.R.S. ; je désire les en remercier collectivement.

Enfin, je suis très reconnaissant à Mesdames R. GARON et C. GIROUD pour la frappe du texte et des différents tableaux et qui ont su, avec les dessins dus à G. MORETTINI donner une unité et un caractère plus que présentable à ce travail.

# S O M M A I R E

	Pages
INTRODUCTION .....	1
<b>CHAPITRE I - HAMILTONIEN MOLECULAIRE, COUPLAGE SPIN-ORBITE</b> .....	<b>9</b>
I.1 - Hamiltonien moléculaire et fonction d'onde de rotation .....	9
I.2 - Hamiltonien de couplage spin-orbite .....	13
I.2.1 - Bases d'états et hamiltonien Zeeman .....	13
I.2.2 - Règles de sélection .....	14
I.3 - Couplage singulet triplet par un hamiltonien effectif .....	17
I.3.1 - Principe .....	17
I.3.2 - Calcul du terme de couplage $V_{st}(m_N)$ .....	21
I.3.3 - Calcul de l'énergie de l'état triplet : $E_{t,t}(m_N)$ .....	28
I.3.4 - Comparaison avec d'autres théories .....	31
I.3.5 - Structure hyperfine .....	34
I.4 - Calcul de l'hamiltonien spin-orbite entre états singulet et triplet .....	37
I.4.1 - Introduction .....	37
I.4.2 - Calcul de l'hamiltonien $\sum_i a_i \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i$ .....	38
I.4.2.1 - Fonctions d'ondes .....	38
I.4.2.2 - Calcul .....	39
I.4.2.3 - Discussion .....	45
I.5 - Les transitions singulet triplet permises dans le cas des molécules centrosymétriques .....	48
I.6 - Les résultats essentiels du chapitre I .....	50
<b>CHAPITRE II - PHÉNOMÈNE D'ANTICROISEMENT DE NIVEAUX</b> .....	<b>53</b>
II.1 - Anticroisement de niveaux .....	53
II.1.1 - Généralités .....	53
II.1.2 - Description simplifiée .....	55
II.1.3 - Traitement plus général .....	58
II.2 - Méthode de doubles résonances magnéto-optiques radiofréquences .	60
II.2.1 - Généralités .....	60
II.2.2 - Description simplifiée .....	61
II.2.2.1 - Détermination de l'élément de matrice de couplage par doubles résonances .....	61
II.2.2.2 - Intensité des résonances magnéto-optiques ....	62
II.2.3 - Description complète .....	62

	Pages
CHAPITRE III - LE MONTAGE EXPÉRIMENTAL .....	67
III.1 - Présentation .....	67
III.2 - Les différentes parties constitutives du montage .....	69
III.2.1 - La bobine de Bitter .....	69
III.2.2 - La commande de champ .....	72
III.2.3 - La préparation du glyoxal .....	74
III.2.4 - Le jet glyoxal hélium .....	75
III.2.5 - Excitation des molécules de glyoxal .....	76
III.2.6 - Les résonances magnéto optiques .....	77
III.2.7 - Détection et traitement .....	78
III.2.8 - Conclusion .....	79
 CHAPITRE IV - SPECTROSCOPIE DE L'ÉTAT TRIPLET .....	 81
IV.1 - Introduction .....	81
IV.2 - Principe d'analyse .....	82
IV.2.1 - Généralités .....	82
IV.2.2 - Cas où l'on considère des constantes rotationnelles singulet et triplet égales .....	 84
IV.3 - Détermination du nombre quantique $K_t$ .....	87
IV.4 - K doubling et restrictions de transitions .....	88
IV.5 - Cas où les constantes rotationnelles singulet et triplet diffèrent .....	 94
IV.6 - Effets d'asymétrie et symétrie vibrationnelle triplet .....	95
IV.6.1 - Energie rotationnelle .....	95
IV.6.2 - Modification des diagrammes d'anticroisements .....	96
IV.6.3 - Elimination des couplages spin-orbite pur et spin orbite - spin rotation .....	 100
IV.7 - Détermination des constantes rotationnelles triplets ( $A_t, \bar{B}_t, l_t$ )	100
 CHAPITRE V - RÉSULTATS .....	 103
V.1 - Introduction .....	103
V.2 - Nombres quantiques rotationnels triplets, symétrie vibrationnelle triplet, constantes rotationnelles, écarts des niveaux en champ nul .....	  104
V.2.1 - Mode vibrationnel $\nu_0$ .....	104
V.2.1.1 - Discussion des diagrammes .....	104
V.2.1.2 - Discussion des résultats figurant dans le tableau III .....	 110
V.2.1.3 - Détermination de la constante rotationnelle $A_t$ et de l'écart en champ nul $E_{ev}^s - E_{ev}^t$ .....	 112

Chapitre V (suite)	Pages
V.2.2 - Mode vibrationnel $\nu_8$ .....	114
V.3 - Analyse par résonance .....	118
V.3.1 - Présentation .....	118
V.3.2 - Exemples de doubles résonances .....	119
V.3.3 - Détermination des termes de couplage, structure fine et hyperfine .....	124
V.3.4 - Discussion concernant la valeur de $g_S$ .....	132
V.3.5 - Loi de variation des éléments de matrice .....	137
V.3.5.1 - Détermination du terme de couplage en champ nul	137
V.3.5.2 - Loi de variation du terme de couplage $V_{st}^{B=0}$ en fonction des nombres quantiques rotationnels : comparaison au modèle théorique de couplage par un hamiltonien spin-orbite vibronique .....	140
V.3.6 - Paramètres déduits de la position des anticroisements ...	149
V.3.6.1 - Paramètres de structure fine : $k_0, C_1, C_2$ .....	149
V.3.6.2 - Paramètres de Van Vleck et constantes rotationnelles .....	156
V.4 - Durée de vie des états rotationnels triplets .....	161
V.5 - Phénomènes de saturation à champ faible .....	163
CONCLUSION .....	167
APPENDICE .....	171
REFERENCES .....	177



# I N T R O D U C T I O N

## *Histoire*

L'équipe de physique atomique du Laboratoire de Spectrométrie Physique, au sein de laquelle a été effectué le présent travail, a vu, depuis sa constitution, son activité scientifique suivre une évolution importante, évolution liée, d'une part, aux progrès technologiques tel que l'avènement du laser, d'autre part, aux développements des thèmes de recherche puisque, après quelque dix années d'activités consacrées à la physique des atomes, commencèrent les premiers travaux sur des molécules avec la molécule d'hydrogène.

Cette évolution, débutant avec les petites molécules (diatomiques) se poursuit en 1979 lorsqu'une partie de l'équipe s'intéressa à une molécule polyatomique : le glyoxal (6 atomes), la présente thèse en étant d'ailleurs le fruit. Parallèlement, la présence à Grenoble du Service National des Champs Intenses permit, en 1974, le début de travaux de spectroscopie sous champ magnétique intense sur la molécule d'hydrogène. Cette technique avec le développement d'un jet supersonique servit ensuite de base aux travaux sur la molécule de glyoxal et à cette contribution, essentiellement orientée vers les mécanismes de transferts entre états singulet et triplet.

## *Présentation*

Les photochimistes possèdent parmi leurs préoccupations, l'étude des transferts d'excitation entre des systèmes électroniques différents. Parmi ceci figurent (voir figure 1) les phénomènes de phosphorescence : relaxation depuis un état excité singulet jusqu'à l'état fondamental, via des états triplets (intersystem crossing [8]), les phénomènes de relaxation vibrationnelle (et rotationnelle).

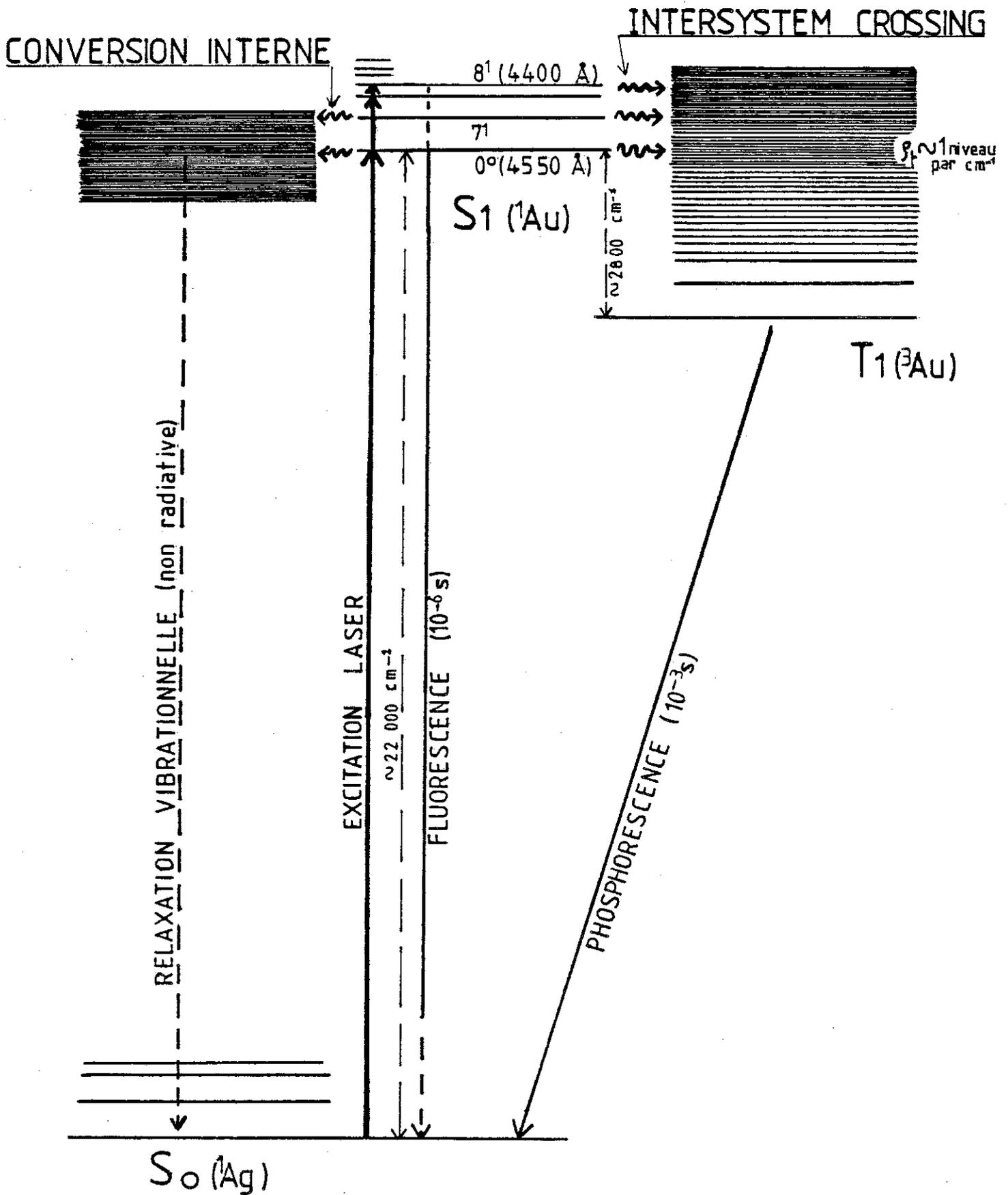


Figure 1

L'ensemble de ces phénomènes, fortement dépendant des conditions de pression pour les molécules polyatomiques légères, possède pour thème central l'étude du couplage de niveaux discrets à des ensembles denses de niveaux qui deviennent des quasi continua lorsque la densité de niveaux augmente.

C'est dans ce cadre que s'inscrivent nos travaux portant sur la molécule de glyoxal ( $\text{CHO CHO}$ ) qui est un modèle assez simple et dont les premières études spectroscopiques remontent maintenant à bientôt trente ans (1954 [1]). L'équipe d'A. Tramer (Laboratoire de Photo-physique Moléculaire d'Orsay) travaille, elle, depuis plusieurs années sur cette molécule et il est apparu, en 1979, à l'issue de plusieurs discussions, notamment entre M. Lombardi et A. Tramer, que la technique d'anticroisements de niveaux devait permettre de mieux comprendre les phénomènes de transferts singulet triplet (intersystem crossing).

Pour les physiciens atomistes (ou diatomistes), le nombre d'atomes des molécules polyatomiques a longtemps été un frein à leur étude ; en fait, il fallait surtout montrer que les méthodes de spectroscopie sub Doppler pouvaient encore être applicables aux molécules, comme c'est le cas aux molécules dites "molécules intermédiaires" (4 à 10 atomes) si on les considère plus particulièrement dans leurs états de faibles nombres quantiques vibrationnels et rotationnels (ce que l'on obtient par l'emploi des techniques des jets supersoniques). Ainsi, le physicien ne sera pas trop désorienté par ce travail qui est principalement centré sur l'étude des termes de couplages singulet triplet ( $V_{st}$ ) et sur la connaissance de l'hamiltonien responsable de ces couplages, domaine dans lequel le physicien atomiste ne manque ni d'idées, ni de concepts.

### *Le glyoxal*

Le choix de la molécule de glyoxal est, en fait, lié très directement aux moyens technologiques dont disposent les expérimentateurs, en l'occurrence l'existence de lasers accordables dans le domaine du bleu correspondant aux longueurs d'onde d'absorption du glyoxal a été un critère de choix décisif, (la plupart des molécules intermédiaires ne sont excitables que dans le domaine ultraviolet). La molécule de glyoxal est classée parmi les molécules appartenant au cas limite des

couplages faibles ( $\rho_t \cdot V_{st} \ll 1$ ). La densité de niveaux  $\rho_t$  est cependant suffisamment importante ( $\rho_t \sim 1$  niveau par  $\text{cm}^{-1}$  [2-36-47]) au voisinage de l'état électronique  $S_1$  sans mode vibrationnel pour que l'on puisse observer une quantité raisonnable de couplages dus aux niveaux triplets, déplacés par effet Zeeman lorsque l'on balaye des énergies de l'ordre de  $\pm 8 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à un champ magnétique de 8 Tesla.

*L'intersystem crossing*

Le couplage entre états singulet et triplet apparaît donc comme l'un des mécanismes fondamentaux de relaxation intramoléculaire, mécanismes de transfert qui font l'objet de nombreuses discussions, comme de nombreux modèles théoriques qui décrivent plus ou moins bien les résultats expérimentaux ; ces modèles se basent sur les valeurs de la densité de niveaux couplés, des termes de couplages et des coefficients de mélange en résultant.

Expérimentalement, on peut étudier les coefficients de mélange des états singulets excités en observant l'évolution des rapports de la lumière de phosphorescence sur la lumière de fluorescence en fonction de la pression ; ces rapports doivent tendre vers une limite, à pression nulle, reflétant la valeur du coefficient de mélange. Des expériences ont montré que ces coefficients sont très différents d'un niveau rotationnel à un autre, ce qui fait penser à l'existence de niveaux "portes" (possédant de forts coefficients de mélange) très peu nombreux mais très efficaces pour les transferts vers les états triplets.

Les valeurs des termes de couplages n'ont, avant ce travail, jamais été réellement mesurées sur le glyoxal. Par contre, des expériences de battements quantiques portant sur le méthylglyoxal ont permis d'évaluer la valeur des termes de couplages [49] (la densité de niveaux  $\rho_t$  ayant, aussi, été évaluée). Aucune étude n'avait, non plus, jamais vraiment permis de déterminer la nature physique de l'hamiltonien de couplage, ce que nous allons faire ici.

*Couplages  
singulet  
triplet*

En outre, des études théoriques et expérimentales ont été menées pour déterminer les mécanismes de couplages entre états singulet et triplet sur des molécules différentes de celle du glyoxal ; on peut citer les travaux de Metz [4] effectués sur les hydrocarbures aromatiques et ceux de Stevens et Brand sur la molécule de formaldéhyde [5-6] qui avaient conclu à la prédominance d'un couplage du second ordre du type spin orbite rotation. On montre en effet aisément que les mécanismes de transfert singulet triplet sont essentiellement des mécanismes du second ordre. Un couplage tel que celui induit par un hamiltonien spin orbite au premier ordre n'est, d'une manière générale, pas suffisant pour expliquer les phénomènes de transfert observés.

Dans ce travail, nous allons donc montrer que l'hamiltonien de type spin orbite vibronique est prépondérant dans les transferts singulet triplet de la molécule de glyoxal, ou du moins, pour les deux modes vibrationnels singulets que nous avons étudiés ( $\nu_0$  et  $\nu_8$ ) et pour les faibles valeurs des nombres quantiques rotationnels N et K. Cette étude est essentiellement basée sur l'évolution des termes de couplages, en fonction des nombres quantiques K, N et  $m_N$ , observés par anticroisements de niveaux et une méthode de doubles résonances magnétiques. Nous aurons, de cette étude, un certain nombre de résultats annexes telles que :

- la détermination de constantes rotationnelles des états triplets (qui diffèrent, en définitive, peu de celles des états singulets)
- la détermination de la constante rotationnelle singulet  $\bar{B}$  du mode vibrationnel  $\nu_8$  (elle n'a jamais été publiée auparavant)
- la détermination de constantes de structure hyperfine
- les symétries vibrationnelles des états triplets couplés
- les valeurs de paramètres d'hamiltonien moléculaire.

*Montage  
expérimental*

L'obtention des résultats figurant dans cette thèse a nécessité l'emploi d'un dispositif expérimental assez élaboré puisqu'il comprenait essentiellement :

- un laser accordable monomode en anneau, asservi, permettant l'excitation sélective des niveaux rotationnels singulets
- un laser à argon ionisé ultraviolet (2,5 W) servant à pomper le laser à colorant
- un jet supersonique glyoxal-hélium assurant le refroidissement des divers degrés de liberté des molécules (température rotationnelle  $\sim 1$  Kelvin)
- une bobine fournissant le champ magnétique dite "bobine de Bitter" [7], du nom de son inventeur et constituant le coeur du montage situé sur le site du S.N.C.I.

plus :

- une sonde à résonances de protons permettant l'asservissement du champ magnétique
- des boucles de résonance haute fréquence créant le champ radiofréquence nécessaire à l'observation des doubles résonances magnéto-optiques
- une électronique de détection et de pilotage
- un lambdamètre permettant l'assignation des raies du glyoxal.

### Plan

La première partie de cette thèse traite du couplage entre états singulet et triplet d'un point de vue théorique ; on en tire essentiellement deux lois de variations, celle des éléments de matrice  $V_{st}^{(m_N)}$  dus à la structure fine, en fonction du couplage en champ nul  $V_{st}^{B=0}$  et qui est indépendante de la nature de l'hamiltonien de couplage (on utilise un hamiltonien effectif), puis celle des éléments  $V_{st}^{B=0}$  en fonction des nombres quantiques rotationnels  $N$  et  $K$  et qui, elle, dépend du modèle de couplage (spin orbite vibronique).

Dans la seconde partie, nous décrivons le phénomène d'anticroisements de niveaux et nous montrons comment, à l'aide d'une méthode dite de "doubles résonances magnéto-optiques", on peut mesurer précisément les termes de couplage.

La troisième partie est consacrée à la description du dispositif expérimental que nous avons utilisé.

Une quatrième partie présente un certain nombre de généralités relatives à la spectroscopie d'anticroisements basée sur la disposition énergétique des états rotationnels et sur les règles de sélection régissant les couplages singulet triplet.

Enfin, la cinquième partie est toute entière réservée aux résultats expérimentaux et à leurs discussions.







# C H A P I T R E I

## HAMILTONIEN MOLECULAIRE, COUPLAGE SPIN-ORBITE

Dans ce premier chapitre, nous allons discuter dans un premier temps la séparation des fonctions d'ondes : fonctions propres d'un hamiltonien purement moléculaire n'incluant pas de terme de couplage spin-orbite, puis, dans un second temps, nous discuterons l'interaction spin-orbite prise entre états singulet et triplet pour en déduire la variation des éléments de matrices non diagonaux puis diagonaux en fonction du nombre quantique  $m_N$  puis des nombres quantiques rotationnels  $N$  et  $K$ .

### I.1 - HAMILTONIEN MOLECULAIRE ET FONCTION D'ONDE DE ROTATION

On peut considérer la molécule comme un assemblage plus ou moins complexe de noyaux liés entre eux par des forces qui résultent de la présence d'électrons.

Ainsi, l'hamiltonien total s'écrit, en omettant l'énergie d'origine magnétique :

$$\mathcal{H}_T = \sum_i \frac{\hat{P}_i^2}{2 m_e} + \sum_\alpha \frac{\hat{P}_\alpha^2}{2 M_\alpha} + V_{\alpha\alpha} + V_{\alpha i} + V_{ii} \quad (1)$$

où .  $i$  représente l'ensemble des électrons de masse  $m_e$

.  $\alpha$  représente l'ensemble des noyaux de masse  $M_\alpha$

.  $\sum_i \frac{P_i^2}{2 m_e}$  représente l'opérateur énergie cinétique des électrons

.  $\sum_\alpha \frac{P_\alpha^2}{2 M_\alpha}$  représente l'opérateur énergie cinétique des noyaux

.  $V_{\alpha\alpha}$  représente la fonction potentielle nucléaire

.  $V_{\alpha i}$  représente la fonction potentielle d'interaction électrons-noyaux

.  $V_{ii}$  représente la fonction potentielle électronique la plus générale.

Les fonctions d'ondes moléculaires s'obtiennent en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps :  $\mathcal{H}_T \Psi_T = E_T \Psi_T$ . Cependant, la résolution rigoureuse est quasiment impossible et l'on doit effectuer un certain nombre d'approximations en séparant notamment le mouvement des noyaux de celui des électrons : approximation de Born-Oppenheimer [12] qui est justifiée par la masse relative des électrons vis-à-vis de celle des noyaux, critère de validité - voir les références [13-14].

En représentation  $\vec{r}$ ,  $H_T$  est une expression fonction des coordonnées d'un référentiel fixe (o,x,y,z). Il en sera donc de même pour la fonction d'onde  $\Psi_T$ , toutefois, il paraît intéressant de faire apparaître des fonctions d'ondes ne possédant qu'une seule dépendance des coordonnées du référentiel moléculaire (O,X,Y,Z) lié aux noyaux en mouvement global par rapport au référentiel (o,x,y,z).

Ainsi, après avoir séparé l'hamiltonien nucléaire en 2 termes rotation + vibration, Carrington, Levy et Miller [15] montrent que  $\Psi_T$  peut être mise sous la forme :

$$\Psi_T(\vec{r}_i, \vec{q}_\alpha) = \Psi^E(\vec{r}_i, d) \Psi^N(d) \Psi^R(q, \alpha) e^{i \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar}} \quad (2)$$

où .  $\Psi^E$  représente une fonction d'onde électronique dépendant des coordonnées des électrons et de celle des noyaux comme des paramètres

.  $\Psi^N$  représente une fonction d'onde nucléaire ne dépendant que des coordonnées internes des noyaux, c'est-à-dire éliminant 3 coordonnées pour le mouvement de translation global et 3 coordonnées pour le mouvement de rotation global

- .  $\psi^R$  représente une fonction d'onde nucléaire ne dépendant que des 3 coordonnées angulaires représentant la rotation globale
- .  $e^{i \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar}}$  est le mouvement de translation global ( $\vec{r}$  position du centre de masse,  $\vec{p}$  quantité de mouvement du centre de masse : constantes du mouvement).

$H_T$  ayant été exprimé en fonction des  $3n - 3$  ( $n$  = nombre total de particules, électrons + noyaux) coordonnées du référentiel fixe, il peut maintenant être exprimé en fonction des coordonnées du référentiel moléculaire (la translation globale est totalement découplée des autres mouvements : uniformité de l'espace,  $[H_T, \vec{p}] = 0$ ) en rotation dans l'espace. Ce changement de système de coordonnées est équivalent à une transformation canonique portant sur  $H_T$  ( $H'_T = S H_T S^{-1}$ ). On adopte comme changement de variables une rotation repérée par les trois angles d'Euler ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) [16]. La fonction d'onde électronique apparaît comme caractérisée par un moment cinétique total  $\vec{J} = \vec{N} + \vec{S}$  ( $\vec{N}$  moment cinétique de rotation,  $\vec{S}$  moment cinétique de spin) et en utilisant les propriétés d'isotropie de l'espace ( $[H_T, \vec{J}] = 0$ ), on peut donner la formule explicite de la fonction d'onde de rotation :

$$\psi^R(\alpha, \beta, \gamma) = \sqrt{\frac{2N+1}{8\pi^2}} D_{K m_N}^{(N)}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (3)$$

formule 2.60 de la référence [15].

Ce résultat concerne un cas de couplage électron-rotation b) de Hund (voir chapitre III de la partie IV de la référence [17] pour une molécule diatomique) pour lequel le spin des électrons n'est pas lié à l'axe de quantification moléculaire. Ce cas est en effet valable pour toutes les molécules polyatomiques non linéaires, en particulier le glyoxal.

- .  $K$  est la projection de  $\vec{N}$  sur l'axe de quantification moléculaire
- .  $m_N$  est la projection de  $\vec{N}$  sur l'axe de quantification du référentiel fixe ( $N \geq K, K \geq 0, N \geq |m_N|$ ).

Ainsi, la fonction d'onde de rotation apparaît comme proportionnelle à un élément de matrice de l'opérateur rotation :  $D(\alpha, \beta, \gamma)$  [16-18] :

$$D(\alpha, \beta, \gamma) = e^{i\gamma \frac{L_z}{\hbar}} \cdot e^{i\beta \frac{L_y}{\hbar}} \cdot e^{i\alpha \frac{L_x}{\hbar}} \quad (4)$$

ce qui n'est pas du tout évident lorsque l'on suit le calcul complet de certains auteurs [13-17-19].

$D_{K m_N}^{(N)}(\alpha, \beta, \gamma)$  élément de matrice se transformant selon les représentations irréductibles du groupe des rotations  $D^{(j)}$

$$D_{K m_N}^{(N)}(\alpha, \beta, \gamma) = \langle N K | D(\alpha, \beta, \gamma) | N m_N \rangle \quad (5)$$

Le facteur  $\sqrt{\frac{2N+1}{8\pi^2}}$  dans la formule (3) permet d'assurer la normalisation des fonctions d'ondes ( $\langle \psi^R | \psi^R \rangle = 1$ ).

On notera que l'on peut indifféremment effectuer tous calculs en utilisant, soit les éléments de matrices  $D_{K m_N}^{(N)}(\alpha, \beta, \gamma)$  définis par Edmonds et Wigner [16-18], soit les éléments de matrice  $R_{MM'}^{(J)}(\alpha, \beta, \gamma)$  définis par Messiah [20] et d'autres en se souvenant de la correspondance (d'après la référence [21]) :

$$D_{K m_N}^{(N)}(\alpha, \beta, \gamma) = R_{m_N K}^{*(N)}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (6)$$

Ce formalisme permet de séparer les fonctions d'ondes électronique, vibrationnelle (ne dépendant plus que de  $3n-6$  variables) et rotationnelle ; l'énergie totale de la molécule se présente alors sous la forme d'une somme de 3 termes :

$$E_T = E_e + E_V + E_R \quad (7a)$$

une énergie électronique, une énergie de vibrations, une énergie de rotation. Cette approximation est d'autant plus facilement justifiable qu'est vraie la double inégalité :  $E_e \gg E_V \gg E_R$ .

- .  $E_e$  se situe dans les longueurs d'ondes du domaine visible et ultraviolet
- .  $E_v$  se situe dans les longueurs d'ondes du domaine infrarouge et infrarouge lointain
- .  $E_R$  se situe dans les longueurs d'ondes du domaine micro-ondes
  
- .  $E_e$  est, pour la grande partie des molécules, difficile à calculer théoriquement pour les états excités, voir par exemple pour le glyoxal la référence [22]
- .  $E_v$  est, pour le cas des modes vibrationnels à peu de quanta, l'énergie d'oscillateurs harmoniques, voir par exemple pour le glyoxal la référence [23]
- .  $E_R$  est l'énergie propre de rotation et peut être calculée simplement pour le cas des molécules à géométrie simple (toupie symétrique ou quasi symétrique) [24].

Dorénavant, dans nos calculs, nous considérons les fonctions d'ondes d'ordre zéro (fonctions propres de l'hamiltonien moléculaire dans un cas b) de Hund) :

$$\Psi_T = \Psi_{\vec{J}}^e(\vec{R}_1) \Psi_V(Q_\alpha) \Psi_R(\alpha, \beta, \gamma) \quad (7b)$$

## 1.2 - HAMILTONIEN DE COUPLAGE SPIN-ORBITE

### 1.2.1 - Bases d'états et hamiltonien Zeeman :

Nous avons vu que les fonctions d'ondes électroniques étaient caractérisées par un moment cinétique total  $\vec{J} = \vec{N} + \vec{S}$ , si nous nous restreignons aux cas des molécules ne possédant que deux électrons périphériques (cas du glyoxal)  $\vec{S}$  est le moment cinétique de spin dû à deux électrons (somme de  $\vec{s}_1$  et  $\vec{s}_2$  spins respectifs des électrons 1 et 2) et ne peut prendre que deux valeurs : 0 ou 1. Ceci fait apparaître les états singulets ( $S = 0$ ) et les états triplets ( $S = 1$ ).

On définit, en notation de Dirac, ( $\vec{J} = \vec{N} + \vec{S}$ ) :

$$|s\rangle = |e_s \ v_s \ K_s \ N_s \ S_s = 0, \ J_s = N_s, \ m_{J_s} = m_{N_s}\rangle \quad (8a)$$

$$|t\rangle = |e_t \ v_t \ K_t \ N_t \ S_t = 1 \ J_t \ m_{J_t}\rangle \quad (8b)$$

En présence d'un champ magnétique intense, ce type de couplage  $(\vec{N}, \vec{S}), \vec{J}, m_J$  n'est plus valable ; la constante de structure fine devient très inférieure à l'énergie magnétique. On doit utiliser la base  $|N, m_N, S, m_S\rangle$  pour laquelle  $\vec{N}$  et  $\vec{S}$  sont découplés. L'hamiltonien de couplage : moments magnétiques, champ magnétique (effet Zeeman) s'écrit :

$$H_{Zee} = g_S \mu_B \vec{S} \cdot \vec{B} + g_N \mu_B \vec{N} \cdot \vec{B} \quad (9)$$

où  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr

$g_S$  et  $g_N$  sont les rapports gyromagnétiques respectivement des électrons et des noyaux.

Pour une molécule polyatomique plane (comme le glyoxal), les électrons sont entraînés par les noyaux. Il n'y a pas de mouvement propre des électrons ( $\vec{L} = \vec{0}$ ) ; seul subsiste le moment cinétique de rotation des noyaux pour lesquels la valeur du facteur  $g_N$  est très inférieure à celle des électrons  $g_S$  (rapport des masses électron-noyau). On pourra donc négliger le second terme de l'équation (9) qui devient alors dans le cas d'un champ magnétique  $\vec{B}$  uniforme dirigé suivant l'axe z

$$H_{Zee} = g_S \mu_B m_S B_z \quad (10)$$

où  $g_S$  est le rapport gyromagnétique de l'électron libre

$m_S$  est la projection de  $\vec{S}$  le long de l'axe de quantification z.

De (10), on tire que les niveaux singulets ne sont pas déplacés par le champ qui n'affecte que les états triplets

$$m_S = \pm 1 \quad (11)$$

### 1.2.2 - Règles de sélection :

Le type de couplage entre états singulet et triplet que nous considérons est d'origine purement interne à la molécule ; or, tout hamiltonien interne est invariant par rotation (isotropie de l'espace) [14] ; on en déduit une première règle de sélection des transitions singulet-triplet (invariance du moment cinétique total). D'où :

$$\Delta \vec{J} = 0 \quad (12)$$

$$\vec{J}_s = \vec{J}_t \quad (13)$$

$$\vec{J}_s = \vec{N}_s + \vec{S}_s = \vec{N}_s \quad (14)$$

$$\vec{J}_t = \vec{N}_t + \vec{S}_t \quad (15)$$

De (15), on tire la double inégalité :

$$|J_t - S_t| \leq N_t \leq J_t + S_t \quad (16)$$

avec  $S_t = 1$  et l'équation (14), (16) devient :

$$|N_s - 1| \leq N_t \leq N_s + 1 \quad (17)$$

d'où :

$$\Delta N = N_t - N_s = 0, \pm 1 \quad (0 \nleftrightarrow 0) \quad \text{règle identique à celle des} \quad (18)$$

transitions optiques

De (12), on tire aussi

$$\Delta m_j = 0 \quad (19)$$

or

$$m_{J_s} = m_{N_s} \quad (20)$$

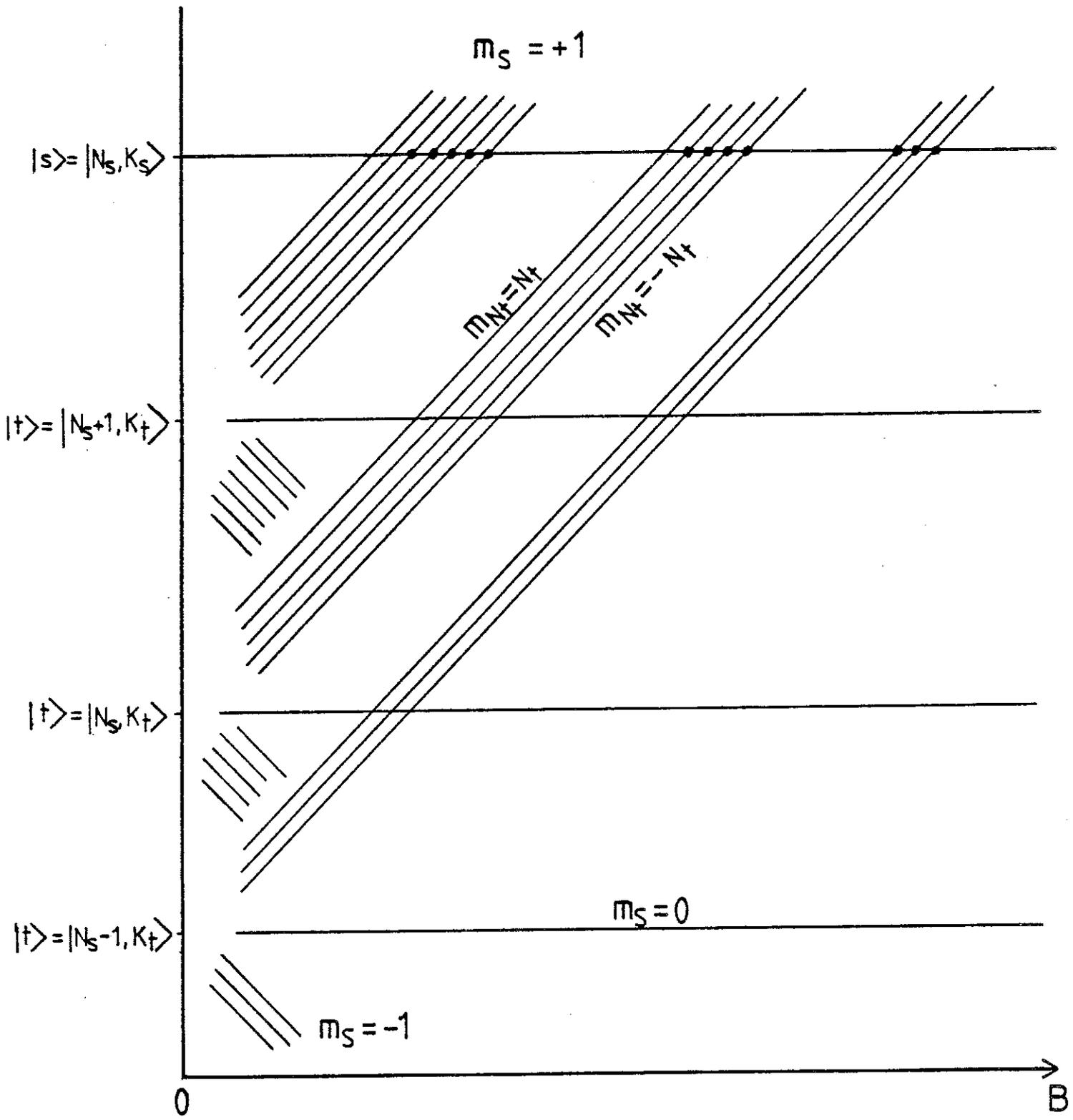
et

$$m_{J_t} = m_{N_t} + m_{S_t} \quad (21)$$

$$= m_{N_t} \pm 1 \quad \text{d'après (11)} \quad (22)$$

On en déduit :

$$\Delta m_N = m_{N_t} - m_{N_s} = \pm 1 \quad (23)$$



$2N+\Delta N$  anticrossings de sous niveaux

Figure 2

Sachant que  $|m_N| \leq N$ , on tire des relations (18) et (23) le nombre de sous-niveaux  $m_{N_s}$  couplés avec un sous-niveau  $m_{N_t}$  pour une valeur de  $N_s$  donnée :  $2 N_s + \Delta N = N_s + N_t$  (voir figure 2).

On ne peut, à priori, rien dire des règles sur K.

### I.3 - COUPLAGE SINGULET TRIplet PAR UN HAMILTONIEN EFFECTIF

#### I.3.1 - Principe :

Soit  $H_{\text{eff}}$  l'hamiltonien moléculaire (interne) effectif (invariant par rotation), agissant sur l'espace produit direct  $|e \nu K N, m_N\rangle |S m_S\rangle$ .

Lorsque l'on aura établi sa forme, on pourra déterminer la dépendance en  $m_N$  de ces éléments de matrices (couplage et énergie).

$H_{\text{eff}}$  peut être décomposé

$$H_{\text{eff}} = \sum_{i,j} c_{ij} \mathcal{H}_i(\vec{N}) \otimes \mathcal{H}_j(\vec{S}) \quad (24)$$

où l'ensemble des opérateurs  $\mathcal{H}_i(\vec{N})$  et  $\mathcal{H}_j(\vec{S})$  forme une base complète d'opérateurs sur les espaces  $|N m_N\rangle$  et  $|S m_S\rangle$ .

Pour tenir compte des propriétés d'invariance par rotation, il convient d'utiliser comme base un ensemble d'opérateurs irréductibles [20] :

$$\begin{matrix} N_1 & N_2 & (k_N) \\ & T & \\ & q_N & \end{matrix} \quad \text{et} \quad \begin{matrix} S_1 & S_2 & (k_S) \\ & T & \\ & q_N & \end{matrix}$$

Ces opérateurs ne possèdent respectivement d'éléments de matrices qu'entre les états  $|N_1\rangle$ ,  $|N_2\rangle$  et  $|S_1\rangle$ ,  $|S_2\rangle$  ; d'autre part, ils se comportent sous les opérations de rotations comme des kets ordinaires.

Notations :  $\begin{matrix} L_1 L_2 & (k_L) \\ & T \\ & q_L \end{matrix}$  est un opérateur irréductible d'ordre  $k_L$  avec nécessairement  $|L_1 - L_2| \leq k_L \leq L_1 + L_2$

$\begin{matrix} L_1 L_2 & (k_L) \\ & T \\ & q_L \end{matrix}$  est la composante  $q_L$  de l'opérateur  $\begin{matrix} L_1 L_2 & (k_L) \\ & T \\ & q_L \end{matrix}$  ( $|q_L| \leq k_L$ )

Par exemple :

-  $SS_T(0) \propto \vec{S}^2 = S(S+1)$  (invariant par rotation)

-  $SS_T(1)$  est proportionnel aux composantes standards  $S_{+1}, S_0, S_{-1}$  de  $\vec{S}$

-  $SS_T(2)$  est proportionnel aux composantes standards d'un opérateur d'ordre 2  
 ( $SS_T(2) \propto (3S_z^2 - \vec{S}^2)$ )

- Si  $S_1 \neq S_2$ , par exemple  $S_1 = 0, S_2 = 1$  :  $01_T^1 \propto \mathcal{Y} = \vec{s}_1 - \vec{s}_2$  où  $\vec{s}_1$  et  $\vec{s}_2$  sont les spins individuels de chacun des électrons.

On vérifie que :  $\mathcal{Y}_z |1\ 0\rangle = (s_{1z} - s_{2z}) \frac{1}{\sqrt{2}} (|1/2\ -1/2\rangle + |-1/2\ 1/2\rangle)$   
 $= \frac{1}{\sqrt{2}} (|1/2\ -1/2\rangle - |-1/2\ 1/2\rangle)$   
 $= |0\ 0\rangle$

$S_z$  est donc un opérateur qui couple les états singulet et triplet. D'une façon analogue, on peut utiliser le vecteur  $\mathcal{N} \propto \vec{t}_1 - \vec{t}_2$  pour coupler les états  $|e_s\ v_s\ N_s\ K_s\rangle$  et  $|e_t\ v_t\ N_t\ K_t\rangle$ .

Remarque concernant la forme d'hamiltonien pouvant coupler des états  $|s\rangle$  (singulet) et  $|t\rangle$  (triplet) : états produits de deux spins électroniques ( $s_1 = s_2 = 1/2$ ). On établit en utilisant l'opérateur  $\mathbb{I}$  de Dirac :

$$|s_1 s_2\ S m_S\rangle = \sum_{m_{s_1} m_{s_2}} |s_1\ m_{s_1}\ s_2\ m_{s_2}\rangle \langle s_1\ m_{s_1}\ s_2\ m_{s_2} | s_1\ s_2\ S\ m_S\rangle \quad (25)$$

ou  $|S m_S\rangle = \sum_{m_{s_1} m_{s_2}} \alpha |m_{s_1}\ m_{s_2}\rangle$  en simplifiant l'écriture des kets.

En explicitant :

$$|0\ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1/2\ -1/2\rangle - |-1/2\ 1/2\rangle) \quad \text{état singulet} \quad (26a)$$

$$|1\ 1\rangle = |1/2\ 1/2\rangle \quad (26b)$$

$$|1\ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1/2\ -1/2\rangle + |-1/2\ 1/2\rangle) \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \text{états triplets} \quad (26c)$$

$$|1\ -1\rangle = |-1/2\ -1/2\rangle \quad (26d)$$

Les états  $S = 1$  sont des états symétriques dans l'échange des deux électrons alors que l'état  $S = 0$  est antisymétrique dans l'échange de ces deux électrons. L'hamiltonien effectif  $H_{\text{eff}}$ , outre ces propriétés d'invariance, possède comme propriété de ne pas modifier les statistiques (les fermions restent des fermions et les bosons des bosons) et il est donc totalement symétrique dans l'échange complet (spin-orbite) des particules. Si l'on veut qu'il couple deux états dont l'un possède une partie spinorielle symétrique dans l'échange et l'autre antisymétrique, il doit nécessairement inclure un opérateur agissant sur les parties de spin qui soit antisymétrique dans l'échange des deux électrons,  $\mathcal{Y} = \vec{s}_1 - \vec{s}_2$  satisfait cette condition. L'opérateur spin total  $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$  ne la satisfait pas, par contre, il intervient dans l'énergie des états.

Invariance rotationnelle :

Le comportement analogue des composantes  $T_Q^{(K)}$  des tenseurs irréductibles à celui des kets ordinaires permet d'écrire :

$$H_{\text{eff}} = \sum_u \sum_{K,Q} C_u T_Q^{(K)} \quad (27)$$

Les termes  $T_Q^{(K)}$  de (27) sont issus du produit tensoriel  $N_1 N_2 T_{q_N}^{(k_N)} \otimes S_1 S_2 T_{q_S}^{(k_S)}$ . Nous avons vu précédemment que  $H_{\text{eff}}$  devait jouir de la propriété d'invariance par rotation et donc être un opérateur scalaire, ce qui implique que  $K$  et  $Q$  soient nécessairement nuls tous les deux.

Or,

$$T_Q^{(K)} = N_1 N_2 \sum_{q_N} \sum_{q_S} T_{q_N}^{(k_N)} \otimes T_{q_S}^{(k_S)} \quad (28a)$$

$$= \left\{ N_1 N_2 \sum_{q_N} T_{q_N}^{(k_N)} \otimes \sum_{q_S} T_{q_S}^{(k_S)} \right\}_Q^{(K)} \quad (28b)$$

La formule (86) de la référence [20] permet d'expliciter (28).

$$T_Q^{(K)} = \sum_{q_N q_S} \langle k_N k_S q_N q_S | K Q \rangle N_1 N_2 \sum_{q_N} T_{q_N}^{(k_N)} \otimes \sum_{q_S} T_{q_S}^{(k_S)} \quad (29a)$$

Le terme  $\langle k_N k_S q_N q_S | K Q \rangle$  est un coefficient de Clebsh Gordan et la règle du triangle qui s'y rapporte implique la double inégalité

$$|k_N - k_S| \leq K \leq k_N + k_S \quad (29b)$$

ainsi que :

$$q_S + q_N = Q \quad (29c)$$

De  $K = 0$ , on déduit de (29b) :

$$k_N = k_S = k \quad (30a)$$

De  $Q = 0$ , on déduit de (29c) :

$$q_S = -q_N = q \quad (30b)$$

Ainsi, (29a) devient :

$$T_0^{(0)} = \sum_q \langle k k q -q | 0 0 \rangle N_1 N_2 T_q^{(k)} \otimes S_1 S_2 T_{-q}^{(k)} \quad (31)$$

$$= \frac{(-1)^k}{\sqrt{2k+1}} \sum_q (-1)^q N_1 N_2 T_q^{(k)} \otimes S_1 S_2 T_{-q}^{(k)} \quad (32)$$

En utilisant la formule (c87) de la référence [20], (32) devient :

$$T_0^{(0)} = \frac{(-1)^k}{\sqrt{2k+1}} N_1 N_2 T^k \cdot S_1 S_2 T^k \quad (33)$$

En tenant compte de la formule (33), (27) devient :

$$H_{\text{eff}} = \sum_k C_k N_1 N_2 T^k \cdot S_1 S_2 T^k : \quad (34)$$

somme de produits de tenseurs de N et S de même ordre qui peut être infinie mais nous allons voir dans les deux prochains paragraphes qu'elle se réduit à un faible nombre de termes. Pour cela, nous traiterons de manière séparée les termes diagonaux des termes de couplages de  $H_{\text{eff}}$ .

1.3.2 - Calcul du terme de couplage  $V_{st}(m_N)$  :

En champ nul, on définit :

$$V_{st}^{B=0} = \langle s | H_{\text{eff}} | t \rangle \quad (35)$$

où les états  $|s\rangle$  et  $|t\rangle$  sont définis par les relations (8). A priori,  $V_{st}^{B=0}$  est une fonction des seules variables :  $e_s, v_s, K_s, N_s, e_t, v_t, K_t$  et  $N_t$ .

En introduisant (34) dans (35) :

$$V_{st}^{B=0} = \langle e_s v_s K_s N_s S_s = 0 J_s m_{J_s} | \sum_k C_k^{N_s N_t T k} S_s S_t T^k | e_t v_t K_t N_t S_t = 1 J_t m_{J_t} \rangle \quad (36)$$

En utilisant la formule (c91) de la référence [20], (36) devient :

$$V_{st}^{B=0} = \sum_k C_k \delta_{J_s J_t} \delta_{m_{J_s} m_{J_t}} (-1)^{N_s + N_t} \begin{Bmatrix} N_s & k & N_t \\ 1 & N_s & 0 \end{Bmatrix} \langle e_s v_s K_s N_s || S_s S_t T^k || e_t v_t K_t N_t \rangle \times \langle S_s = 0 || S_s S_t T^k || S_t = 1 \rangle \quad (37)$$

où le coefficient  $\begin{Bmatrix} N_s & k & N_t \\ 1 & N_s & 0 \end{Bmatrix}$  est un coefficient  $6j$

et  $\langle e_s v_s K_s N_s || S_s S_t T^k || e_t v_t K_t N_t \rangle$  et  $\langle S_s || S_s S_t T^k || S_t \rangle$  sont des éléments de matrices réduits définis par la formule (c84) de la référence [20] (théorème de Wigner Eckart). D'où :

$$\langle e_s v_s K_s N_s m_{N_s} || S_s S_t T^k || e_t v_t K_t N_t m_{N_t} \rangle = (-1)^{N_s - m_{N_s}} \begin{pmatrix} N_s & k & N_t \\ -m_{N_s} & q_N & m_{N_t} \end{pmatrix} \times \langle e_s v_s K_s N_s || S_s S_t T^k || e_t v_t K_t N_t \rangle \quad (38a)$$

La règle du triangle sur le coefficient  $3j$  donne :

$$|N_s - N_t| \leq k \leq N_s + N_t \quad (38b)$$

$$m_{N_t} - m_{N_s} + q_N = 0 \quad (38c)$$

et:

$$\langle S_s m_{S_s} | S_s S_t T^k | S_t m_{S_t} \rangle = \begin{pmatrix} 0 & k & 1 \\ 0 & q_s & m_{S_t} \end{pmatrix} \langle S_s = 0 || T^k || S_t = 1 \rangle \quad (39)$$

Les relations analogues à (38b) et (38c) donnent :

$$k = 1 \quad (40)$$

$$q_s = -m_{S_t} \quad (41)$$

Ainsi, k prend une seule valeur k = 1 et les opérateurs T<sup>k</sup> sont des opérateurs d'ordre 1 ; on pose :

$$N_s N_t T^1 = \mathcal{S} \quad (42)$$

$$S_s S_t T^1 = \mathcal{Y} \quad (43)$$

$$C_1 = a \quad (44)$$

On retrouve aussi, d'après (37), les relations (12): ΔJ = 0 (J<sub>s</sub> = J<sub>t</sub> = J) et (19): Δm<sub>J</sub> = 0 (m<sub>J<sub>s</sub></sub> = m<sub>J<sub>t</sub></sub> = m<sub>J</sub>). Avec les relations  $\vec{J} = \vec{N} + \vec{S}$ , m<sub>J</sub> = m<sub>N</sub> + m<sub>S</sub>, on pose :

$$J = N = J_s = J_t = N_s \quad (45)$$

$$m_J = m_N = m_{J_s} = m_{J_t} = m_{N_s} \quad (46)$$

Le coefficient 6<sub>J</sub> devient :  $\begin{Bmatrix} N_s & 1 & N_t \\ 1 & N_s & 0 \end{Bmatrix}$  ; il peut être calculé à l'aide de la formule (c37) de la référence<sup>S</sup> [20]

$$\begin{Bmatrix} N_s & 1 & N_t \\ 1 & N_s & 0 \end{Bmatrix} = \frac{(-1)^{N_s+N_t}}{\sqrt{3(2N_s+1)}} \quad (47)$$

En reportant (41), (42), (43), (44) et (47) dans (35) et (37), on obtient :

$$V_{st}^{B=0} = \langle s | a \mathcal{S} \mathcal{Y} | t \rangle \quad (48a)$$

$$V_{st}^{B=0} = a \frac{1}{\sqrt{3(2N_s+1)}} \langle e_s v_s K_s N_s || \mathcal{S} || e_t v_t K_t N_t \rangle \langle S_s = 0 || \mathcal{Y} || S_t = 1 \rangle \quad (48b)$$

En champ magnétique intense :

On doit utiliser une base découplée  $|N, m_N, S, m_S\rangle$  et le calcul de  $H_{\text{eff}} = a \mathcal{D} \mathcal{Y}$  entre les états  $|s'\rangle$  et  $|t'\rangle$  découplés va faire apparaître la dépendance en fonction de  $m_N$

$$|s'\rangle = |e_s v_s K_s N_s m_{N_s}\rangle |S_s = 0 \quad m_{S_s} = 0\rangle \quad (49a)$$

$$|t'\rangle = |e_t v_t K_t N_t m_{N_t}\rangle |S_t = 1 \quad m_{S_t}\rangle \quad (49b)$$

$$V_{st}(m_N) = \langle s' | a \mathcal{D} \mathcal{Y} | t' \rangle = V_{s', t'}(m_N) \quad (50)$$

En appliquant la formule (c87) de la référence [20] dans (50) pour  $k = 1$ , on obtient :

$$V_{st}(m_N) = a \langle e_s v_s K_s N_s m_{N_s} S_s m_{S_s} | \sum_q (-1)^q \mathcal{D}_q \mathcal{Y}_{-q} | e_t v_t K_t N_t m_{N_t} S_t m_{S_t} \rangle \quad (51)$$

$\mathcal{D}$  et  $\mathcal{Y}$  agissant dans des espaces respectifs  $|N\rangle$  et  $|S\rangle$ , on peut réécrire (51)

$$V_{st}(m_N) = a \sum_q \langle e_s v_s K_s N_s m_{N_s} | \mathcal{D}_q | e_t v_t K_t N_t m_{N_t} \rangle \langle S_s m_{S_s} | \mathcal{Y}_{-q} | S_t m_{S_t} \rangle \quad (52)$$

En introduisant les formules (38) et (39) dans (52) ( $k = 1$ ) :

$$V_{st}(m_N) = a \sum_q (-1)^{N_s - m_{N_s}} \begin{pmatrix} N_s & 1 & N_t \\ -m_{N_s} & q & m_{N_t} \end{pmatrix} \langle e_s v_s K_s N_s | \mathcal{D} | e_t v_t K_t N_t \rangle \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 0 & -q & m_{S_t} \end{pmatrix} \times$$

$$\langle S_s = 0 | \mathcal{Y} | S_t = 1 \rangle \quad (53)$$

Les règles du triangle imposent une seule valeur à  $q$

$$q = m_{S_t} = m_S \quad (54)$$

Ce second coefficient 3 j est aisément calculable :

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 0 & -m_S & m_S \end{pmatrix} = \frac{(-1)^{1+m_S}}{\sqrt{3}} \quad (55)$$

Or, d'après la relation (11),  $m_S = \pm 1$ , d'où

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 0 & -m_S & m_S \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{3}} \quad (56)$$

En reportant (54) et (56) dans (53), on obtient :

$$V_{st}(m_N) = \frac{a}{\sqrt{3}} (-1)^{N_S - m_{N_S}} \begin{pmatrix} N_S & 1 & N_t \\ -m_{N_S} & m_S & m_{N_t} \end{pmatrix} \langle e_{s v_s K_s N_s} || \mathcal{D} || e_{t v_t K_t N_t} \rangle \times$$

$$\langle s_s = 0 || \mathcal{D} || s_t = 1 \rangle \quad (57)$$

En reportant l'équation (48b) dans (57), on obtient une expression plus agréable :

$$V_{st}(m_N) = V_{st}^{B=0} \frac{(-1)^{N - m_N}}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} N & 1 & N_t \\ -m_N & m_S & m_{N_t} \end{pmatrix} \quad (58)$$

Le coefficient  $3 j$  donne la dépendance de  $V_{st}$  en fonction du nombre quantique  $m_N$  et cette dépendance peut être calculée pour les trois valeurs de  $\Delta N = N_t - N_S$ :

$$\Delta N = 1; \frac{V_{st}(m_N)}{V_{st}^{B=0}} = \frac{\sqrt{(N+3/2 - m_N m_S)^2 - (1/2)^2}}{\sqrt{2(N+1)(2N+3)}} \quad (59a)$$

$$\Delta N = 0; \frac{V_{st}(m_N)}{V_{st}^{B=0}} = -m_S \frac{\sqrt{(N+1/2)^2 - (m_S m_N - 1/2)^2}}{\sqrt{2N(N+1)}} \quad (59b)$$

$$\Delta N = -1; \frac{V_{st}(m_N)}{V_{st}^{B=0}} = \frac{\sqrt{(N-1/2 + m_S m_N)^2 - (1/2)^2}}{\sqrt{2N(2N-1)}} \quad (59c)$$

L'équation (59c) est celle d'une demi-ellipse alors que les équations (59a) et (59b) sont celles de deux demi-hyperboles. Ces différentes courbes sont respectivement représentées pour  $m_S = +1$  sur les figures 3, 4 et 5 pour quelques valeurs de  $N_S = N$  (les cas où  $m_S = -1$  ne sont représentés que sur de simples schémas, la forme des courbes étant identique).

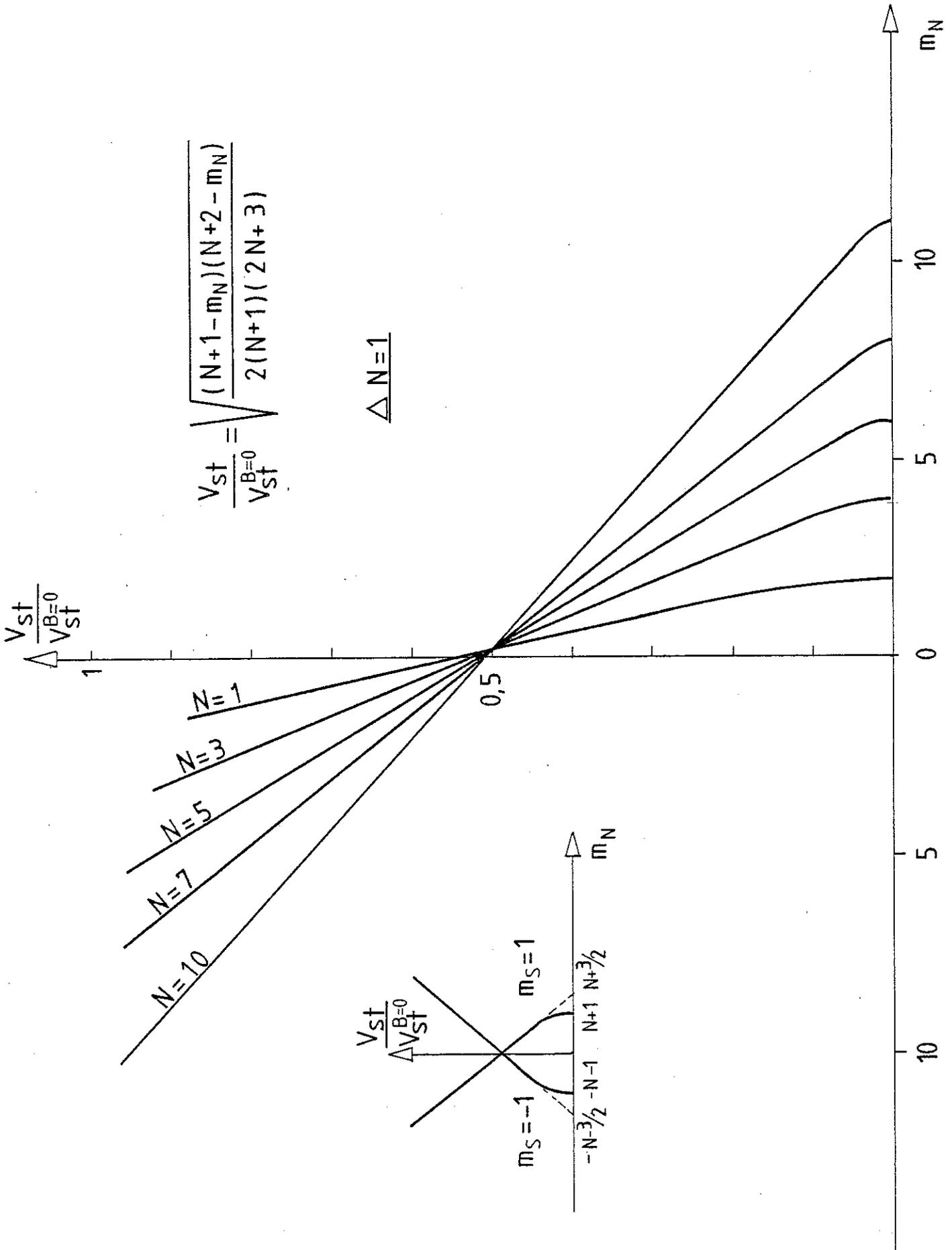


Figure 3

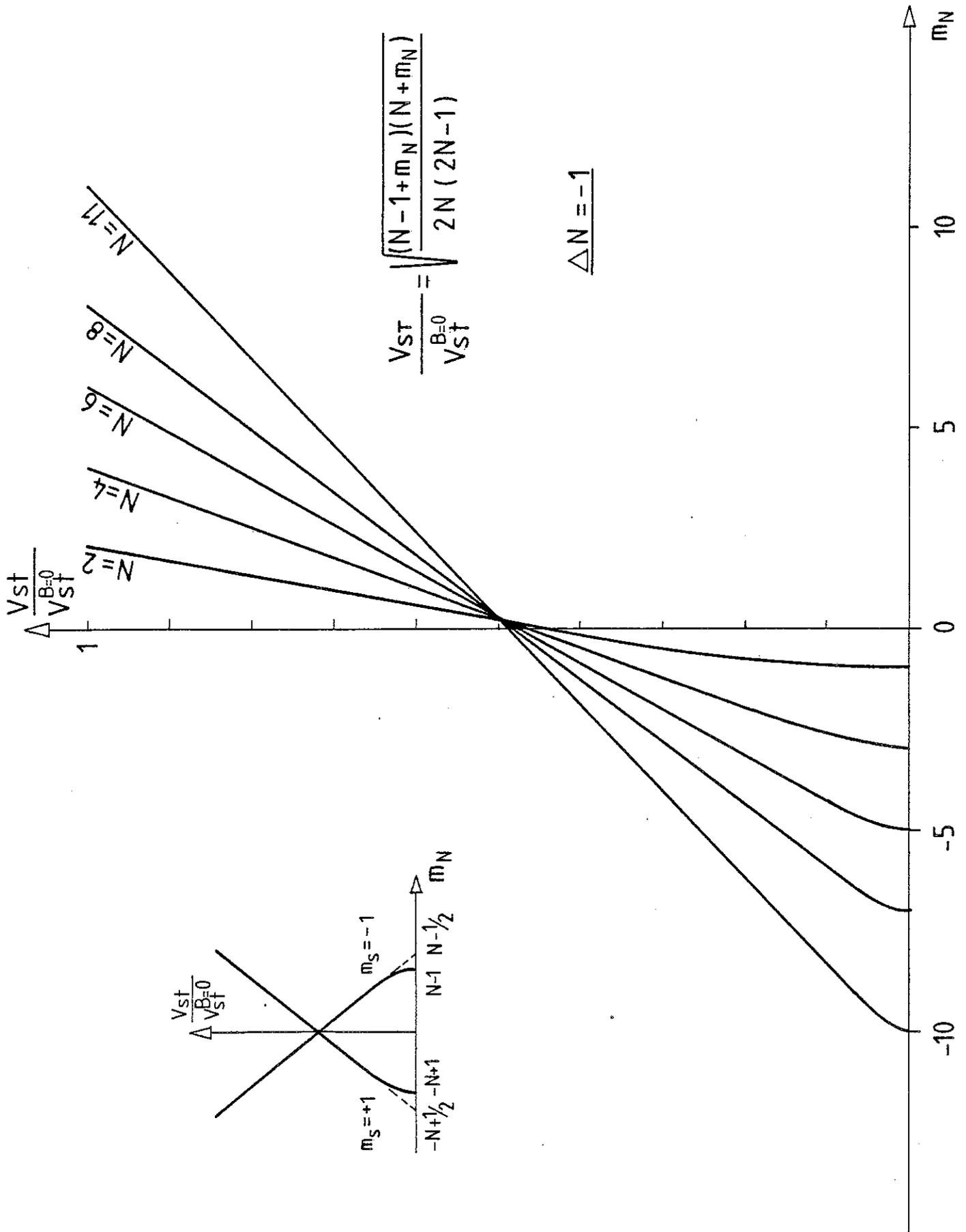


Figure 4

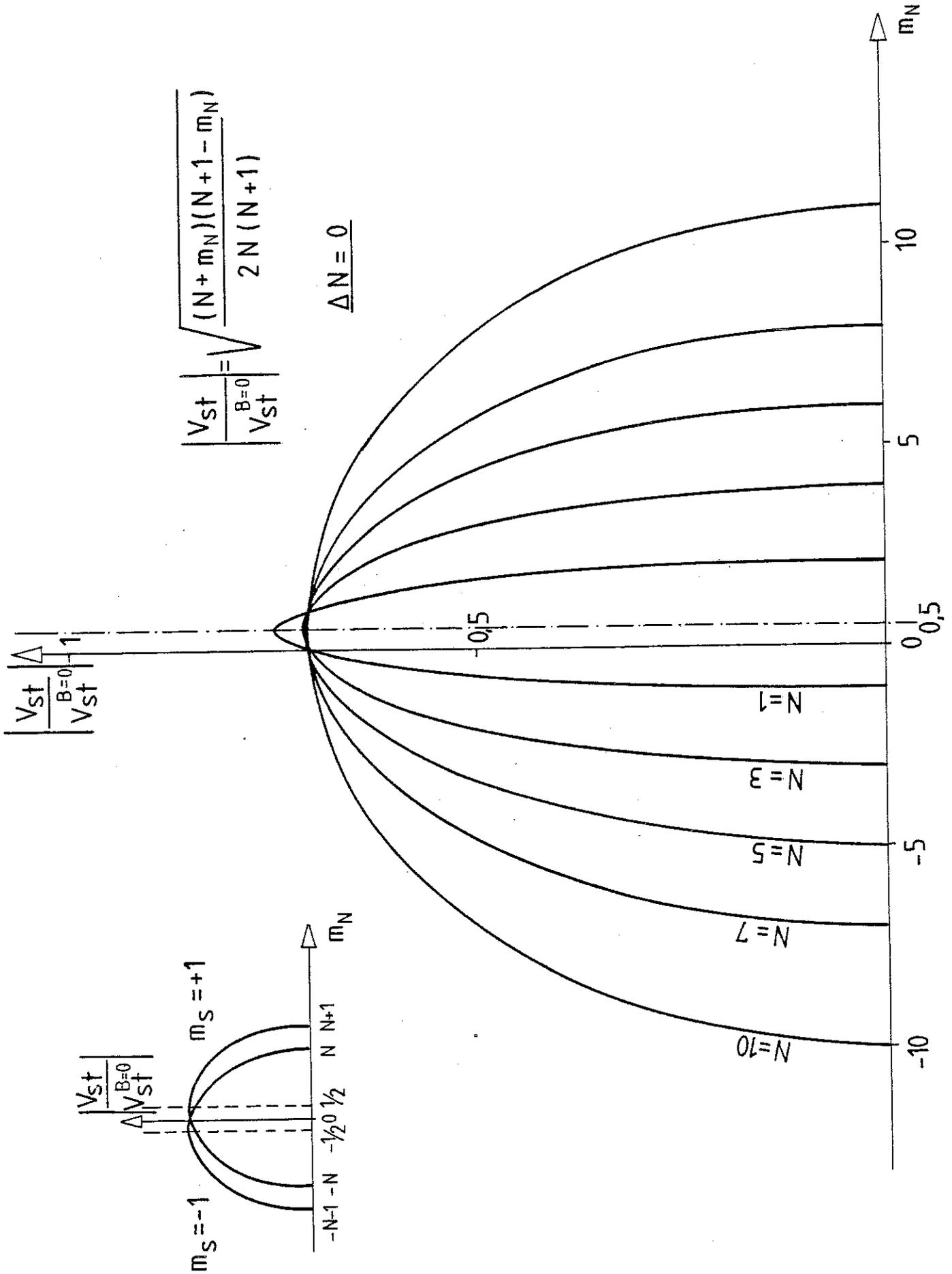


Figure 5

I.3.3 - Calcul de l'énergie de l'état triplet :  $E_{t,t'}(m_N)$  :

Nous nous placerons dans le cas où la base d'états est découplée par le champ magnétique :

$$E_{t,t'}(m_N) = \langle t' | H_{\text{eff}} | t' \rangle \quad (60a)$$

$$= \langle e_{t'} v_{t'} K_{t'} N_{t'} m_{N_{t'}} S_{t'} m_{S_{t'}} | H_{\text{eff}} | e_t v_t K_t N_t m_{N_t} S_t m_{S_t} \rangle \quad (60b)$$

D'après les relations (32) et (34),  $H_{\text{eff}}$  s'écrit :

$$H_{\text{eff}} = \sum_k C_k \sum_q (-1)^q \begin{matrix} N_1 N_2 \\ T \end{matrix} \begin{matrix} (k) \\ q \end{matrix} \cdot \begin{matrix} S_1 S_2 \\ T \end{matrix} \begin{matrix} (k) \\ -q \end{matrix} \quad (61)$$

En introduisant (61) dans la formule (60) :

$$E_{t,t'}(m_N) = \sum_k C_k \sum_q (-1)^q \langle e_{t'} v_{t'} K_{t'} N_{t'} m_{N_{t'}} | \begin{matrix} N_t N_t \\ T \end{matrix} \begin{matrix} (k) \\ q \end{matrix} | e_t v_t K_t N_t m_{N_t} \rangle \times \\ \langle S_t m_{S_t} | \begin{matrix} S_t S_t \\ T \end{matrix} \begin{matrix} (k) \\ -q \end{matrix} | S_t m_{S_t} \rangle \quad (62)$$

Or,  $S_t = 1$ , la règle du triangle portant sur la composante standard  $\begin{matrix} 1 & 1 \\ T & -q \end{matrix} \begin{matrix} (k) \\ -q \end{matrix}$  permet à  $k$  de prendre seulement trois valeurs : 0, 1 et 2 ; d'où :

$$E_{t,t'}(m_N) = \sum_{k=0}^2 C_k \langle t' | \begin{matrix} N_t N_t \\ T \end{matrix} \begin{matrix} k \\ k \end{matrix} \cdot \begin{matrix} S_t S_t \\ T \end{matrix} \begin{matrix} k \\ k \end{matrix} | t' \rangle \quad (63)$$

D'autre part, dans l'équation (62), les  $q^{\text{ièmes}}$  composantes des opérateurs  $T^k$  ne donnent d'éléments de matrices non nuls que si elles vérifient les égalités :

$$m_{N_{t'}} - m_{N_t} + q = 0 \quad (64a)$$

$$m_{S_{t'}} - m_{S_t} - q = 0 \quad (64b)$$

On tire des relations (64) que  $q$  doit nécessairement être nul, d'où :

$$H_{\text{eff}} = C_0 \begin{matrix} N & N \\ T & 0 \end{matrix} \begin{matrix} 1 & 1 \\ 0 & 0 \end{matrix} \begin{matrix} (0) \\ 0 \end{matrix} + C_1 \begin{matrix} N & N \\ T & 0 \end{matrix} \begin{matrix} 1 & 1 \\ 0 & 0 \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ 0 \end{matrix} + C_2 \begin{matrix} N & N \\ T & 0 \end{matrix} \begin{matrix} 1 & 1 \\ 0 & 0 \end{matrix} \begin{matrix} (2) \\ 0 \end{matrix} \quad (65)$$

On peut, ici, rappeler la remarque déjà faite au paragraphe I.1 concernant la symétrie des opérateurs dans l'échange des particules. Nous ne nous intéressons, ici, qu'aux éléments de matrices diagonaux de l'opérateur  $H_{\text{eff}}$ . Les bras et kets entre lesquels  $H_{\text{eff}}$  est calculé possèdent nécessairement la même symétrie dans l'échange des deux électrons, pour les mêmes raisons que celles déjà développées dans le paragraphe I.1,  $H_{\text{eff}}$  doit être totalement symétrique ; c'est pourquoi on peut choisir comme opérateurs le moment de spin total ( $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$ ) et le moment de rotation total ( $\vec{N} = \vec{N}_1 + \vec{N}_2$ ). Compte tenu de ces remarques, la formule (65) devient :

$$H_{\text{eff}} = C_0 \vec{N}^2 \vec{S}^2 + C_1 N_z S_z + C_2 N_{T_0} N_{T_0}^{(2)} S_{T_0} S_{T_0}^{(2)} \quad (66)$$

En effet, d'après la formule (c81) de la référence [20], la composante standard  $q = 0$  d'un opérateur vectoriel (ordre 1) est égale à la composante de l'opérateur suivant l'axe z.

Pour calculer la composante standard  $q = 0$  d'un opérateur d'ordre 2, produit tensoriel de deux opérateurs d'ordre 1, on peut utiliser la formule (c86) de la référence [20].

$$SS_{T_0}^{(2)} = \sum_{q_1, q_2} \langle 1 \ 1 \ q_1 q_2 | 2 \ 0 \rangle S_{q_1} S_{q_2} \quad (67a)$$

$$\text{avec} \quad q_1 + q_2 = 0 \quad (67b)$$

$$\text{et} \quad |q_1| \leq 1 \quad (67c)$$

$S_{q_1}$  : composantes standards d'un opérateur vectoriel.

En calculant les coefficients de Clebsch Gordan, on obtient pour (67a)

$$SS_{T_0}^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{6}} (S_+ S_- + S_- S_+ + 2 S_0 S_0) \quad (68a)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{6}} (3 S_z^2 - \vec{S}^2) \quad (68b)$$

De même, on tire de (68) :

$$NN_T(2) = \frac{1}{\sqrt{6}} (3 N_z^2 - \vec{N}^2) \quad (69)$$

En reportant (68) et (69) dans la formule (66), on obtient :

$$H_{\text{eff}} = C_0 \vec{N}^2 \cdot \vec{S}^2 + C_1 N_z S_z + C'_2 (3 \vec{S}_z^2 - S^2)(3 N_z^2 - \vec{N}^2) \quad (70)$$

$$\text{avec } C'_2 = \frac{C_2}{6} \quad (71)$$

Ainsi, on obtient pour l'énergie d'après la formule (60a) :

$$E_{t,t}(m_N) = C_0 N_t(N_t+1) S_t(S_t+1) + C_1 m_{N_t} m_{S_t} + C'_2 [3 m_{S_t}^2 - S_t(S_t+1)] \times [3 m_{N_t}^2 - N_t(N_t+1)] \quad (72)$$

Sachant que  $S_t = 1$  et que  $m_{S_t} = m_S = \pm 1$  (relation (11)) :

$$E_{t,t}(m_{N_t}) = 2 C_0 N_t(N_t+1) + C_1 m_{N_t} m_S + C'_2 [3 m_{N_t}^2 - N_t(N_t+1)] \quad (73)$$

Et, d'autre part, en tenant compte que  $m_{N_S} = m_{N_t} + m_S$  :

$$E_{t,t}(m_{N_t}) = \kappa_0 + \kappa_1 m_{N_S} m_S + \kappa_2 m_{N_S}^2 \quad (74)$$

équation d'une parabole

Avec

$$\kappa_0 = C_0 N_t(N_t+1) S_t(S_t+1) - C_1 m_S^2 + C'_2 [3 m_{S_t}^2 - S_t(S_t+1)] [3 m_{S_t}^2 - N_t(N_t+1)] \quad (75a)$$

$$= 2 C_0 N_t(N_t+1) - C_1 + C'_2 [3 - N_t(N_t+1)] \quad (75b)$$

$$\kappa_1 = C_1 - 6 C'_2 [3 m_{S_t}^2 - S_t(S_t+1)] \quad (76a)$$

$$= C_1 - 6 C'_2 = C_1 - C_2 \quad (76b)$$

$$\kappa_2 = 3 C'_2 [3 m_{S_t}^2 - S_t(S_t+1)] \quad (77a)$$

$$= 3 C'_2 \quad (77b)$$

1.3.4 - Comparaison avec d'autres théories :

Il est intéressant de comparer notre résultat obtenu dans le paragraphe précédent (formule (72)) à celui que donne Van Vleck [10] (table II) et qui est repris dans la table I de la référence [11]. Les travaux exposés dans ces références tentent de rendre compte le plus complètement possible de l'hamiltonien moléculaire. Les calculs y sont effectués au second ordre des perturbations en l'absence de champ magnétique extérieur, donc sur la base  $|J m_J\rangle$ . Nous allons très brièvement rappeler ici ces résultats :

$$\langle H_{VV} \rangle = \langle e v K N S J m_J | H_{VV} | e v K N S J m_J \rangle \quad (78)$$

$$= E_R(N,K) - \frac{1}{2} a_0 C(N) + [3 K^2 - N(N+1)] [a \theta(N) + \alpha \rho(N)] \quad (79)$$

où .  $E_R(N,K)$  représente l'énergie de rotation de la molécule et dépend essentiellement de sa géométrie spatiale ; nous discuterons son expression dans le paragraphe IV

$$. C(N) = -X \quad (80a)$$

$$. \theta(N) = \frac{X}{2N(N+1)} \quad (80b)$$

$$. \rho(N) = -\frac{3\theta(N)(1-X) + 2S(S+1)}{(2N-1)(2N+3)} \quad (80c)$$

$$. X = N(N+1) + S(S+1) - J(J+1) \quad (80d)$$

.  $a$ ,  $a_0$  et  $\alpha$  sont des paramètres de l'hamiltonien de Van Vleck ( $a$ ,  $a_0$  : coefficients de l'opérateur spin rotation,  $\alpha$  coefficient de l'opérateur spin spin dipolaire).

D'après la formule (7) de la référence [11], ou encore la formule (31) de la référence [10] :

$$H_{VV} = A N_{zz}^2 + B N_{xx}^2 + C N_{yy}^2 + a_0 [N_x S_x + N_y S_y + N_z S_z] - a [2 N_z S_z - N_x S_x - N_y S_y] + \alpha [2 S_z^2 - S_x^2 - S_y^2] + \dots \quad (81)$$

A, B et C sont les coefficients d'inertie moléculaire suivant les directions respectives a, b et c (voir figure 6).

En reportant (80a), (80b) et (80c) dans la formule (79), on obtient :

$$\langle H_{VV} \rangle = E_R + \frac{X}{2} \left[ a_0 + a \frac{3K^2 - N(N+1)}{N(N+1)} \right] + \alpha \frac{3K^2 - N(N+1)}{(2N-1)(2N+3)} \times$$

$$\left[ - \frac{3X(1-X) + 4S(S+1) N(N+1)}{2N(N+1)} \right] \quad (82)$$

Pour comparer ce résultat (82) au nôtre (72), il faut effectuer un changement de base mais, d'une façon beaucoup plus pragmatique, on peut calculer  $H_{eff}$  (72) entre les états  $|t\rangle$  (8) (identiques à ceux utilisés par Van Vleck : base couplée)

$$E_{tt} = \langle t | H_{eff} | t \rangle \quad (83a)$$

$$= \langle e_t v_t K_t N_t S_t J_t m_{Jt} | H_{eff} | e_t v_t K_t N_t S_t J_t m_{Jt} \rangle \quad (83b)$$

$$= C_0 \langle t | \vec{N}_t^2 \cdot \vec{S}_t^2 | t \rangle + C_1 \langle t | \vec{N}_t \cdot \vec{S}_t | t \rangle + C_2 \langle t | N_t N_t T^2 \cdot S_t S_t T^2 | t \rangle \quad (84)$$

En calculant les trois termes de (84) séparément :

$$a) \langle t | \vec{N}_t^2 \cdot \vec{S}_t^2 | t \rangle = \langle e_t v_t K_t N_t S_t J_t m_{Jt} | \vec{N}_t^2 \cdot \vec{S}_t^2 | e_t v_t K_t N_t S_t J_t m_{Jt} \rangle$$

$$= N_t(N_t+1) S_t(S_t+1) \quad (85)$$

$$b) \langle t | \vec{N}_t \cdot \vec{S}_t | t \rangle = \langle e_t v_t K_t N_t S_t J_t m_{Jt} | \frac{J_t^2 - N_t^2 - S_t^2}{2} | e_t v_t K_t S_t J_t m_{Jt} \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \left[ J_t(J_t+1) - N_t(N_t+1) - S_t(S_t+1) \right] \quad (86)$$

$$c) \langle t | N_t N_t T^2 \cdot S_t S_t T^2 | t \rangle = \langle e_t v_t K_t N_t S_t J_t m_{Jt} | N_t N_t T^2 \cdot S_t S_t T^2 | e_t v_t K_t N_t S_t J_t m_{Jt} \rangle$$

D'après la formule (c91) de la référence [20] :

$$\langle t | \begin{matrix} N_t & N_t & 2 \\ S_t & S_t & T^2 \end{matrix} | t \rangle = (-1)^{S_t + N_t + J_t} \begin{Bmatrix} N_t & 2 & N_t \\ S_t & J_t & S_t \end{Bmatrix} \langle e_t v_t K_t N_t | \begin{matrix} N_t & N_t \\ T^2 \end{matrix} | e_t v_t K_t N_t \rangle$$

$$\times \langle S_t | \begin{matrix} S_t & S_t \\ T^2 \end{matrix} | S_t \rangle \quad (87)$$

Le coefficient 6 j est calculé à l'aide de la référence [18]

$$\begin{Bmatrix} N_t & 2 & N_t \\ S_t & J_t & S_t \end{Bmatrix} = (-1)^{S_t + N_t + J_t} \times$$

$$\frac{3 X_t (X_t - 1) - 4 N_t (N_t + 1) S_t (S_t + 1)}{2 \sqrt{(2 S_t - 1)(2 S_t + 1) S_t (S_t + 1)(2 S_t + 3)(2 N_t - 1)(2 N_t + 1) N_t (N_t + 1)(2 N_t + 3)}} \quad (88)$$

D'après la formule (c84) de la référence [20] :

$$\langle e_t v_t K_t N_t | \begin{matrix} N_t & N_t \\ T^2 \end{matrix} | e_t v_t K_t N_t \rangle = (-1)^{N_t - m_{N_t}} \frac{\langle e_t v_t K_t N_t m_{N_t} | \begin{matrix} N_t & N_t \\ T^2 \end{matrix} | e_t v_t K_t N_t m_{N_t} \rangle}{\begin{pmatrix} N_t & 2 & N_t \\ -m_{N_t} & 0 & m_{N_t} \end{pmatrix}}$$

$$(89)$$

Le coefficient 3 j donne :

$$\begin{pmatrix} N_t & 2 & N_t \\ -m_{N_t} & 0 & m_{N_t} \end{pmatrix} = (-1)^{N_t - m_{N_t}} \cdot \frac{3 m_{N_t}^2 - N_t (N_t + 1)}{\sqrt{(2 N_t + 3) N_t (N_t + 1)(2 N_t + 1)(2 N_t - 1)}} \quad (90)$$

En reportant les formules (90) et (88) dans (89) :

$$\langle e_t v_t K_t N_t | \begin{matrix} N_t & N_t \\ T^2 \end{matrix} | e_t v_t K_t N_t \rangle = \frac{\sqrt{(2 N_t + 3) N_t (N_t + 1)(2 N_t + 1)(2 N_t - 1)}}{\sqrt{6}} \quad (91)$$

De façon identique à (91), on a :

$$\langle S_t | \begin{matrix} S_t & S_t \\ T^2 \end{matrix} | S_t \rangle = \frac{\sqrt{(2 S_t + 3) S_t (S_t + 1)(2 S_t + 1)(2 N_t - 1)}}{\sqrt{6}} \quad (92)$$

Maintenant, en reportant (80), (91) et (92) dans (87), on obtient :

$$\langle t | \begin{matrix} N_t N_t \\ \text{---} \\ t^2 \end{matrix}, \begin{matrix} S_t S_t \\ \text{---} \\ t^2 \end{matrix} | t \rangle = \frac{3 X_t (X_t - 1) - 4 N_t (N_t + 1) S_t (S_t + 1)}{12} \quad (93)$$

et en reportant (85), (86) et (93) dans (84), on obtient finalement :

$$E_{tt} = C_0 N_t (N_t + 1) S_t (S_t + 1) - C_1 \frac{X}{2} + \frac{C'_2}{2} \left[ 3 X_t (X_t - 1) - 4 N_t (N_t + 1) S_t (S_t + 1) \right] \quad (94)$$

Comparant les formules (82) et (94) (pour  $S_t = S$ ,  $N_t = N$ ,  $J = J_t$ ), on identifie aisément les expressions des coefficients  $C_0$ ,  $C_1$ ,  $C'_2$

$$C_0 = \frac{E_R}{N_t (N_t + 1) S_t (S_t + 1)} \quad (95)$$

$$C_1 = -a_0 - a \frac{3 K_t^2 - N_t (N_t + 1)}{N_t (N_t + 1)} \quad (96)$$

$$C'_2 = \alpha \frac{3 K_t^2 - N_t (N_t + 1)}{N_t (N_t + 1) (2N_t - 1) (2N_t + 3)} \quad (97)$$

$$\text{Dans le cas où } N_t = 0, \text{ on montre que } C_1 = C_2 = 0 \quad (98)$$

### I.3.5 - Structure hyperfine :

Le glyoxal est une molécule formée de trois types d'atomes, d'ordinaire :  $(^{12}\text{C}^1\text{H}^1\text{O})_2$  dont les seuls possédant un spin nucléaire non nul sont les deux protons de spin 1/2 et qui donnent naissance à un spin nucléaire total :  $I = 0$  ou  $I = 1$  (para ou ortho glyoxal). L'existence de ces spins nous amène à considérer les interactions hyperfines.

Au premier ordre, l'hamiltonien hyperfin est une somme de trois termes : voir paragraphe 7.8 de la référence [25] ou bien le paragraphe 18.2 de la référence [26].

$$H_{hf} = H_{no} + H_{ns} + H_{FC} \quad (99)$$

où : -  $H_{no}$  couple le spin nucléaire au moment cinétique orbital de la molécule

$$H_{no} = a_{no} \vec{N} \cdot \vec{I} \quad (100)$$

.  $a_{no}$  est proportionnel à  $\Lambda$  : projection du moment cinétique de rotation des électrons et pour une molécule polyatomique :  $\Lambda \approx 0$  ( $g_N^2 \ll g_N g_S$ , voir chapitre 8 de la référence [27]). Ce terme est donc très faible et on le négligera dans la suite.

-  $H_{ns}$  couple les spins nucléaire et électronique (interaction entre dipôles magnétiques)

$$H_{ns} = a_{dip} (\vec{I} \cdot \vec{N})(\vec{S} \cdot \vec{N}) \quad (101)$$

le double produit tensoriel peut être réécrit sous la forme d'un produit de deux tenseurs d'ordre 2 (voir référence [15])

$$H_{ns} = a_{dip} \text{NN}_T^2 \cdot \text{SI}_T^2 \quad (102)$$

-  $H_{FC}$  est le terme de "contact de Fermi"

$$H_{FC} = a_{FC} \vec{I} \cdot \vec{S} \quad (103)$$

.  $a_{FC}$  est proportionnel à la probabilité de présence de l'électron sur le noyau.

Sur une base d'états découplée par un fort champ magnétique,  $N, m_N, I, m_I, S$  et  $m_S$  sont les bons nombres quantiques ; calculons les éléments de matrices diagonaux :

$$E_{hf} = \langle e v K N m_N S m_S I m_I | H_{hf} | e v K N m_N S m_S I m_I \rangle \quad (104)$$

Seules les composantes standards  $q = 0$  des différents opérateurs donnent des éléments de matrices non nuls (voir § I.3.3), ainsi la formule (104) devient, en tenant compte de (99), (100), (102) et (103) :

$$E_{hf} = \langle e v K N m_N S m_S I m_I | a_{dip} \overset{NN}{T}_0^{(2)} \cdot \overset{SI}{T}_0^{(2)} + a_{FC} I_z S_z | e v K N m_N S m_S I m_I \rangle \quad (105)$$

$$= a_{dip} \langle e v K N m_N | \overset{NN}{T}_0^{(2)} | e v K N m_N \rangle \langle S m_S I m_I | \overset{SI}{T}_0^{(2)} | S m_S I m_I \rangle + a_{FC} \langle I m_I | I_z | I m_I \rangle \langle S m_S | S_z | S m_S \rangle \quad (106)$$

D'après la formule (69) :  $\overset{NN}{T}_0^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{6}} (3 N_z^2 - \overset{N^2}{N})$

D'après la formule (c86) de la référence [20], on calcule  $\overset{SI}{T}_0^{(2)}$

$$\overset{SI}{T}_0^{(2)} = \sum_{q_1 q_2} \langle 1 1 q_1 q_2 | 2 0 \rangle S_{q_1} I_{q_2} \quad (107)$$

avec  $q_1 + q_2 = 0$

et  $|q_1| \leq 1$

d'où  $\overset{SI}{T}_0^{(2)} = 2 S_z I_z$  (108)

d'où le résultat pour (106) :

$$E_{hf} = a_{FC} m_I m_S + 2 a_{dip} [3 m_N^2 - N(N+1)] m_S m_I \quad (109)$$

$$= E_{FC} + E_{dip} \quad (110)$$

De la formule (109), on tire que les niveaux singulets ( $S = 0$ ) ne voient pas leur dégénérescence nucléaire ( $2I + 1$ ) levée par l'interaction hyperfine alors que les états triplets voient cette dégénérescence levée par ce type d'interaction (pour des champs magnétiques suffisamment intenses pour découpler la base d'états) qui fait apparaître trois niveaux hyperfins si  $I = 1$ .

On observe que le terme de contact de Fermi ( $E_{FC}$ ) ne laisse pas apparaître de dépendance en fonction des nombres  $N$  et  $K$  alors que l'interaction dipolaire entre les spins nucléaire et électronique ( $E_{dip}$ ) laisse apparaître cette dépendance. Cette différence de comportement vis-à-vis des nombres quantiques rotationnels permettra de faire expérimentalement un choix sur la prédominance de l'un ou l'autre des types de couplage.

L'interaction hyperfine a aussi pour effet de coupler des états singulet et triplet, voir le tableau II de la référence [28] ou la référence [15], mais ces couplages sont à priori faibles (on pense d'ailleurs en avoir observés) et nous ne nous y intéresserons pas ici.

#### I.4 - CALCUL DE L'HAMILTONIEN SPIN-ORBITE ENTRE ETATS SINGULET ET TRIPLET

##### I.4.1 - Introduction :

Nous avons vu au paragraphe I.1 comment pouvaient être découplées, dans le cas d'une approximation de Born Oppenheimer, les parties électronique, vibrationnelle, rotationnelle des fonctions d'ondes. Nous allons maintenant nous éloigner de cette hypothèse en considérant l'effet d'un couplage vibronique sur les fonctions d'ondes moléculaires tel que celui que réalise un hamiltonien effectif "non Born Oppenheimer" de la forme  $H_{ev} = \sum_k \frac{\partial H_e}{\partial Q_k} Q_k$  (voir chapitre 10 de la référence [29], où k représente l'ensemble des coordonnées normales, ainsi que la référence [50]).

Cet hamiltonien est un développement au premier ordre de l'hamiltonien électronique  $H_e$ . Il permet de très bien rendre compte d'un certain nombre d'observations comme les transitions optiques  $S_0^1$  dans le glyoxal qui sont interdites à l'ordre zéro (transitions induites par "effet Herzberg Teller" : mélange des fonctions d'ondes électroniques, voir appendice). Cet hamiltonien permet d'inclure formellement dans l'hamiltonien moléculaire des termes qui étaient négligés dans notre précédente approximation (voir chapitres 7 et 8 de la référence [14]).

Ainsi, l'espace de Hilbert engendré par les kets  $|ev\rangle$  n'est plus un espace produit direct des espaces engendrés par les kets  $|e\rangle$  et  $|v\rangle$  et l'on ne peut séparer les fonctions d'ondes vibrationnelle et électronique ( $\psi_{ev}(\vec{R}, \vec{Q}_\alpha)$ ) [30].

$$|ev\rangle = |e\rangle|v\rangle + |e'v'\rangle \quad (111)$$

$$= |e\rangle|v\rangle + \sum_n |e_n\rangle|v_n\rangle \frac{\sum_k \langle e_n | \frac{\partial H_e}{\partial Q_k} | e \rangle \langle v_n | Q_k | v \rangle}{E_{ev} - E_{n_{ev}}} \quad (112)$$

Les kets  $|e\rangle|v\rangle$  sont les kets propres d'ordre zéro de l'hamiltonien moléculaire dans le cas d'une approximation de Born Oppenheimer  $H_e(\vec{R}, \vec{Q}_0) + H_v(\vec{Q}_k)$  ( $\vec{R}$  : coordonnées des électrons,  $\vec{Q}_0$  : coordonnées des noyaux à l'équilibre,  $\vec{Q}_k$  coordonnées réelles des noyaux (dans le référentiel moléculaire)).

On remarque que si l'on néglige le terme  $\sum_k \left( \frac{\partial H_e}{\partial Q_k} \right)_0$  dans (112), on retrouve bien les états produits d'ordre zéro  $|e\rangle|v\rangle$ .

Ces différentes remarques nous permettent de justifier le calcul que nous allons effectuer entre des états non découplés  $|ev\rangle$ . A l'issue de celui-ci, on pourra très bien découpler les fonctions d'ondes et faire apparaître un facteur de recouvrement vibrationnel (Franck Condon) entre les états couplés  $|s\rangle$  et  $|t\rangle$  ainsi que les fonctions d'ondes électroniques d'ordre zéro ; cependant, nous savons que l'hamiltonien spin orbite pris entre ces états est faible ou nul [2-3].

Notre calcul diffère dans sa forme assez notablement de ceux présentés par Chan et Walton [2], Stevens et Brand [6] ou encore Metz et al [4]. En effet, leurs démonstrations qui leur permettent de coupler des états d'ordre supérieur à zéro s'appuient sur des calculs de perturbations dans lesquels l'hamiltonien perturbateur et la somme d'un hamiltonien "non Born Oppenheimer" et d'un hamiltonien spin orbite pris au même ordre. Or, ici, nous distinguons bien l'effet d'un couplage vibronique sur les fonctions d'ondes (qui n'affecte pas les parties rotationnelles) de celui d'un couplage spin-orbite. Nous remarquerons, tout de même, que nos résultats sont, en tous points analogues formellement à ceux donnés par Stevens et Brand dans la table IV de la référence [6] bien que leurs calculs aient été effectués d'une manière un peu différente. En effet, le couplage qu'ils calculent est fait sur une base d'états se rapportant à un cas de couplage spin-rotation a) de Hund et ensuite, ils effectuent un changement de base, tenant ainsi compte d'un couplage b) de Hund.

#### 1.4.2 - Calcul de l'hamiltonien $\sum_i a_i \vec{l}_i \vec{s}_i$ :

##### 1.4.2.1 - Fonctions d'ondes :

Nous nous plaçons dans un cas b) de Hund [17] ( $\vec{J} = \vec{N} + \vec{S}$ ) et nous considérons le cas d'une toupie symétrique telle que peut l'être en première approximation la molécule de glyoxal appartenant au groupe de symétrie

$C_{2h}$  (transglyoxal) : voir figure 6. Pour ce type de molécules planaires, les électrons ne possèdent pas d'axe de révolution et ils sont bloqués sur la molécule  $\langle \vec{L} \rangle = \vec{0}$  (voir § I.2.1).

Soit  $\psi_T$  la fonction d'onde totale représentée dans l'espace de Hilbert, en l'absence de champ magnétique, par le ket :

$$|\psi_T\rangle = |e \ v \ K \ N \ J \ m_J\rangle \quad (113)$$

Le spin électronique n'est pas lié au référentiel moléculaire pour ce cas de couplage de Hund et la fonction d'onde de rotation, découplée de la fonction d'onde vibronique  $\psi_{ev}$ , ne fait intervenir que le moment cinétique de rotation  $\vec{N}$ , d'où, d'après le paragraphe I.2.1 :

$$|\psi_T\rangle = \sum_{J, m_J} |ev\rangle \sqrt{\frac{2N+1}{8\pi^2}} \mathcal{D}_{K \ m_N}^N(\alpha, \beta, \gamma) |S \ m_S\rangle \langle N \ m_N \ S \ m_S | J \ m_J\rangle \quad (114)$$

#### I.4.2.2 - Calcul :

$$\text{Soit l'opérateur hamiltonien spin orbite } \mathcal{H}_{so} = \sum_i a_i \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i \quad (115)$$

$\vec{\ell}_i$  et  $\vec{s}_i$  sont deux tenseurs d'ordre 1 (vecteurs)  
 $\vec{\ell}_i$  agit dans l'espace orbital  
 $\vec{s}_i$  agit dans l'espace des spins

Les états  $|s\rangle$  et  $|t\rangle$  entre lesquels nous allons calculer  $\mathcal{H}_{so}$  sont des états produits de deux électrons (1) et (2) ;  $i$  ne prend donc que deux valeurs : 1 et 2.

D'après les relations (8), on peut écrire :

$$\begin{aligned} \langle s | \mathcal{H}_{so} | t \rangle &= \langle e_s \ v_s \ K_s \ N_s \ S_s = 0 \ J_s = N_s \ m_{J_s} = m_{N_s} | \sum_i a_i \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i | \\ &| e_t \ v_t \ K_t \ N_t \ S_t = 1 \ J_t \ m_{J_t} \rangle \end{aligned} \quad (116)$$

A l'aide de la formule (c91) de la référence [20] on peut déduire le produit tensoriel et

$$\langle s | \mathcal{J}_{so} | t \rangle = \sum_i \delta_{J_s J_t} \delta_{m_{J_s} m_{J_t}} (-1)^{J+N_t} \begin{Bmatrix} N_s & 1 & N_t \\ 1 & J & 0 \end{Bmatrix} \langle e_s v_s K_s N_s || a_i \vec{s}_i || e_t v_t K_t N_t \rangle \times \\ \langle S_s = 0 || \vec{s}_i || S_t = 1 \rangle \quad (117)$$

Nous retrouvons ici les deux règles de sélection que l'on a déjà établies au paragraphe I.2.2 :  $\Delta J = 0$ ,  $\Delta m_J = 0$  (isotropie de l'espace).

Nous posons ici aussi :

$$J_s = J_t = J = N_s = N \quad (118a)$$

$$m_{J_s} = m_{J_t} = m_J = m_{N_s} = m_N \quad (118b)$$

$$\text{et } K = K_s \quad (118c)$$

$$\text{Calculons } \langle S_s = 0 || \vec{s}_i || S_t = 1 \rangle$$

i vaut 1 ou 2, d'où :

$$\langle S_s = 0 || \vec{s}_i || S_t = 1 \rangle = \langle S_s = 0 || \vec{s}_1 || S_t = 1 \rangle = \langle S_s = 0 || \vec{s}_1 \mathbb{1}_2 || S_t \rangle \quad (119a)$$

$$\text{ou } = \langle S_s = 0 || \vec{s}_2 || S_t = 1 \rangle = \langle S_s = 0 || \mathbb{1}_1 \vec{s}_2 || S_t \rangle \quad (119b)$$

le symbole  $\mathbb{1}_i$  représentant l'opérateur unitaire agissant dans l'espace i.

En utilisant la formule (c89) de la référence [20] , on établit :

$$\langle s_1=1/2 \quad s_2=1/2 \quad S=0 || \mathbb{1}_1 \vec{s}_2 || s_1=1/2 \quad s_2=1/2 \quad S=1 \rangle = -\sqrt{3} \begin{Bmatrix} 1/2 & 1 & 1/2 \\ 1 & 1/2 & 0 \end{Bmatrix} \times \\ \langle s_1=1/2 || \vec{s}_1 || s_1=1/2 \rangle \quad (120a)$$

puis la formule (c90) :

$$\langle s_1=1/2 \quad s_2=1/2 \quad S=0 \mid \vec{s}_1 \uparrow \downarrow \mid s_1=1/2 \quad s_2=1/2 \quad S=1 \rangle = \sqrt{3} \begin{Bmatrix} 1/2 & 1 & 1/2 \\ 1 & 1/2 & 0 \end{Bmatrix} \times \langle s_2=1/2 \mid \vec{s}_2 \mid s_2=1/2 \rangle \quad (120b)$$

Le calcul du coefficient 6j donne :

$$\begin{Bmatrix} 1/2 & 1 & 1/2 \\ 1 & 1/2 & 0 \end{Bmatrix} = 1/\sqrt{6} \quad (121)$$

et d'après la formule (c85) de la référence [20] :

$$\langle s=1/2 \mid \vec{s} \mid s=1/2 \rangle = \sqrt{\frac{3}{2}} \quad (122)$$

Ainsi, on obtient en reportant (121) et (122) dans les formules (120) :

$$\langle 0 \mid \vec{s}_1 \mid 1 \rangle = -\frac{\sqrt{3}}{2} \quad (123a)$$

$$\langle 0 \mid \vec{s}_2 \mid 1 \rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} \quad (123b)$$

Le coefficient 6j de la formule (117) a déjà été calculé : formule (47) ; d'où, en reportant (123) et (47) dans (117) :

$$\langle s \mid \mathcal{H}_{s_0} \mid t \rangle = \frac{1}{\sqrt{2N+1}} \langle e_s \ v_s \ K_s \ N_s \mid \frac{a_1 \vec{\ell}_1 - a_2 \vec{\ell}_2}{2} \mid e_t \ v_t \ K_t \ N_t \rangle \quad (124)$$

On calcule l'élément de matrice réduit en l'exprimant en fonction de l'élément de matrice de l'une des composantes standards de  $\vec{\ell}$  par exemple  $\ell_0 = \ell_z$  (z : axe de quantification du référentiel fixe). La formule (c84) de la référence [20] permet d'écrire :

$$\langle e_s \ v_s \ K_s \ N_s \mid \vec{\ell}_i \mid e_t \ v_t \ K_t \ N_t \rangle = (-1)^{N-m_N} \times \frac{\langle e_s \ v_s \ K_s \ m_{N_s} \mid \ell_{iz} \mid e_t \ v_t \ K_t \ N_t \ m_{N_t} \rangle}{\begin{pmatrix} N & 1 & N_t \\ -m_N & 0 & m_{N_t} \end{pmatrix}} \quad (125)$$

Il reste maintenant à calculer l'élément de matrice de  $l_{iz}$  (125) en fonction des grandeurs du référentiel moléculaire. Pour cela, il faut tout d'abord faire apparaître les fonctions d'ondes rotationnelles.

On pose :

$$\langle l_{iz} \rangle_t = \langle e_s v_s K_s N_s m_{N_s} | l_{iz} | e_t v_t K N_t m_{N_t} \rangle \quad (126)$$

$$\langle l_{iz} \rangle_t = \langle e_s v_s | | \frac{\sqrt{(2N_s+1)(2N_t+1)}}{8\pi^2} \mathcal{D}_{K m_N}^{*(N)}(\alpha, \beta, \gamma) l_{iz} \mathcal{D}_{K_t m_{N_t}}^{(N_t)}(\alpha, \beta, \gamma) | e_t v_t \rangle \quad (127)$$

ou en faisant apparaître les fonctions d'ondes de l'espace réel :

$$\langle l_{iz} \rangle_t = \frac{\sqrt{(2N_s+1)(2N_t+1)}}{8\pi^2} \iiint \psi_s^{*ev}(\vec{R}_j, \vec{Q}_\alpha) \mathcal{D}_{K m_N}^{*(N)}(\alpha, \beta, \gamma) l_{iz}(\vec{r}) \mathcal{D}_{K_t m_{N_t}}^{(N_t)}(\alpha, \beta, \gamma) \psi_t^{ev}(\vec{R}_j, \vec{Q}_\alpha) d\vec{r}_j d\vec{Q}_\alpha d\alpha \sin\beta d\beta d\gamma \quad (128)$$

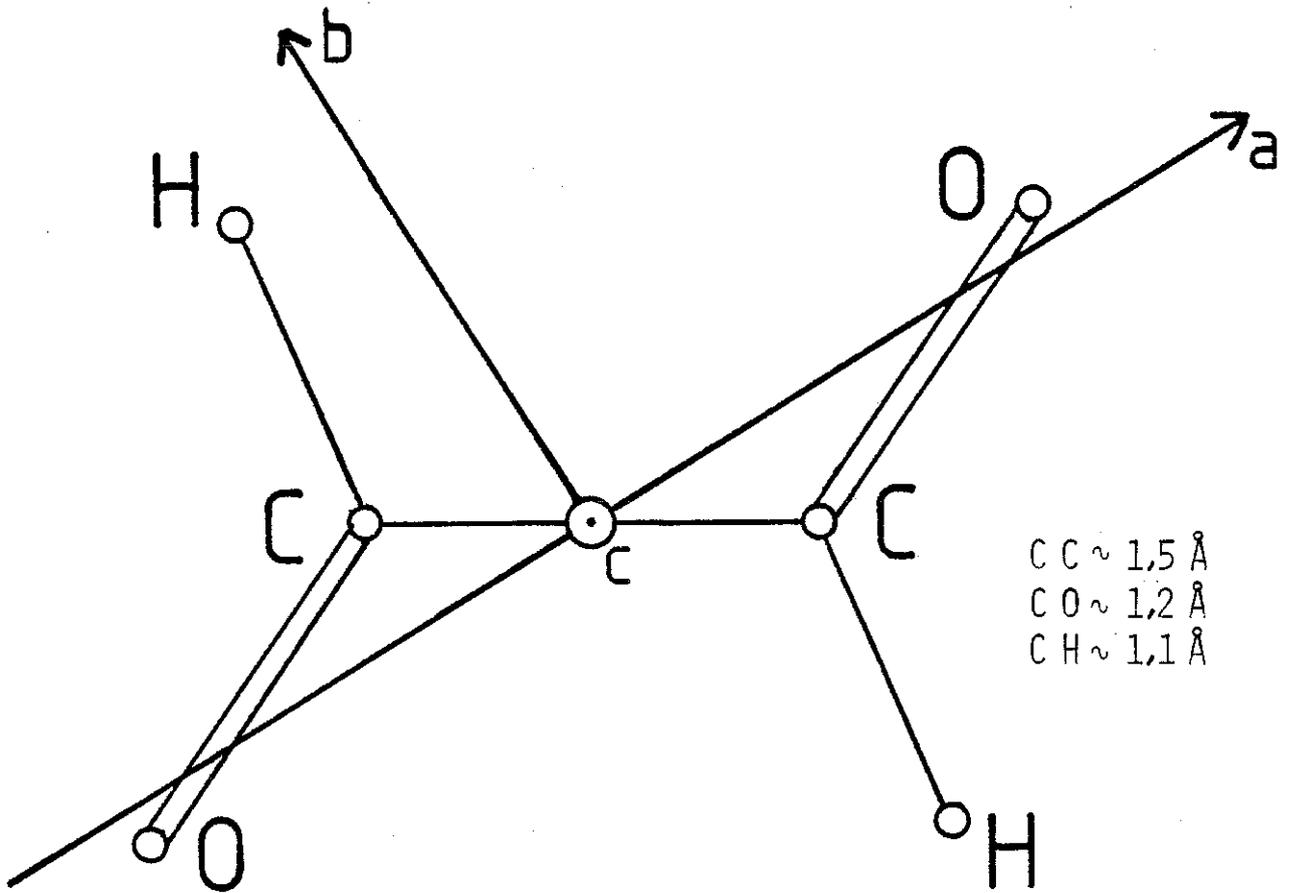
Les fonctions d'ondes  $\psi^{ev}$  apparaissent exprimées en fonction des coordonnées du référentiel moléculaire mais  $l_{iz}$  reste exprimé en fonction des coordonnées du référentiel fixe. Il faut donc effectuer un changement de variables de cet opérateur ainsi que des éléments différentiels  $d\vec{r}$ . Cette opération est réalisée en utilisant la formule (c81) de la référence [20] mais inversée :

$$l_m^{(1)} = \sum_{M=-1}^{+1} \mathcal{D}_{M m}^{(1)}(\alpha, \beta, \gamma) L_M^{(1)} \quad (129)$$

qui est obtenue par une transformation canonique unitaire :  $\vec{L} = R \vec{L} R^{-1}$  où l'opérateur  $\vec{L}$  est exprimé au moyen des coordonnées moléculaires et  $\vec{L}$  des coordonnées du référentiel fixe ( $l_m^{(1)}$  et  $L_M^{(1)}$  sont les composantes standards des opérateurs respectifs  $\vec{L}$  et  $\vec{L}$ ). Ainsi :

$$l_{iz} = \sum_{M=-1}^{+1} \mathcal{D}_{M 0}^{(1)}(\alpha, \beta, \gamma) l_{iM}^{(1)} \quad (130)$$

Les composantes standards de  $l_{iM}$  sont définies dans le référentiel moléculaire (0,a,b,c) possédant l'axe "a" comme axe de quantification (voir figure 6).



$C_{2h}$	E	$C_2$	i	$\sigma$	
Ag	1	1	1	1	$R_c$
Bg	1	-1	1	-1	$R_a, R_b$
Au	1	1	-1	-1	$d_c$
Bu	1	-1	-1	1	$d_a, d_b$

Glyoxal

Figure 6

En reportant (130) dans (128) :

$$\begin{aligned}
 \langle s | \ell_{1z} | t \rangle &= \sum_{M=-1}^{+1} \frac{\sqrt{(2N+1)(2N_t+1)}}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \mathcal{D}_{K m_N}^{*(N)}(\alpha, \beta, \gamma) \times \\
 &\quad \mathcal{D}_{M 0}^{(1)}(\alpha, \beta, \gamma) \mathcal{D}_{K_t m_{N_t}}^{(N_t)}(\alpha, \beta, \gamma) \, d\alpha \sin\beta \, d\beta \, d\gamma \times \\
 &\quad \iiint \psi_s^{* \text{ev}}(\vec{R}_j, \vec{Q}_\alpha) \ell_{1M}^{(1)} \psi_t^{\text{ev}}(\vec{R}_j, \vec{Q}_\alpha) \, d\vec{R}_j \, d\vec{Q}_\alpha \quad (131)
 \end{aligned}$$

La première intégrale triple de (131) peut être calculée en utilisant la formule (4.6.2) de la référence [18] et en remarquant que d'après la formule (4.2.7) de la même référence :

$$\mathcal{D}_{K m_N}^{*(N)}(\alpha, \beta, \gamma) = \mathcal{D}_{-K -m_N}^{(N)}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (132)$$

$$\begin{aligned}
 &\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \mathcal{D}_{-K_s -m_{N_s}}^{(N_s)}(\alpha, \beta, \gamma) \mathcal{D}_{M 0}^{(1)}(\alpha, \beta, \gamma) \mathcal{D}_{K_t m_{N_t}}^{(N_t)}(\alpha, \beta, \gamma) \, d\alpha \sin\beta \, d\beta \, d\gamma = \\
 &8\pi^2 \begin{pmatrix} N_s & 1 & N_t \\ -K_s & M & K_t \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} N_s & 1 & N_t \\ -m_{N_s} & 0 & m_{N_t} \end{pmatrix} \quad (133)
 \end{aligned}$$

En reportant (133) dans (131) puis dans (125) :

$$\begin{aligned}
 \langle e_s v_s K_s N_s | | \vec{\ell}_1 | | e_t v_t K_t N_t \rangle &= (-1)^{N-K} \frac{\sqrt{(2N+1)(2N_t+1)}}{\sum_{M=-1}^{+1}} \begin{pmatrix} N & 1 & N_t \\ -K_s & M & K_t \end{pmatrix} \times \\
 &\langle e_s v_s | \ell_{1M}^{(1)} | e_t v_t \rangle \quad (134)
 \end{aligned}$$

Puis, finalement, en reportant (134) dans (124), on obtient :

$$\begin{aligned}
 \langle s | \mathcal{H}_{s0} | t \rangle &= (-1)^{N_s - K_s} \frac{1}{\sqrt{2N+1}} \sum_{M=-1}^{+1} \begin{pmatrix} N_s & 1 & N_t \\ -K_s & M & K_t \end{pmatrix} \times \\
 &\langle e_s v_s | \frac{a_1 \ell_{1M} - a_2 \ell_{2M}}{2} | e_t v_t \rangle \quad (135)
 \end{aligned}$$

En posant :

$$V_{st}^{ev}(\Delta K) = \langle e_s v_s | \frac{a_1 l_{1M} - a_2 l_{2M}}{2} | e_t v_t \rangle \quad (136)$$

$$\text{et } \mathcal{H}(N, K, \Delta N, \Delta K) = (-1)^{N-K} \sqrt{2 N_t + 1} \sum_{M=-1}^{+1} \begin{pmatrix} N_s & 1 & N_t \\ -K_s & M & K_t \end{pmatrix} \quad (137)$$

On obtient pour la formule (135) :

$$\langle s | \mathcal{H}_{so} | t \rangle = \mathcal{H}(N, K, \Delta N, \Delta K) V_{st}^{ev}(\Delta K) \quad (138)$$

Il est clair, d'après le paragraphe I.3.2 que l'on peut identifier  $\langle s | \mathcal{H}_{so} | t \rangle$  : formule (116) à  $V_{st}^{B=0}$  : formule (48a), d'où :

$$V_{st}^{B=0}(N, K, \Delta N, \Delta K) = \mathcal{H}(N, K, \Delta N, \Delta K) V_{st}^{ev}(\Delta K) \quad (139)$$

La règle du triangle dans le coefficient 3 j de (135) lie les valeurs de M et de  $\Delta K = K_t - K_s$  ( $\Delta K = -M$ ), c'est pourquoi figure avec  $V_{st}^{ev}$ , la dépendance en  $\Delta K$  au lieu de celle en M.

#### I.4.2.3 - Discussion :

Le coefficient 3 j des formules (135) et (137) donne deux règles de sélection : l'une  $\Delta N = 0, \pm 1$  ( $0 \nleftrightarrow 0$ ) que l'on connaissait déjà, liée au fait que l'hamiltonien considéré est purement interne et une autre  $\Delta K = 0, \pm 1$  qui, elle, est liée à la nature de l'hamiltonien de couplage.

Les formules (136) et (137) peuvent être explicitées pour les différentes valeurs de  $\Delta K$  et  $\Delta N$ ; les résultats figurent dans le tableau I et ils sont à comparer avec ceux figurant dans les tableaux I et IV de la référence [6]. Les coefficients sont identiques (aux signes près) de même que  $V_{st}^{ev}$  et les restrictions de symétries. La colonne de droite du tableau I donne les transitions permises ( $u \leftrightarrow g$ ) dans le cas du groupe de symétrie  $C_{2h}$  et pour une molécule telle que le glyoxal ne possédant pas l'axe d'ordre 2 ( $C_2$ ) comme axe de quantification. On remarquera que les transitions  $\Delta K = 0$  ne sont autorisées que par un seul type de symétries triplets ( $A \leftrightarrow A, B \leftrightarrow B$ ) alors que les transitions  $\Delta K = \pm 1$  sont autorisées pour un couplage avec deux types de symétries triplets.

### I.5 - LES TRANSITIONS SINGULET TRIPLET PERMISES DANS LE CAS DES MOLECULES CENTROSOMETRIQUES

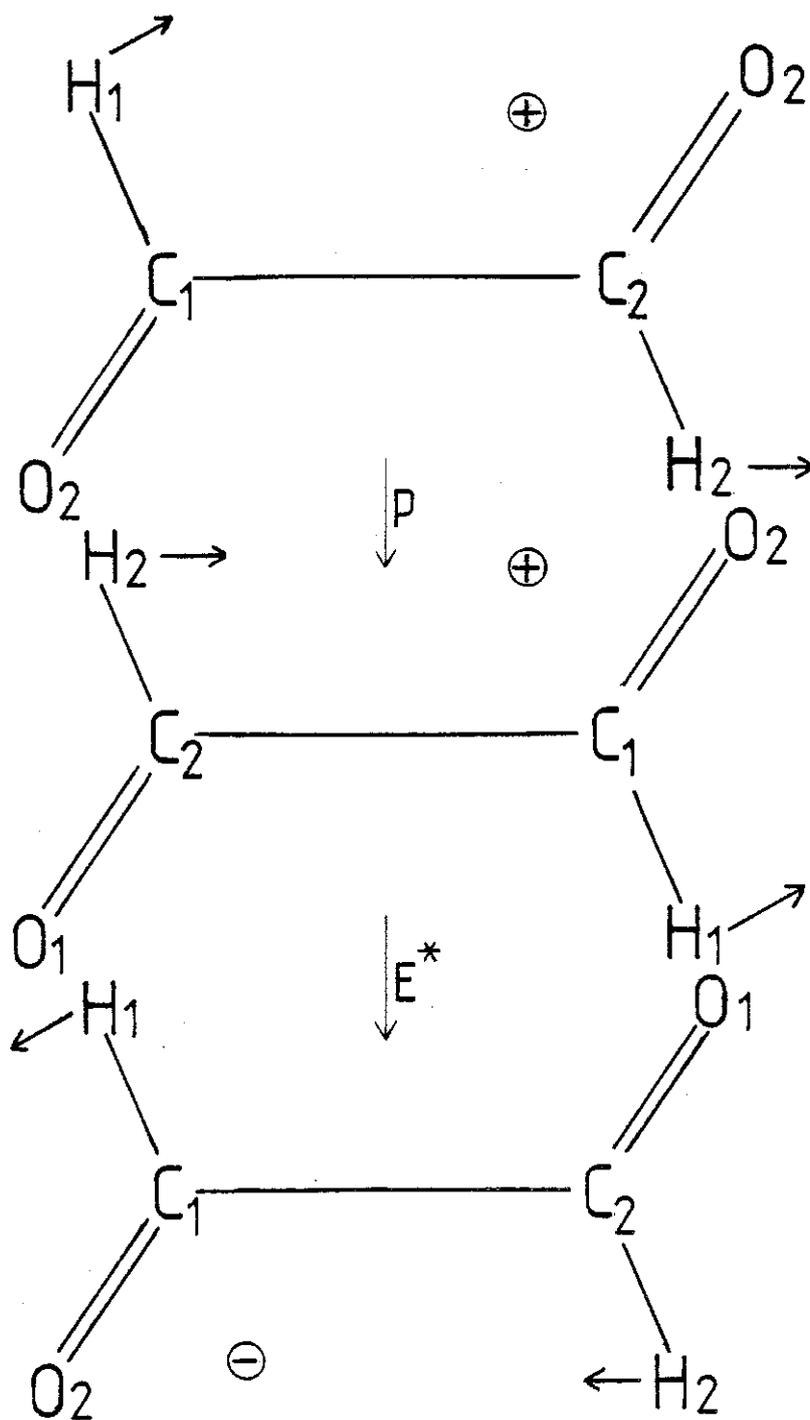
Le raisonnement que nous allons présenter ici est essentiellement une reproduction de celui présenté dans le chapitre 11 de la référence [14] illustré sur la molécule de glyoxal.

Soit  $i$  l'opération d'inversion par rapport au centre de la molécule des coordonnées vibroniques, c'est-à-dire des coordonnées des électrons et des déplacements des noyaux par rapport à leur position d'équilibre. Cette opération définit le caractère pair ou impair de la fonction d'onde vibronique:  $g$  ou  $u$ .

Associée à l'opération  $i$ , il existe toujours une opération notée  $\hat{O}_1$  du groupe de permutation inversion qui est le vrai groupe de symétries de la molécule dans le référentiel du laboratoire et qui porte sur toutes les coordonnées électroniques, vibrationnelles et rotationnelles. Cette opération est le produit de l'inversion (notée  $E^*$ ) de toutes les coordonnées dans le référentiel du laboratoire (et pas seulement des coordonnées vibroniques comme  $i$ ) par une permutation deux à deux des noyaux qui sont disposés symétriquement par rapport au centre d'inversion dans la configuration d'équilibre de la molécule (mais qui ne le restent pas forcément au cours d'une vibration) dans le cas du glyoxal, permutation des deux atomes d'hydrogène, des deux atomes de carbone et des deux atomes d'oxygène, soit :

$$\hat{O}_1 = (O O') (C C') (H H')^* \quad (* \text{ signifie l'inversion totale})$$

$\hat{O}_1$  ramène en fin de compte les noyaux à leur position initiale et conserve donc les angles d'Euler qui définissent le passage du référentiel du laboratoire au référentiel moléculaire ; par contre, il inverse les coordonnées vibroniques (voir figure 7) et donc réalise l'opération  $i$  sur les coordonnées vibroniques. Enfin  $\hat{O}_1$  permute les spins des noyaux homologues dans l'opération de permutation mais ne les ramène pas au cours de l'inversion comme il le fait pour les coordonnées de position des noyaux. L'effet global de  $\hat{O}_1$  est donc :



EFFET DE L'OPERATION  $\hat{\sigma}_i$

Les flèches représentent les déplacements des noyaux : vibrations (pour simplifier seul figure le mouvement des noyaux d'hydrogène). Le signe  $\oplus$  (ou  $\ominus$ ) représente un électron vu de dessus (ou de dessous) par rapport au plan de la molécule. L'effet de  $\hat{\sigma}_i$  sur les coordonnées vibroniques est égal à celui de  $i$  ; les angles d'Euler sont inchangés.

Figure 7

$$\hat{O}_1 = i R^\circ p (O O')(C C')(H H')$$

produit de l'opération  $i$  sur les coordonnées vibroniques par l'opération  $R^\circ$  (rotation d'angle nulle) agissant sur les coordonnées rotationnelles, puis par  $p$  permutation des spins nucléaires.

L'hamiltonien total de la molécule (sans couplage hyperfin) est invariant dans les opérations du groupe auquel appartient  $\hat{O}_1$  lorsque c'est un hamiltonien purement interne comme c'est le cas de l'hamiltonien spin orbite (ce n'est évidemment plus vrai lors de couplage avec des champs externes en particulier celui responsable de l'émission de photons). Donc, si l'on considère, comme nous l'avons fait, un cas de couplage spin-orbite et non pas un hamiltonien hyperfin qui pourrait agir sur les spins nucléaires, la symétrie de la fonction d'onde totale est conservée sous l'effet de l'opération  $i$  (c'est-à-dire que le caractère  $u$  ou  $g$  de la fonction d'onde vibronique est conservée dans les transitions singulet triplet. Ce raisonnement serait mis en défaut dans le cas d'un couplage singulet triplet induit par un hamiltonien hyperfin : un calcul explicite de ce terme de couplage a été effectué dans le cas de la molécule d'iode [31], il brise à la fois la symétrie  $u$  ou  $g$  et la symétrie par permutation des spins nucléaires, c'est-à-dire qu'il couple des niveaux possédant des spins nucléaires différents ( $I = 0$  et  $I = 1$ ) : transitions ortho-para.

## 1.6 - LES RESULTATS ESSENTIELS DU CHAPITRE I

Les calculs effectués tout au long de ce chapitre se sont appuyés sur deux modèles d'hamiltonien différents quant à leur nature :

- D'une part (§ I.3), nous avons calculé la loi de variation de l'élément de matrice de couplage  $V_{st}$  en fonction du nombre quantique  $m_N$  (58). Nous avons montré qu'il n'était pas nécessaire de connaître la nature exacte de l'hamiltonien moléculaire pour effectuer ce calcul qui ne dépend que de considérations portant sur le couplage des moments cinétiques. En d'autres termes, nous avons montré qu'il existe une relation liant les  $2N + \Delta N$ , éléments de matrices de couplage de chacun des différents sous-niveaux d'un même niveau rotationnel  $(K, N)$  qui peut s'exprimer en fonction d'un seul

paramètre :  $V_{st}^{B=0}(N,K,\Delta N,\Delta K)$ . Cette même théorie nous a aussi permis de déduire une loi de variation de la position en énergie de chacun des sous-niveaux triplets (74) et de confronter nos résultats aux calculs effectués par Van Vleck principalement, obtenus par diagonalisation d'un hamiltonien moléculaire approché et ainsi d'identifier les coefficients de notre théorie à ceux de Van Vleck (95), (96), (97).

- D'autre part, (§ I.4), nous avons effectué un calcul de l'hamiltonien physique  $\sum_i a_i \vec{\ell}_i \vec{s}_i$  (spin orbite) entre des états rovibroniques singulets et triplets ( $V_{st}^{B=0}$ ) qui a permis de séparer la dépendance rotationnelle des éléments de matrices  $\mathcal{H}(N,K,\Delta N,\Delta K)$  du terme  $V_{st}^{ev}(\Delta K)$  : terme de couplage d'un opérateur combinaison de moments cinétiques de rotation de chacun des électrons pris entre des fonctions d'ondes électron vibration non séparées : formule (139) et tableau I.

Nous aurions aussi pu faire le choix d'un autre hamiltonien de couplage tel que spin orbite-orbite rotation (voir la référence [6]) qui donne une dépendance rotationnelle différente ainsi qu'une règle de sélection différente sur K ( $\Delta K = 0, \pm 2$ ), mais les résultats expérimentaux montreront que le mécanisme de couplage ici décrit rend tout à fait compte de nos observations, aussi, il ne nous a pas semblé opportun de présenter ici d'autres calculs.







## C H A P I T R E II

### PHENOMENE D'ANTICROISEMENT DE NIVEAUX

Ce chapitre est consacré au phénomène d'anticroisement entre deux niveaux : l'un singulet, l'autre triplet, par exemple, survenant lorsqu'il existe entre eux un terme de couplage.

Ce que nous désirons, c'est pouvoir mesurer expérimentalement ce terme de couplage. Pour cela, nous décrirons l'effet du couplage sur la lumière de fluorescence et de phosphorescence. Puis, compte tenu des difficultés à effectuer une mesure précise de  $V_{st}$  par l'observation directe de la lumière de fluorescence, nous introduirons dans la seconde partie du chapitre une méthode de double résonance optique qui, superposée à un anticroisement, permet de déterminer finement  $V_{st}$  ainsi que de résoudre les structures fine et hyperfine, lorsqu'elles existent, des niveaux caractérisés par les nombres quantiques  $N$  et  $K$ .

#### II.1 - ANTICROISEMENT DE NIVEAUX

##### II.1.1 - Généralités :

Dans ce paragraphe, nous considérerons un système physique simplifié constitué de seulement deux états qui sont états propres d'un hamiltonien purement moléculaire comme le sont les états  $|s\rangle$  (singulet) et  $|t\rangle$  (triplet) pour un système à deux électrons en l'absence de couplage.



On sait que si l'on ne tient pas compte des interactions spin orbite et hyperfine [15-28] les états  $|s\rangle$  et  $|t\rangle$  sont orthogonaux. Soient  $E_{s_0}$  et  $E_{t_0}$  leur énergie propre respective. La présence d'un champ magnétique crée un couplage entre le moment magnétique du système et ce champ : effet Zeeman (voir § I.2.1).  $E_{Zee} = g_S \mu_B m_S B$  : formule (10).  $g_S$  : rapport gyro-magnétique de l'électron libre  $g_S = 2,0023$ ,  $m_S$  : projection du moment magnétique de spin sur l'axe de quantification.

Sur la base ( $|s\rangle$ ,  $|t\rangle$ ),  $H_{Zee}$  est diagonal. Il crée un terme d'énergie supplémentaire pour l'état triplet qui devient :

$$E_t = E_{t_0} + g_S \mu_B m_S B \quad (140)$$

Sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} E_{s_0} & 0 \\ 0 & E_{t_0} + g_S \mu_B m_S B \end{pmatrix} \quad (141)$$

Les états  $|s\rangle$  et  $|t\rangle$  restent états propres.

Considérons maintenant l'existence de termes de couplage entre les états  $|s\rangle$  et  $|t\rangle$  dénommés  $V_{st}$  et  $V_{ts}$  (termes hors diagonale dans (141)).

### II.1.2 - Description simplifiée :

Compte tenu de l'hermiticité de l'opérateur énergie (valeurs propres réelles)  $V_{ts} = V_{st}^*$ , d'où la forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} E_{s_0} & V_{st}^* \\ V_{st} & E_{t_0} + g_S \mu_B m_S B \end{pmatrix} \quad (142)$$

Les états propres de ce nouvel opérateur ne sont alors plus les états  $|s\rangle$  et  $|t\rangle$  mais des états  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$  combinaison linéaire des précédents (voir chapitre IV de la référence [32]):

$$|a\rangle = \cos \frac{\phi}{2} |s\rangle + \sin \frac{\phi}{2} |t\rangle \quad (143a)$$

$$|b\rangle = -\sin \frac{\phi}{2} |s\rangle + \cos \frac{\phi}{2} |t\rangle \quad (143b)$$

$$\text{avec } \operatorname{tg} \phi = \frac{2|V_{st}|}{E_{so} - E_t} \quad 0 < \phi < \pi \quad (143c)$$

et les nouvelles énergies propres :

$$E_a = \frac{1}{2} (E_{so} + E_t) + \frac{1}{2} \sqrt{(E_{so} - E_t)^2 + 4|V_{st}|^2} \quad (144a)$$

$$E_b = \frac{1}{2} (E_{so} + E_t) - \frac{1}{2} \sqrt{(E_{so} - E_t)^2 + 4|V_{st}|^2} \quad (144b)$$

On peut alors choisir comme origine des énergies, l'énergie  $E_{so}$  de l'état  $|s\rangle$  et poser :

$$E_{so} - E_{to} = g_S \mu_B m_S B_o \quad (145)$$

Ainsi, les formules (129) deviennent :

$$E_a = \frac{g_S}{2} \mu_B (B - B_o) + \sqrt{\left[ \frac{g_S}{2} \mu_B (B - B_o) \right]^2 + |V_{st}|^2} \quad (146a)$$

$$E_b = \frac{g_S}{2} \mu_B (B - B_o) - \sqrt{\left[ \frac{g_S}{2} \mu_B (B - B_o) \right]^2 + |V_{st}|^2} \quad (146b)$$

$$\text{ainsi que : } \operatorname{tg} \phi = \frac{2|V_{st}|}{g_S \mu_B m_S (B_o - B)} \quad (146c)$$

$E_a$  et  $E_b$  sont représentées sur la figure 8 (dessin du haut) : branches d'hyperboles.

On peut aussi faire apparaître les coefficients de mélange  $\alpha$  et  $\beta$  dans les relations (143), d'où :

$$|a\rangle = \alpha(B) |s\rangle + \beta(B) |t\rangle \quad (147a)$$

$$|b\rangle = -\beta(B) |s\rangle + \alpha(B) |t\rangle \quad (147b)$$

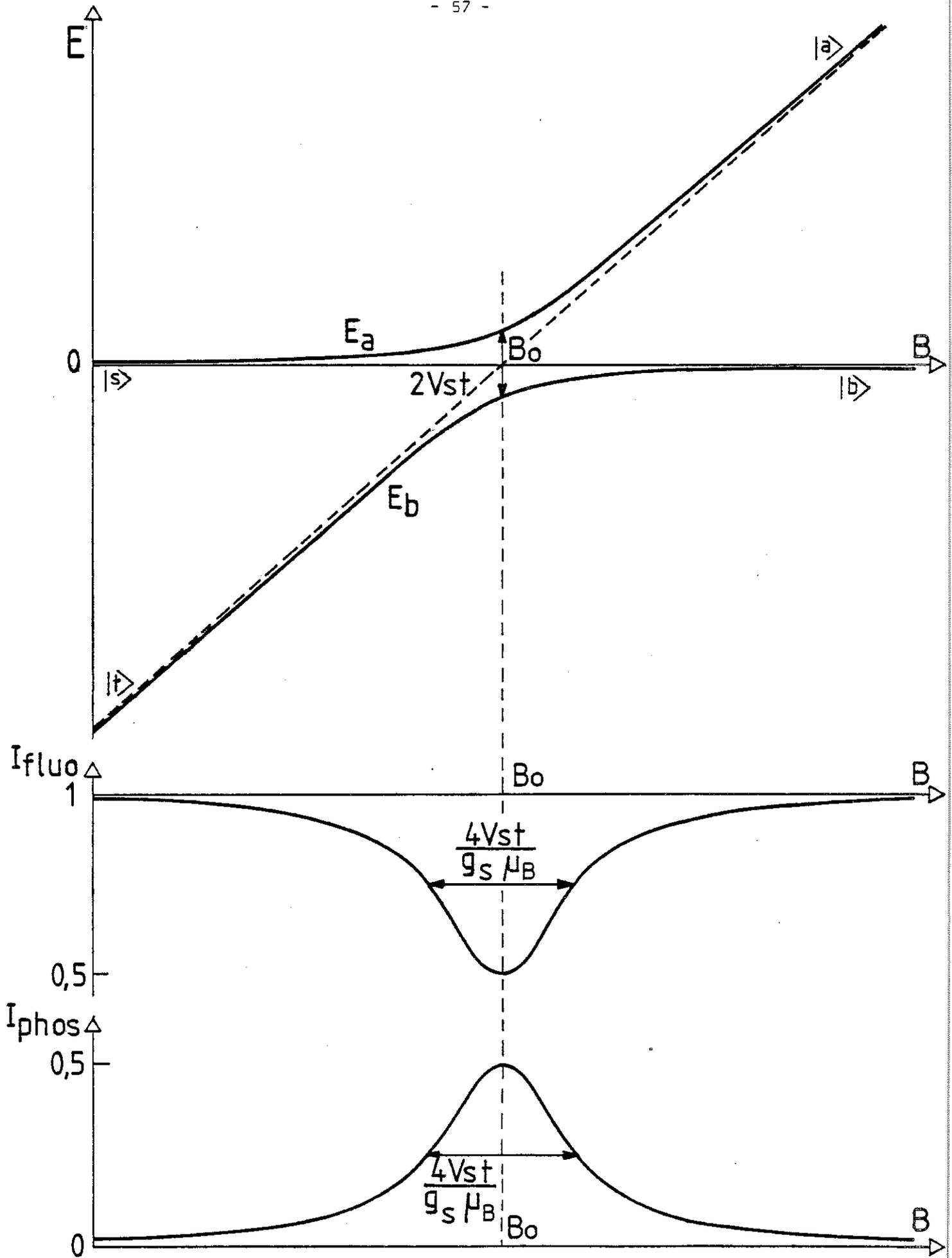


Figure 8

On observera que les états  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$  sont fortement mélangés lorsque  $B = B_0$  ( $\alpha(B_0) = \beta(B_0) = \frac{1}{\sqrt{2}}$ ) mais lorsque  $B \gg B_0$ ,  $|a\rangle \rightarrow |s\rangle$  et  $|b\rangle \rightarrow |t\rangle$ ; toutefois, en champ nul ( $B = 0$ ),  $\beta$  n'est jamais rigoureusement nul (sauf si  $V_{st} = 0$ ) et peut-être à l'origine de transferts singulet triplet donnant naissance à la phosphorescence.

### II.1.3. - Traitement plus général :

Dans le paragraphe précédent, le couplage des états a été décrit entre les états  $|s\rangle$  et  $|t\rangle$  statiques indépendants du temps. Il faut, en toute rigueur, effectuer un traitement dynamique pour tenir compte, de l'évolution des populations des états et non plus seulement de leur énergie.

Pour cela, on tiendra compte de l'excitation (pompage), de la relaxation et de la déexcitation (émission), soit dans le cadre de l'équation de Schrödinger dépendant du temps [33], soit dans le cadre du formalisme de la matrice densité.

Ce formalisme a déjà été présenté dans plusieurs travaux [28-34-35-36]. Aussi, il ne nous a pas paru utile de le reproduire une nouvelle fois ici. Nous nous contenterons donc d'en donner les principaux résultats dans le cas de l'excitation d'un seul état  $|s\rangle$  ( $\sigma_s^0$  représente le taux d'excitation).

Intensité de fluorescence (d'après la formule (5) de la référence [37]) :

$$I_{\text{fluo}} = \frac{\sigma_s^0}{\gamma_s} \left[ 1 - \frac{2|V_{st}|^2 \Gamma_{st}/\gamma_s}{\pi^2 \Gamma_{st}^2 + \left[ g_S \mu_B (B-B_0) \right]^2 + 4|V_{st}|^2 (\Gamma_{st}/2) \cdot (1/\gamma_s + 1/\gamma_t)} \right] \quad (148)$$

Intensité de la lumière de phosphorescence :

$$I_{\text{phos}} = \frac{2|V_{st}|^2 \Gamma_{st}/\gamma_s}{\pi^2 \Gamma_{st}^2 + \left[ g_S \mu_B (B-B_0) \right]^2 + 4|V_{st}|^2 (\Gamma_{st}/2) \cdot (1/\gamma_s + 1/\gamma_t)} \quad (149)$$

$$\text{avec } \gamma = \frac{1}{2 \pi \tau} \quad (150)$$

$\tau$  : durée de vie des états  $|s\rangle$  ou  $|t\rangle$

$$\text{et } \Gamma_{st} = \frac{\gamma_s + \gamma_t}{2} + \gamma_{st} \quad (\text{constante de relaxation}) \quad (151)$$

$\gamma_{st}$  est lié à la perte de cohérence dans les collisions élastiques et peut être, en général, négligé [34-35].

Les formules (148) et (149) sont les équations de courbes de Lorentz de largeur à mi-hauteur  $\delta$  centrées sur  $B_0$  (centre de l'anticroisement)

$$\delta = \frac{2}{g_s \mu_B} \sqrt{\hbar^2 \Gamma_{st}^2 + 4 |V_{st}|^2 (\Gamma_{st}/2) (1/\gamma_s + 1/\gamma_t)} \quad (152)$$

Si  $\Gamma_{st} = \frac{\gamma_s + \gamma_t}{2}$  et en considérant le cas où :

$$\frac{4 |V_{st}|^2}{\hbar^2 \gamma_s \gamma_t} \gg 1 \quad (153)$$

(tout à fait vérifié expérimentalement) un développement au premier ordre de  $\delta$  donne :

$$\delta = \frac{\gamma_s + \gamma_t}{\sqrt{\gamma_s \gamma_t}} \left[ 1 + \frac{\hbar^2 \gamma_s \gamma_t}{8 |V_{st}|^2} \right] \frac{2 V_{st}}{g_s \mu_B} \sim \frac{\gamma_s + \gamma_t}{\sqrt{\gamma_s \gamma_t}} \frac{2 V_{st}}{g_s \mu_B} \quad (154)$$

Le facteur  $\frac{\gamma_s + \gamma_t}{\sqrt{\gamma_s \gamma_t}}$  est minimal et vaut 2 lorsque  $\gamma_s = \gamma_t$ , la formule (154)

donne donc comme limite inférieure à  $\delta$  la valeur  $\frac{4 V_{st}}{g_s \mu_B}$ . Les courbes  $I_{\text{fluo}}$  et  $I_{\text{phos}}$  issues des formules (148) et (149) sont tracées sur la figure 8 pour ce cas limite. Des durées de vie différentes des états  $|s\rangle$  et  $|t\rangle$  provoquent un élargissement des lorentziennes.

On voit ainsi que la détermination expérimentale du terme  $V_{st}$ , élément de matrice de couplage, par le biais de la seule mesure d'une largeur de pic d'anticroisement sur la lumière de fluorescence, par exemple, ne peut être considérée comme une détermination fine. De plus, si deux anticroisements, ou plus, sont séparés d'une quantité inférieure à leur

demi-largeur, il ne sera guère possible de les résoudre et donc de déterminer l'élément de matrice de chacun d'entre eux. Nous avons donc tout intérêt à trouver une méthode expérimentale ignorante de ces difficultés telle que les doubles résonances magnéto-optiques.

## II.2 - METHODE DE DOUBLES RESONANCES MAGNETO-OPTIQUES RADIOFREQUENCES

### II.2.1 - Généralités :

Dans le précédent paragraphe, nous avons vu formellement, sans en discuter la nature, l'effet de l'existence d'un terme de couplage entre deux états de spins différents, l'un singulet antisymétrique dans l'échange des deux électrons, l'autre triplet symétrique dans le même échange. Toutefois, nous savons qu'un hamiltonien de couplage doit contenir un terme antisymétrique dans l'échange des parties spinorielles électroniques tel que :

$$\sum_{i=1}^2 \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i = \frac{\vec{\ell}_1 + \vec{\ell}_2}{2} (\vec{s}_1 + \vec{s}_2) + \frac{\vec{\ell}_1 - \vec{\ell}_2}{2} (\vec{s}_1 - \vec{s}_2) \quad (155)$$

Il est clair que le couplage d'un champ magnétique  $\vec{B}$  avec le moment cinétique de spin (effet Zeeman) ne peut réaliser de couplage singulet triplet puisque l'opérateur  $\vec{B} \cdot \vec{S} = \vec{B}(\vec{s}_1 + \vec{s}_2)$  est totalement symétrique dans l'échange des spins des électrons (1) et (2). Cependant, au voisinage d'un anticroisement, l'énergie du champ magnétique permet un fort mélange des niveaux et on peut trouver un hamiltonien  $H_1$  qui, sans être en tant que tel, responsable des couplages singulet triplet ( $H_1$  ne couple pas  $|s\rangle$  et  $|t\rangle$ ), toutefois, traité comme perturbateur, couple les états  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$  de l'équation (143) et induit des transitions entre ces états. Cependant, l'hamiltonien  $H_1$  ne possède d'éléments de matrices hors diagonal que sur la base  $|a\rangle$ ,  $|b\rangle$ , éléments qui peuvent rester de faible valeur et ainsi, donner naissance à des anticroisements dont la seule limite théorique concernant leur largeur est fournie par la largeur naturelle des niveaux (si le champ magnétique est parfaitement homogène). Ces pics d'anticroisements sont assimilables à des "quasi résonances".

II.2.2 - Description simplifiée :

II.2.2.1 - Détermination de l'élément de matrice de couplage par doubles résonances :

On a donc intérêt à choisir de superposer au champ magnétique statique un champ perturbateur variable dans le temps  $B_1 \cos(\omega_{rf} t)$  : champ électromagnétique radiofréquence qui permet d'égaliser la population des états  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$  pour des valeurs du champ magnétique statique proche de  $B_0$  que nous allons maintenant déterminer.

La condition de résonance des états  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$  est donnée par l'égalité entre, d'une part, l'énergie des photons radiofréquences et, d'autre part, l'écart en énergie entre les deux niveaux  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$ .

Des équations (144), on tire :

$$\Delta E(B) = E_a - E_b = \sqrt{[g_S \mu_B (B - B_0)]^2 + 4|V_{st}|^2} \quad (156)$$

Soit  $B_r$  le champ magnétique statique auquel apparaît le phénomène de résonance ; l'égalité en énergie est réalisée si :

$$\pi \omega_{rf} = \Delta E(B_r) \quad (157)$$

On tire de (156) et (157) :

$$B_r = B_0 \pm \frac{\sqrt{(\pi \omega_{rf})^2 - 4|V_{st}|^2}}{g_S \mu_B} \quad (158)$$

On observe deux valeurs de champ auxquelles apparaissent les résonances qui sont situées symétriquement par rapport à  $B_0$ . Si l'on appelle  $\Delta B_r$  l'écart en champ entre les deux résonances, on tire de (143) :

$$\Delta B_r = \frac{\sqrt{(\pi \omega_{rf})^2 - 4|V_{st}|^2}}{(g_S/2) \mu_B} \quad (159)$$

Ainsi, la connaissance de la fréquence du champ électromagnétique ( $\omega_{rf}$ ) permet, par la détermination expérimentale de  $\Delta B_r$ , d'évaluer  $V_{st}$  sans que n'interviennent les durées de vie des niveaux couplés. D'autre part, la faible largeur des résonances permet de résoudre complètement des anticroisements séparés les uns des autres d'une quantité inférieure à  $\frac{V_{st}}{g_S \mu_B}$  (voir par exemple la figure 24).

### II.2.2.2 - Intensité des résonances magnéto-optiques :

On peut tenter de déterminer intuitivement l'intensité des raies de résonances et voir la variation qu'elle subit en fonction du champ. La probabilité des transitions entre les états  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$  est proportionnelle à la population de ces mêmes états ainsi qu'à leur différence de population (projection sur l'un des états  $|s\rangle$  ou  $|t\rangle$ ).

Ainsi, d'après les relations (147) :

$$I_r \propto \alpha^2 \beta^2 (\alpha^2 - \beta^2) = \beta^2 (1 - \beta^2) (1 - 2\beta^2) \quad (160)$$

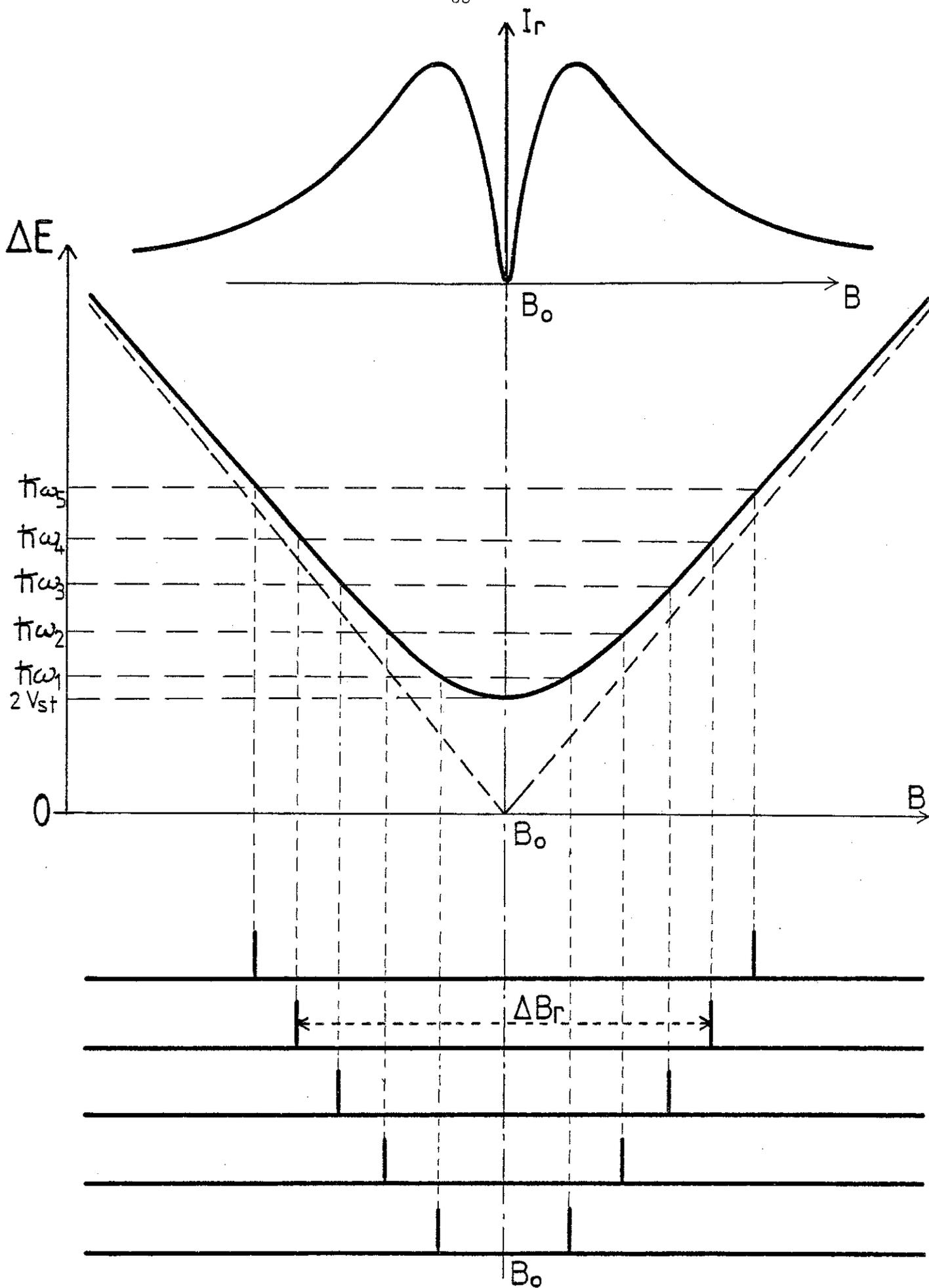
Cette équation montre que l'intensité des résonances est nulle au maximum de l'anticroisement ( $B = B_0$ ) : mélange maximum ( $\alpha = \beta$ ), alors qu'elle est aussi nulle lorsque les états  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$  deviennent des états purs ( $\beta \rightarrow 0$  ou  $\alpha \rightarrow 0$ ). Entre ces deux limites, l'intensité des résonances passe par un maximum (voir figure 9). Il est aussi évident que  $I_r$  est proportionnel à l'intensité du champ radiofréquence, du moins tant que la transition n'est pas saturée, ce qui se produit lorsqu'on égalise totalement les populations des états  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$ .

La figure 9 représente la position des raies de résonances pour différentes valeurs de l'énergie des photons radiofréquences ; ces raies n'apparaissent que lorsque  $\hbar \omega_{rf}$  est supérieur à  $2 V_{st}$ . On a aussi représenté sur la figure l'équation de  $I_r$  (160) donnant la variation d'intensité des résonances en fonction du champ magnétique statique  $B$  ; on observe que leur amplitude est maximale pour une valeur de  $\hbar \omega_{rf}$  voisine de 2,5 fois  $V_{st}$ .

### II.2.3 - Description complète :

On peut aussi traiter complètement l'effet du champ radiofréquence sur le couplage des états  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$  en utilisant le formalisme de la matrice densité (observation de transitions optiques) :

$$I_{fluor} \propto \sum_{\mu} \rho_{S m_N, S m_N} |\langle S m_N | \vec{e} \cdot \vec{d} | \mu \rangle|^2 \quad (161)$$



Intensité et position des résonances

Figure 9

- $\rho_{S m_N, S m_N}$  est l'élément de la matrice densité correspondant à la population de l'état singulet dans la base des états purs
- $\vec{e} \cdot \vec{d}$  est l'hamiltonien de transitions dipolaires électriques
- $\mu$  représente l'ensemble des états participant aux transitions induites par l'opérateur dipolaire (cet ensemble est restreint par les règles de sélection de l'opérateur dipolaire)
- $m_N$  est la projection sur l'axe de quantification du moment cinétique orbital.

Nous ne présenterons pas, ici, le formalisme complet qui est décrit en détail dans la référence [37c] utilisant comme hamiltonien d'interaction (sur la base des états purs) :

$$H_{int} = \begin{pmatrix} 0 & V_{st}^* \\ V_{st} & g_S \mu_B m_S (B - B_0 + B_{10} \cos \omega_{rf} t) \end{pmatrix} \quad (162)$$

Nous n'en donnerons que les résultats essentiels comme la forme lorentzienne des raies de résonances centrées sur les valeurs de champ  $B_r$  que nous avons déjà obtenues par l'équation (158). On y trouve aussi l'expression de la largeur et de l'amplitude des raies de résonances (formules (16) et (17) de la référence [37c]) pour un champ magnétique  $B$  homogène, mais le calcul attire l'attention tout particulièrement sur les effets d'inhomogénéité de champ qui, en fait, déterminent expérimentalement la largeur des courbes de résonances (qq  $10^{-4}$  Tesla).

Une illustration de l'ensemble de ces propos est donnée par la figure 10. On y voit nettement les signaux de résonances superposés au signal d'anticroisement apparaissant comme un fond mais que l'on peut faire disparaître expérimentalement par une modulation du champ radiofréquence et en ne détectant sur la lumière de fluorescence que la composante du signal se situant à la fréquence de modulation (voir § III.2.6). On voit alors nettement apparaître l'évolution des signaux de résonance en fonction de l'énergie des photons radiofréquences. La largeur des résonances est donnée par les inhomogénéités de champ.

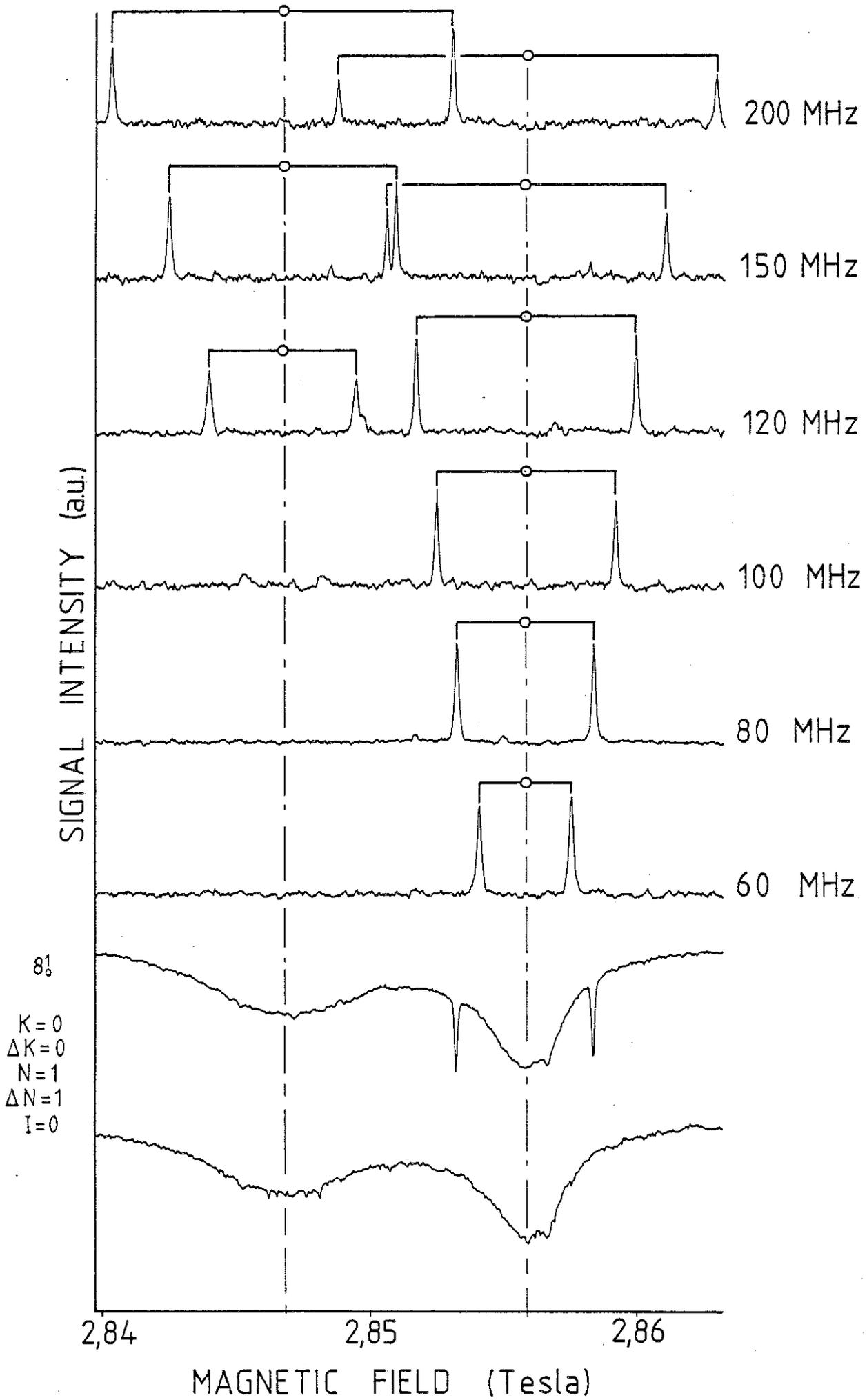


Figure 10







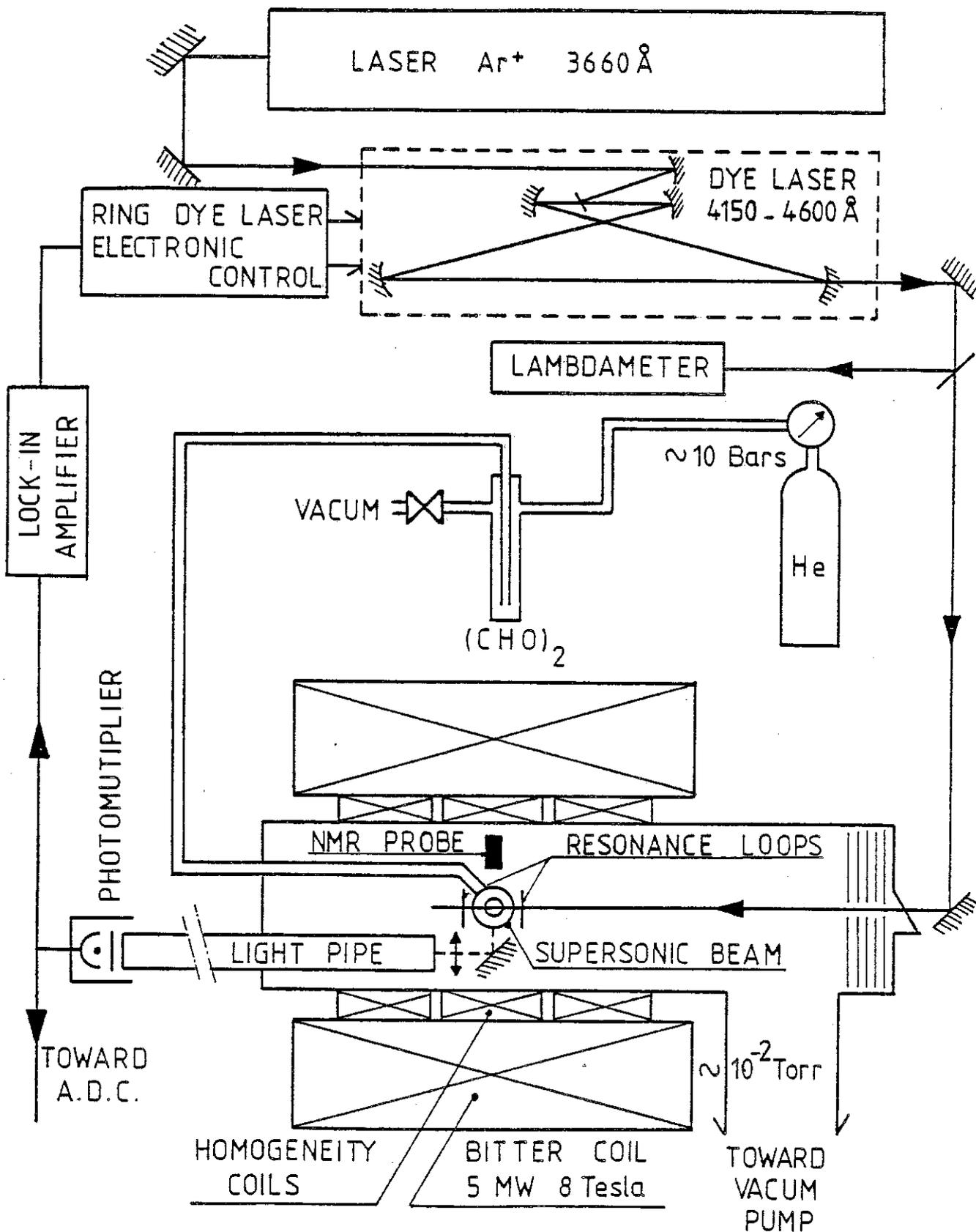
## C H A P I T R E   I I I

### LE MONTAGE EXPERIMENTAL

#### III.1 - PRESENTATION

Le montage que nous allons décrire est le résultat d'une évolution de plusieurs années. En effet, les premières observations d'anticroisements sur le glyoxal ont été faites en 1979 grâce à la coïncidence d'une raie de la molécule et de la raie d'émission d'un laser à Argon\* (4545 Å) ayant permis d'exciter le niveau rotationnel  $K = 6$ ,  $J = 13$ . Le glyoxal se trouvait placé à l'intérieur d'une cellule située au centre d'une bobine de Bitter de 50 mm de diamètre. Cette première étude avait permis l'identification des structures fine et hyperfine par la méthode de double résonance optique (§ II.2) et de vérifier les lois de variation de  $V_{st}(m_N)$  [37]. La poursuite de l'étude et la possibilité de déterminer la nature de l'hamiltonien de couplage passaient alors inévitablement par une étude systématique en fonction des nombres quantiques rotationnels  $N$  et  $K$  et plutôt les faibles valeurs de  $N$  (donc de  $K$ ) pour ne pas avoir à dépouiller un trop grand nombre de sous niveaux ( $2N + \Delta N$ ).

Ces nécessités se sont traduites par l'acquisition d'un laser accordable de type anneau fonctionnant dans la partie bleue du spectre visible (4150 Å - 4600 Å) et par la réalisation d'un jet supersonique bloquant les degrés de liberté moléculaires, rotationnels essentiellement ( $T_R \sim 1$  K) mais aussi vibrationnel ( $T_V \sim 50$  K) et procurant une grande simplification des spectres. Une bobine de champ a été spécialement étudiée et construite par Monsieur Rub et son équipe (Service des bobines résistives du S.N.C.I.) pour posséder d'une part, une homogénéité suffisante, d'autre part, un trou



Shéma du montage expérimental

Figure 11

d'accès suffisant (100 mm de diamètre) pour pouvoir y loger le jet supersonique, le dispositif d'observation, les boucles de résonance, la sonde à protons et des bobines de compensation (optimisation de la carte de champ).

Le dispositif expérimental de commande de champ permet deux types de balayages : les grands balayages (0-8 Tesla) qui, comme on le verra dans le chapitre IV permettent l'identification des nombres quantiques rotationnels triplets ainsi que la détermination de la symétrie vibrationnelle des états triplets participant aux interactions, mais aussi de petits balayages, précis, autour d'une valeur de champ donnée, pour déterminer  $V_{st}(m_N)$  (59) ainsi que  $E_{tt}(m_N)$  et obtenir la valeur de  $V_{st}^{B=0}$  (124) pour les différentes valeurs des nombres quantiques rotationnels.

### III.2 - LES DIFFERENTES PARTIES CONSTITUTIVES DU MONTAGE

La figure 11 donne un schéma global du montage expérimental dont les différentes parties sont détaillées dans chacun des différents paragraphes qui suivent.

#### III.2.1 - La bobine de Bitter :

Les bobines de champ magnétique, résistives, mises à la disposition des utilisateurs du S.N.C.I., sont de deux types, les "petites" ne pouvant supporter qu'une puissance électrique de 5 Méga Watt et fournissant un champ maximum de 15 Tesla au centre d'un cylindre de 44 mm de diamètre (longueur : 500 mm), les "grosses" pouvant, elles, consommer une puissance de 10 Méga Watt (puissance électrique maximale installée sur le site) et pouvant induire un champ de l'ordre de 20 à 25 Tesla selon leur géométrie interne (disques ou hélices). Toutefois, l'optimisation des bobines vers des valeurs extrêmes de champ s'accompagne d'inhomogénéités très importantes de champ,  $\frac{\delta B}{B}$  valant quelques  $10^{-3}$  (soit plusieurs milli Tesla au champ maximum) sur un volume du centimètre cube qui est l'ordre de grandeur du volume utile pour nos expériences (grossièrement fixé par la distance parcourue par les molécules pendant la durée de vie des états excités observés). De plus, les diamètres standards (44 mm ou 50 mm) sont trop petits pour permettre d'obtenir les débits de pompage nécessaires au fonctionnement de notre jet

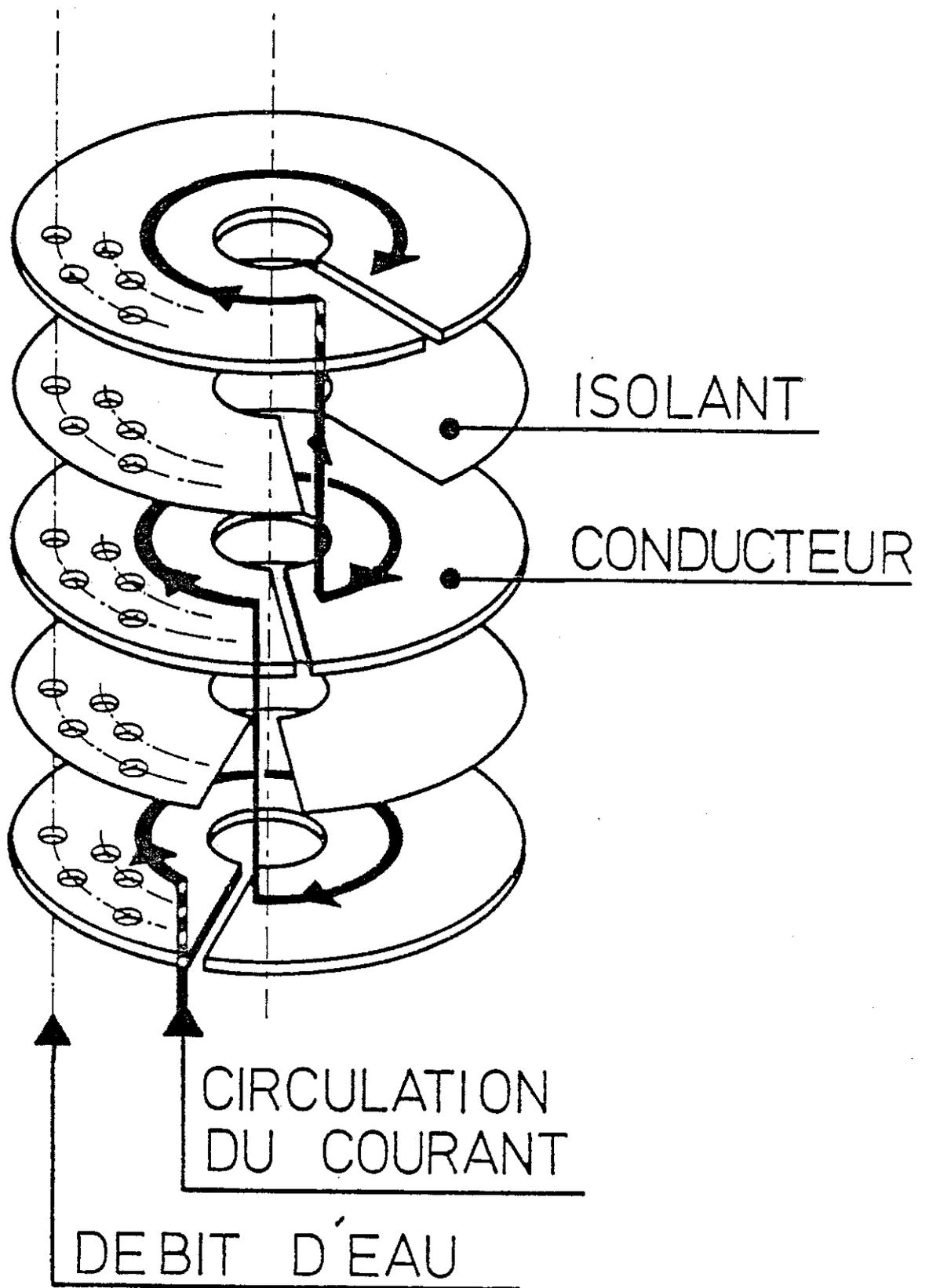
supersonique ainsi que pour loger l'ensemble du dispositif d'observation, d'excitation et de mesure du champ. Le S.N.C.I. a donc étudié une bobine correspondant mieux à nos besoins comme une homogénéité portée à  $10^{-5}$  par  $\text{cm}^3$ , soit 0,1 mTesla (1 Gauss) au voisinage du maximum de champ et un trou de champ dont le diamètre a été porté à 100 mm. Le rapport de conversion : énergie électrique - énergie magnétique pouvant être considéré comme une constante, le courant fixant l'intégrale de champ sur le volume, le champ dont nous disposons est limité à 8 Tesla pour une puissance électrique de 5 MW.

La bobine de Bitter est constituée d'un bobinage sans fer, parcouru par un courant de 15000 Ampère maximum. Elle est refroidie par de l'eau déminéralisée (isolante) circulant sous forte pression (27 bars). Ce bobinage est lui-même constitué de 202 disques de cuivre argentés, fendus, percés d'une centaine de petits trous (qui permettent la circulation de l'eau) ainsi que d'un trou central ( $\sim$  100 mm), isolés les uns des autres par une mince feuille de 75 microns de Kapton.

L'accroissement souhaité d'homogénéité a été obtenu par l'emploi de disques de cuivre de trois épaisseurs différentes permettant une augmentation relative de la densité de courant aux extrémités de la bobine par rapport au centre (d'une extrémité à l'autre : 56 disques de 1 mm, 27 de 0,85, 36 de 0,72, 27 de 0,85 et à nouveau 56 de 1 mm). On se trouve ainsi plus proche d'une configuration d'Helmholtz (configuration dans laquelle l'écart entre les boucles de courant, infiniment fines, est égal à leur rayon).

La liaison électrique entre les disques de cuivre successifs est assurée par le simple contact mécanique des disques sur un secteur de  $20^\circ$  rendu possible par l'emploi de disques de Kapton (isolants) ne couvrant que  $340^\circ$  ; ainsi, le secteur de contact se trouve décalé à chaque tour de  $20^\circ$  : voir figure 12.

Le serrage mécanique des disques est réalisé par 18 tirants de bronze béryllium (matériau amagnétique) subissant des efforts longitudinaux de l'ordre de deux tonnes-forces : sous l'effet du champ, la bobine a tendance à se dérouler.



Structure interne d'une bobine de BITTER

Figure 12

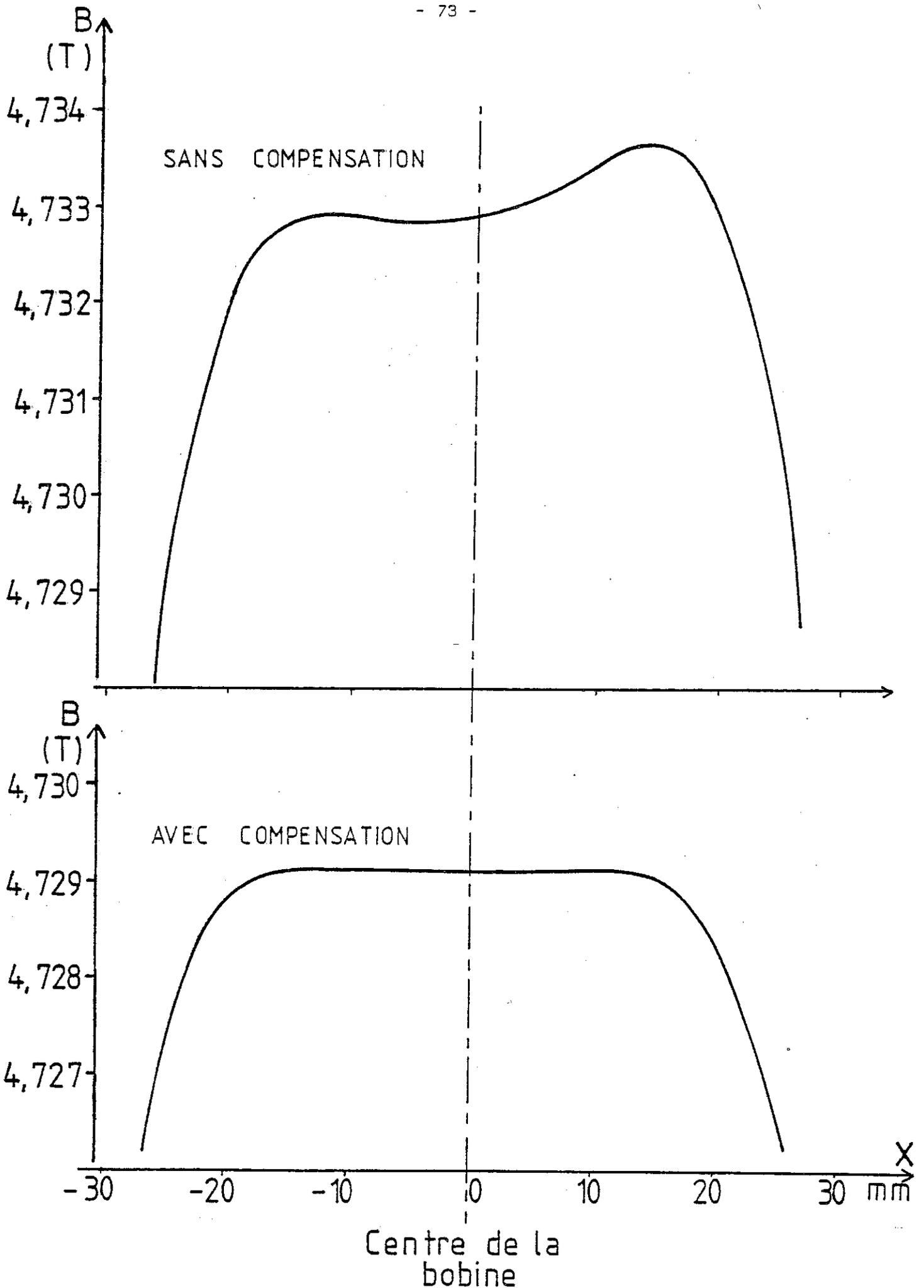
La bobine de Bitter, une fois assemblée (200 kg), laisse un trou d'accès de 97 mm. Cependant, l'homogénéité spatiale que l'on obtient à l'intérieur de celui-ci est représenté sur la figure 13 et est insuffisante (ce résultat médiocre provient des tolérances sur l'épaisseur des disques qui ne permet pas d'atteindre l'homogénéité prévue par les calculs). Deux défauts majeurs apparaissent par rapport à la courbe théorique (plateau horizontal), ce sont : un plateau incliné lié à la dissymétrie de la bobine et un creux central dû à une surcompensation par rapport à la configuration d'Helmholtz (densité de courant un peu faible au centre).

Pour améliorer cette courbe d'homogénéité, on va loger à l'intérieur du trou trois bobines de compensation (voir figure 11), l'une centrale constituée de huit nappes de fils de cuivre de 0,6 mm de diamètre (6,6 mT/A) permettant d'effacer le creux de champ du centre, deux latérales constituées chacune de six nappes du même fil (4,9 mT/A) qui sont connectées de manière à ce qu'elles produisent des champs de signes opposés et corrigent ainsi la pente du plateau le long de l'axe magnétique. Ces trois bobines sont alimentées par deux sources de courants indépendantes dont on calcule l'intensité qu'elles doivent délivrer au vu de la carte de champ avant homogénéisation.

Ainsi assemblée, la bobine de Bitter, munie de ces bobines d'homogénéisation permet d'obtenir une homogénéité meilleure que 0,1 milli Tesla (1 Gauss) sur 20 mm (voir figure 13 : courbe du bas). Le trou de champ alors disponible n'est plus que de 82 mm.

### III.2.2 - La commande de champ :

L'alimentation en courant des bobines résistives est effectuée à partir du courant alternatif, fourni par le réseau E.D.F., qui est redressé par des ponts de thyristors de puissance, puis filtré. L'alimentation possède de plus, un système d' "injection" permettant d'éliminer un certain nombre de fluctuations liées au secteur, notamment le 50 Hz et le 600 Hz.



Centre de la bobine

Cartes de champ

Figure 13

La commande du courant est obtenue par l'utilisateur par l'application d'une tension continue comprise entre 0 et 8 Volts dont la valeur du champ sera une image, aux non linéarités près ( $\sim 10^{-3}$ ).

Nos expériences nécessitent essentiellement deux types de balayages en champ, de grands balayages : entre 0 et 8 Tesla, de petits balayages : quelques dizaines de milliTesla autour d'une valeur de champ précise. Les grands balayages sont obtenus simplement en appliquant une rampe de tension issue d'un synthétiseur digital. Chaque balayage dure un peu plus d'une minute à raison de 1000 points chacun, points entre lesquels on attend 60 millisecondes qui est le temps nécessaire au convertisseur analogique digital pour qu'il puisse effectuer la conversion du signal de fluorescence issu du photomultiplicateur (ce temps permet aussi aux alimentations de courant de se stabiliser). Le retour à la valeur du champ d'origine s'effectue environ 6 fois plus vite.

Les petits balayages sont effectués, eux, d'une manière un peu plus complexe puisqu'ils nécessitent l'emploi d'un synthétiseur de fréquence (ADRET : 500 MHz) [38]. Une sonde à résonance de protons est placée le plus près possible du centre de la bobine et reçoit le champ électrique radiofréquence dont on détecte l'absorption. Une détection synchrone à intégrateur permet d'asservir le champ magnétique sur le troisième harmonique du signal radiofréquence modulé. Pour ensuite effectuer des balayages de champ, il suffit de commander la fréquence du champ radiofréquence issu du synthétiseur par un générateur de rampes programmable fabriqué au laboratoire. Les balayages s'effectuent sur 1000 points : 500 points pour la montée en champ et autant pour la descente (100 millisecondes par points) et ils sont répétés généralement huit fois pour permettre une accumulation et une amélioration du rapport signal sur bruit. Le fait d'obtenir deux courbes symétriques en même temps permet la comparaison des signaux obtenus et ainsi, d'éliminer rapidement des "canulars" expérimentaux.

### III.2.3 - La préparation du glyoxal [1-39] :

Le glyoxal monomère est une substance assez instable qui tend à former un polymère stable (en présence de  $H_2O$  notamment). C'est de ce polymère que nous partons pour obtenir le glyoxal moléculaire, sa préparation est réalisée sur un bâti indépendant du reste du montage expérimental. Là, il est dépolymérisé par chauffage ( $\sim 120^\circ C$ ) en présence de desséchant

( $P_2 O_5$ ) et sous vide. Le glyoxal monomère à l'état gazeux est recueilli par condensation en faisant traverser au flux une cellule maintenue à la température de l'acétone liquide ; là, apparaît un dépôt jaune. On peut ensuite effectuer une purification par une nouvelle distillation. Une fois recueilli, le glyoxal est maintenu sous vide dans un bain d'azote liquide et peut être transporté sur le lieu d'expériences.

#### III.2.4 - Le jet glyoxal hélium :

Nous utilisons dans nos expériences la molécule de glyoxal dans un jet supersonique dont le gaz porteur est l'hélium. Pour obtenir le chargement du gaz d'hélium en glyoxal, ce dernier est sublimé puis condensé dans une "bombe" en acier inoxydable qui est ensuite traversée par le gaz d'hélium sous pression (5 à 50 bars) et est maintenue à la température de la glace fondante. Notre estimation portant sur la concentration en glyoxal se situe autour de 100 à 1000 ppm.

Le jet proprement dit est constitué par la détente adiabatique du gaz porteur à travers un diaphragme de 20 à 50  $\mu m$  [40]. Le diaphragme (de type microscope électronique) est maintenu par une buse de "lucoflex" noir située au centre de la bobine de champ mais, qui, placée sur un chariot coulissant peut être retirée aisément (on a laissé une certaine souplesse à la conduite d'amenée du gaz). Sur ce chariot, sont aussi fixés le système d'observation, la sonde à protons et les boucles de résonances. La position en x, y, z est ajustable depuis l'extérieur.

Lorsque le chariot est en place, le trou de champ est hermétiquement fermé et un groupe de pompage (3000 l/s : pompe à diffusion d'huile + pompe "roots" + pompe primaire) permet de créer un bon vide au-dessus du jet ( $10^{-2}$  à  $10^{-3}$  Torr). On peut alors déduire les caractéristiques approximatives du jet [40-41]

- . Vitesse translationnelle .....  $\sim 1750$  m/s
- . Température translationnelle .....  $\sim 0,07$  K
- . Température rotationnelle .....  $\sim 1$  K
- . Température vibrationnelle .....  $\sim 50$  K
- . Distance du disque de Mach à la buse .....  $\sim 9$  mm.

Le but, par l'utilisation d'un tel jet dans un endroit aussi exigü (centre d'une bobine de Bitter) est, bien entendu, d'obtenir un "refroidissement" des degrés de liberté de la molécule. Ce gel, essentiellement des rotations, simplifie énormément les spectres rotationnels et permet un assignement aisé des raies. Seules persistent les transitions pour lesquelles  $N$  est inférieur à 12 et  $K$  inférieur à 5. Des exemples de spectres rotationnels obtenus en cellule sont donnés, par exemple, dans la référence [42] (RAMSAY) sur lesquels on voit nettement leur complexité.

### III.2.5 - Excitation des molécules de alyoxal :

Toute notre étude a été rendue possible grâce à l'acquisition, par l'équipe, d'un laser accordable dans le bleu sur un contrat d'A.T.P. (1980-82).

Ce laser est du type anneau (ring) modèle 380 B de Spectra Physics. Il est balayable en longueur d'onde par un ensemble électronique qui permet aussi l'asservissement sur un mode de cavité. On veille à ce qu'il soit mono-mode. La largeur spectrale du faisceau obtenue est d'environ 70 MHz.

Dans la série d'expériences présentée ici, il fonctionne avec un colorant de type stylobène 3 dissous dans de l'éthylène glycol, ce qui permet d'obtenir un faisceau dont la longueur d'onde est continument variable entre 4150 Å et 4600 Å environ. Une modulation à 1 GHz du faisceau rend possible, par l'utilisation d'une boucle à détection synchrone extérieure, l'asservissement en longueur d'onde du laser sur une raie de fluorescence de la molécule étudiée correspondant au maximum d'intensité lumineuse reçue par le photomultiplicateur.

La puissance de sortie du laser accordable peut atteindre 200 mW sur le maximum de rendement du colorant ( $\sim$  4350 Å). Elle dépend énormément de l'âge du colorant (durée de vie : environ 30 heures) et de la puissance du laser de pompe qui est un laser ultraviolet (3660 Å) Spectra Physics (modèle 171) à argon ionisé, vendu pour fournir une puissance minimale de 2,5 W mais celle-ci peut cependant atteindre 3,3 à 3,4 Watts lorsque le tube est neuf (durée de vie : 1000 heures environ). Le faisceau laser issu

du laser accordable est dirigé au centre de la bobine de champ, le long de son axe, par un jeu de deux miroirs ; une lentille assure la focalisation en son centre où est placé le jet supersonique.

Le centre de la bobine est en fait une véritable enceinte à vide et un jeu de diaphragmes, dont la position est ajustable, élimine la lumière diffusée sur la fenêtre d'entrée de l'enceinte. Une opération assez délicate est d'ailleurs l'alignement du faisceau dans l'axe de la bobine.

Avant de parvenir à l'intérieur de la bobine de champ, une fraction du faisceau est prélevée par une lame et est dirigée sur un lambdamètre (interféromètre) construit par notre laboratoire [43] en collaboration avec le laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire de Lyon. Cet instrument compare deux systèmes de franges d'interférences, celui issu du laser accordable et celui provenant d'un laser hélium néon stabilisé thermiquement (stabilité de  $3.10^{-8}$ ) et dont on connaît la longueur d'onde après qu'il ait été étalonné sur des pics d'absorption de l'iode ( $6\ 329,91110\ (25)\ \text{Å}$ ).

### III.2.6 - Les résonances magnéto-optiques :

Les balayages en champ permettent d'observer la décroissance de l'intensité de la lumière de fluorescence provoquée par un anticroisement. Cependant, ces signaux ne permettent pas de mettre en évidence la structure fine des niveaux participant aux interactions ni de mesurer précisément la valeur de l'élément de matrice de couplage des sous niveaux. Il fallait donc trouver une méthode plus fine d'analyse (voir § II.1.3).

La méthode que nous avons adoptée consiste en la superposition au champ magnétique statique d'un champ magnétique alternatif dont la fréquence est de l'ordre de grandeur des éléments de matrice de couplage et permet d'induire des transitions entre états couplés, transitions dont la largeur en première approximation, est seulement limitée par les inhomogénéités de champ et non plus par la valeur des éléments de matrices comme c'est le cas lorsque l'on observe uniquement l'intensité de fluorescence (voir figure 10).

Le champ radiofréquence est appliqué à l'aide de deux boucles (constituées de fil de cuivre) d'un centimètre de diamètre placées en position de Helmholtz de part et d'autre du jet (voir figure 11). Elles sont alimentées en courant par un générateur haute fréquence balayable depuis 1 MHz jusqu'à 1 GHz avec une puissance de l'ordre de 5 à 10 Watts. Ce dispositif permet, dans certains cas, de saturer les transitions. Le signal radiofréquence est, de plus, modulé en amplitude (à 100%) par un signal basse fréquence qui, avec l'utilisation d'une détection synchrone PAR, permet d'améliorer le rapport signal sur bruit, d'éliminer le signal de fluorescence de fond et de n'observer que les pics fins de résonances (voir figure 10).

### III.2.7 - Détection et traitement :

La détection de la lumière de fluorescence est effectuée au moyen d'un photomultiplicateur (EMI 5958) placé assez loin de la bobine de champ pour s'affranchir des effets qu'elle pourrait avoir sur les électrons. L'observation de la lumière de fluorescence s'effectue perpendiculairement à l'axe de la bobine et du faisceau laser d'excitation, un miroir et une canne de silice permettent le guidage du signal lumineux jusqu'au photomultiplicateur, lui-même précédé d'un filtre coloré (Wratten n° 4) rejectant la lumière d'excitation.

Le courant issu du photomultiplicateur est, soit directement digitalisé si l'on observe les variations d'intensité du signal de fluorescence, soit envoyé sur une détection synchrone (voir paragraphe précédent) avant d'être digitalisé si l'on désire n'observer que les seuls signaux de résonances. La conversion analogique digitale est, elle, effectuée sur un voltmètre 160 000 points (DANA) dont le taux de comptage est contrôlé par le générateur de rampe programmable commandant le balayage en champ. Le signal digitalisé est ensuite envoyé sur un analyseur multicanaux construit par Monsieur Molé, Ingénieur de notre laboratoire. Il permet l'accumulation du signal ainsi que son observation sur un oscilloscope, son tracé sur une table X, Y et le stockage sur cassettes magnétiques par l'intermédiaire d'un appareillage lui aussi construit à notre laboratoire.

III.2.8 - Conclusion :

Le dispositif expérimental a globalement donné toutes satisfactions. Les plus grosses difficultés sont survenues soit de la bobine de Bitter qui est, somme toute, quelque chose d'assez fragile (il est arrivé plusieurs fois que deux disques se trouvent en court-circuit provoquant une destruction complète de l'homogénéité), soit du laser accordable qui, lui aussi, s'est révélé être d'un usage délicat : nécessité de limiter les fluctuations thermiques, d'une quasi absence de poussières et surtout d'un refroidissement efficace du colorant (celui prévu par le constructeur étant insuffisant) sans quoi des microbulles se forment et interrompent constamment le faisceau provoquant une saturation rapide de l'asservissement et des instabilités de fréquence.







## C H A P I T R E I V

### SPECTROSCOPIE DE L'ETAT TRIPLET

#### IV.1 - INTRODUCTION

Pour pouvoir vérifier expérimentalement la loi de variation de l'élément de matrice  $V_{st}^{B=0}$  en fonction des différents nombres quantiques rotationnels, il est indispensable de connaître les valeurs des nombres  $N_t$  et  $K_t$  (nombres quantiques rotationnels triplets), celles des nombres  $N_g$  et  $K_g$  étant déterminées par les transitions laser d'excitation (les transitions laser ont toujours lieu entre le mode vibrationnel fondamental de l'état électronique  $S_0$  et les différents modes vibrationnels du premier état électronique  $S_1$  : voir figure 1). Ces transitions optiques, induites par l'opérateur dipolaire électrique sont soumises aux règles de sélection rotationnelles  $\Delta N = 0, \pm 1$  ( $0 \nleftrightarrow 0$ ) et  $\Delta K = 0, \pm 1$  ainsi qu'à une règle d'invariance de spin électronique :  $\Delta S = 0$  et nucléaire  $\Delta I = 0$  [24] (voir appendice).

Nous allons voir dans ce paragraphe comment déterminer expérimentalement  $N_t$  et  $K_t$  par l'examen des spectres d'anticroisements (observation de la lumière de fluorescence en fonction du champ magnétique entre 0 et 8 Tesla) figures 18, 19, 20, 21 et 22. L'analyse de ces spectres permet aussi deux autres choses : la détermination des constantes rotationnelles triplets  $A_t, \bar{B}_t, b_t$  (coefficient d'asymétrie) qui ne sont pas accessibles par les méthodes de spectroscopie traditionnelle et la détermination de la symétrie vibrationnelle de l'état triplet.

Pour mener cette étude, nous allons tout d'abord considérer le cas d'une toupie symétrique, puis le cas d'une toupie légèrement asymétrique ; nous verrons comment évolue la position des anticroisements avec le champ magnétique en fonction des nombres quantiques rotationnels :  $N_s$ ,  $N_t$ ,  $K_s$ ,  $K_t$ . On ignorera dans tout ce chapitre les structures fine et hyperfine des anticroisements.

#### IV.2 - PRINCIPE D'ANALYSE

##### IV.2.1 - Généralités :

Nous considérons dans ce paragraphe la molécule de glyoxal comme une toupie quasi symétrique et rigide de type prolata, dans le cas b) de Hund (voir paragraphe I.1).

L'énergie d'un état (en l'absence de champ magnétique) se présente sous la forme d'une somme de trois termes (d'après le paragraphe I.1 et la relation (7a)) :

$$E_T = E_e + E_v + E_R = E_{ev} + E_R \quad (163)$$

où  $E_{ev}$  représente l'énergie électronique et vibrationnelle et  $E_R$  l'énergie de rotation de la molécule.

Dans le cas d'une toupie (prolate) quasi symétrique (deux moments d'inertie quasi égaux et supérieurs au troisième)  $E_R$  est donnée par (voir appendice III de la référence [27]) :

$$E_R = \bar{B} N(N+1) + (A-\bar{B}) K^2 \quad (164)$$

$$\text{avec : } \bar{B} = \frac{B+C}{2} \quad (165)$$

où A, B et C sont les trois constantes d'inertie de la molécule suivant les trois directions respectives a, b et c : voir figure 6 ( $B \sim C$ )

$$A = \frac{\hbar^2}{2 I_a} \quad ; \quad B = \frac{\hbar^2}{2 I_b} \quad ; \quad C = \frac{\hbar^2}{2 I_c}$$

$I_a$ ,  $I_b$  et  $I_c$  sont les trois moments d'inertie de la molécule suivant les trois directions respectives a, b et c.

Pour le glyoxal, la constante A ( $\sim 1,9 \text{ cm}^{-1}$ ) est plus de dix fois supérieure aux constantes B et C ( $\sim 0,15 \text{ cm}^{-1}$ ) [44]. Ceci est dû au fait que les 4 atomes lourds (carbone et oxygène) sont presque alignés le long de l'axe a, de sorte que le moment d'inertie suivant cet axe est beaucoup plus faible que suivant les deux autres.

Par conséquent, d'après l'équation (164), les niveaux rotationnels sont disposés en fonction de leur énergie de telle sorte qu'ils forment des séries en K composées chacune d'une structure en N beaucoup plus petite.

En présence d'un champ magnétique extérieur, il s'adjoint à l'énergie  $E_T$  un terme d'énergie supplémentaire :  $g_S \mu_B m_S B$  (voir paragraphe II.1.1). Pour l'état triplet, d'après la relation (140) :

$$E_t = E_{t_0} + g_S \mu_B m_S B$$

$$\text{avec } E_{t_0} = E_{ev}^t + E_R^t \quad (166)$$

$E_R^t$  : énergie rotationnelle triplet

$$E_R^t = \bar{B}_t N_t (N_t + 1) + (A_t - \bar{B}_t) K_t^2 \quad (167)$$

$$\text{avec } \bar{B}_t = \frac{B_t + C_t}{2} \quad (168)$$

$A_t$ ,  $B_t$  et  $C_t$  sont les constantes d'inertie de la molécule dans l'état triplet, d'où :

$$E_t = E_{ev}^t + g_S \mu_B m_S B + \bar{B}_t N_t (N_t + 1) + (A_t - \bar{B}_t) K_t^2 \quad (169)$$

Pour l'état singulet :

$$E_s = E_{s_0} = E_{ev}^s + \bar{B}_s N_s (N_s + 1) + (A_s - \bar{B}_s) K_s^2 \quad (170)$$

$A_s$ ,  $B_s$  et  $C_s$  sont les constantes d'inertie de la molécule dans l'état singulet.

Nous avons vu au paragraphe I.1.3 que le couplage d'un état singulet excité par le laser avec un état triplet se manifestait par une diminution de l'intensité de la lumière de fluorescence, qui est maximale lorsque  $B$  vaut  $B_0$ , c'est-à-dire lorsque l'énergie de l'état triplet est égale à celle de l'état singulet  $E_s = E_t$  (171).

Pour présenter notre méthode d'analyse, nous allons tout d'abord considérer le cas simple où les constantes rotationnelles des états singulet et triplet sont égales (comme on le verra par la suite, ce cas correspond assez bien aux observations expérimentales). Nous verrons ensuite les modifications qu'il faut apporter au modèle pour tenir compte d'un écart entre les constantes.

IV.2.2 - Cas où l'on considère des constantes rotationnelles singulet et triplet égales :

$$A_s = A_t = A \quad (172a)$$

$$B_s = B_t = B \quad (172b)$$

$$C_s = C_t = C \quad (172c)$$

On a aussi :

$$N_s = N$$

$$N_t = N_s + \Delta N$$

$$K_s = K$$

$$K_t = K_s + \Delta K$$

La résolution de l'équation (171) permet de déterminer les valeurs du champ  $B_0$  : centre des anticroisements

$$B_0(N,K) = v(\Delta N)N + \zeta(\Delta K)K + \eta(\Delta N, \Delta K) \quad (173)$$

avec :

$$g_S \mu_B m_S v(\Delta N) = -2 \bar{B} \Delta N \quad (174a)$$

$$g_S \mu_B m_S \zeta(\Delta N) = -2(A-\bar{B})\Delta K \quad (174b)$$

$$g_S \mu_B m_S \eta(\Delta N, \Delta K) = E_{ev}^s - E_{ev}^t - 2 \bar{B} \Delta N(\Delta N+1) - (A-\bar{B})(\Delta K)^2 \quad (174c)$$

La règle de sélection  $\Delta J = 0$  impose trois valeurs pour  $\Delta N$  (équation (18)) :  $\Delta N = 0, \pm 1$ . Par contre, les règles de sélection sur les valeurs de  $K$  sont, à priori, moins strictes car elles dépendent de la nature de l'hamiltonien de couplage  $\Delta K = 0, \pm 1$  pour un hamiltonien spin orbite ou spin orbite vibronique,  $\Delta K = 0, \pm 2$  pour un hamiltonien spin orbite rotation [6]. Toutefois, la formule (173) fait apparaître pour les valeurs de  $\Delta N$  et  $\Delta K$  fixées, une variation linéaire de  $B_0$  avec les nombres  $N$  et  $K$ . Pour reconnaître les anticroisements correspondant à un couplage avec un même vibrationnel triplet, on pourra donc rechercher des alignements d'anticroisements lorsque l'on tracera sur une même figure les courbes d'intensité de la lumière de fluorescence en fonction du champ, obtenues pour des valeurs de  $N$  ou de  $K$  successives. La pente de ces alignements dépend des constantes rotationnelles et de la valeur de  $\Delta N$  (pour les alignements en  $N$ ), de la valeur de  $\Delta K$  (pour les alignements en  $K$ ). Cependant, si  $N$  et  $K$  jouent des rôles à peu près semblables dans l'équation (173), il est beaucoup plus facile expérimentalement de suivre les alignements en  $N$  que les alignements en  $K$  car la constante  $\bar{B}$  est beaucoup plus petite que la constante  $A$ , d'où  $v \ll \zeta$ . L'écart en champ séparant deux valeurs de  $N$  successives est de  $2 \bar{B} \sim 0,3 \text{ cm}^{-1} \sim 0,3 \text{ Tesla}$  (pour  $\Delta N = \pm 1$ ) et est beaucoup plus faible que l'écart séparant deux valeurs de  $K$  successives valant :  $2(A-\bar{B}) \sim 3,8 \text{ Tesla}$  (pour  $\Delta K = \pm 1$ ). Le champ magnétique total que l'on puisse balayer est de 8 Tesla (en fait 16 Tesla si l'on considère que l'on observe deux valeurs de  $m_S : +1$  et  $-1$ ), ce qui permet d'observer les alignements en  $N$  pour un nombre appréciable de valeurs, et ce qui n'est pas le cas des alignements en  $K$ .

On a représenté sur la figure 14 les alignements en  $N$  issus des relations (173) et (174) pour une valeur de  $K_s$  et de  $K_t$  donnée ( $K_s = 0, K_t = 1$ ) en considérant  $\bar{B}_s = \bar{B}_t = \bar{B}$ . Les trois valeurs de  $\Delta N$  donnent naissance à trois branches qui, par analogie aux notations spectroscopiques sont dénommées R, Q et P (pour, respectivement,  $\Delta N = +1, 0$  et  $-1$ ). La branche Q est

déplaçant en fonction du champ magnétique, pour les valeurs successives de  $K$ , d'une quantité voisine de  $2 A \sim 3,8$  Tesla. Cette quantité est assez grande par rapport à l'échelle de champ que l'on peut explorer et ces branches disparaissent rapidement des limites du domaine de champ lorsque  $K_g$  croît. Cette situation est encore aggravée dans le cas des branches o et s pour lesquelles les diagrammes d'anticroisements s'écartent d'une quantité d'environ 7,6 Tesla ( $4A$ ) pour deux valeurs successives de  $K_g$  (voir figure 15) ; nous n'en avons d'ailleurs pas observées.

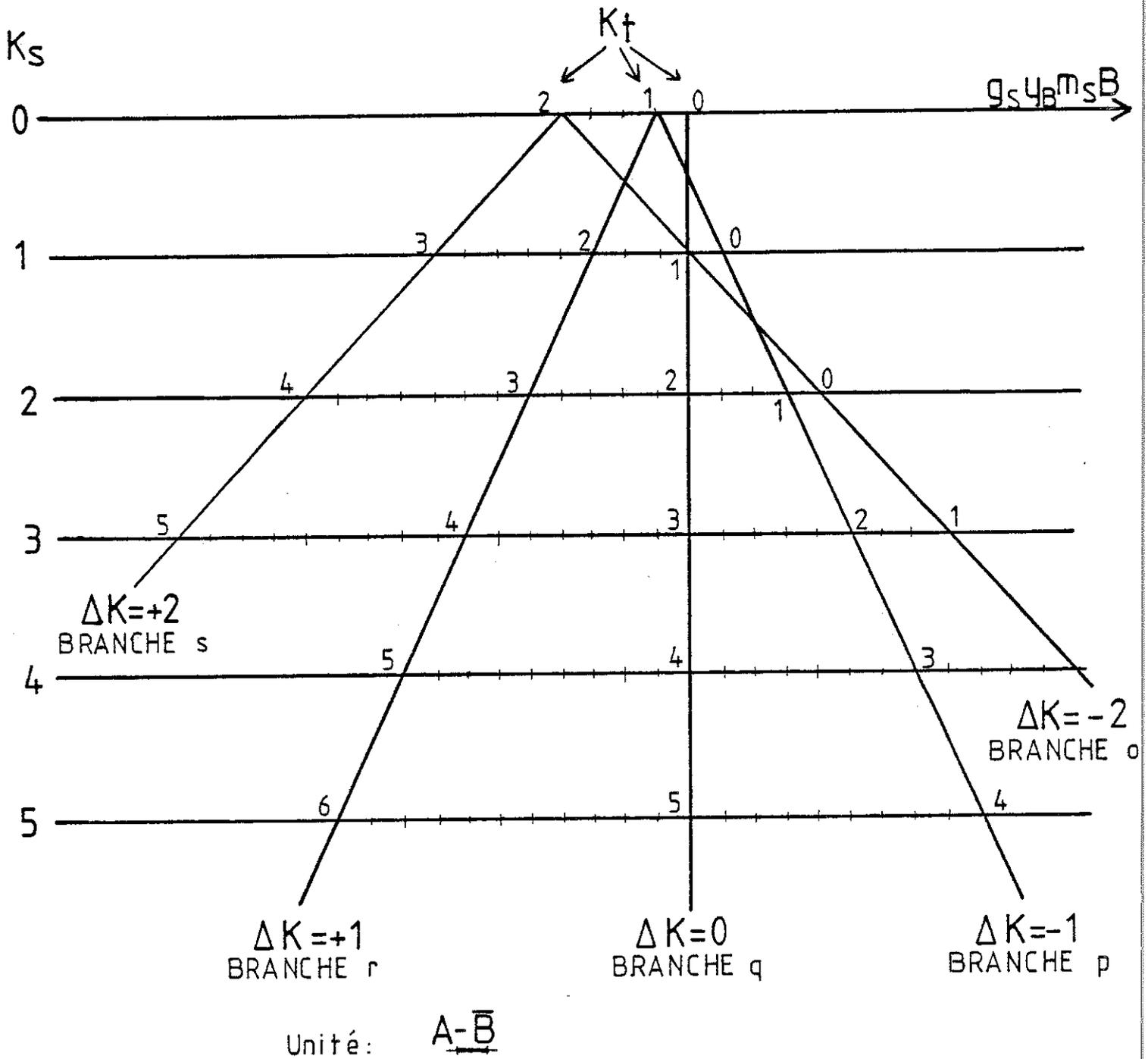
On notera aussi que la dissymétrie qui existait pour les branches P et R par rapport à la branche Q dans le cas des alignements en N est modifiée : formule (174c) pour les branches p, q et r : voir figure 15.

Il existe une seconde méthode pour déterminer  $K_t$ . Elle consiste à détecter les anticroisements manquants sur les branches R, Q et P dus au fait que  $N_t \geq K_t$ . Sur la figure 14, les deux anticroisements  $N_t = 0$  sur les branches P et Q n'existent pas. Par contre, l'anticroisement  $N_g = 1 \leftrightarrow N_t = 0$  existerait si  $K_t$  valait zéro. De la même manière, les trois anticroisements correspondant à  $N_t = 1$  sur les branches P, Q et R seraient absents si  $K_t$  valait 2.

Cette discussion sur l'absence de certains anticroisements sur les branches P, Q ou R est résumée dans la colonne de droite du tableau II.

#### IV.4 - K DOUBLING ET RESTRICTIONS DE TRANSITIONS

Nous avons vu que les transitions singulet triplet étaient régies par un certain nombre de lois d'invariance : paragraphes I.2.2 et I.5 comme la conservation de la parité de la fonction d'onde totale et la conservation du moment cinétique total. On en a déduit pour les molécules centrosymétriques la loi :  $u \not\leftrightarrow g$  (applicable lorsqu'il n'y a pas de couplage hyperfin modifiant le spin nucléaire  $\Delta I = 0$ ) qui restreint à deux seulement les symétries d'états triplets couplés à un état singulet de symétrie donnée. Nous allons voir maintenant ce que l'on peut tirer de la loi  $\Delta I = 0$  (on suppose que l'hamiltonien hyperfin pouvant modifier le spin nucléaire est totalement négligeable).



Alignement en K

Figure 15

Les niveaux rotationnels moléculaires de  $K = 0$  diffèrent assez notablement de ceux pour lesquels  $K \neq 0$ . En effet, les niveaux  $K \neq 0$  sont dégénérés ( $K$  doubling) et possèdent la double parité  $\oplus$  et  $\ominus$ , à chacune d'entre elles est associée une symétrie différente des fonctions d'ondes nucléaires, donc un spin nucléaire différent. Un même niveau  $N$  peut donc être en même temps para et ortho : voir figure 16 en confondant visuellement les deux niveaux de même  $N$ . Cette particularité des niveaux de  $K$  différents de zéro ne se retrouve pas pour les niveaux de  $K = 0$  pour lesquels la parité et le spin nucléaire d'un niveau  $N$  sont uniques, parité et valeur du spin nucléaire alternent cependant pour les valeurs de  $N$  successives [24-27] faisant apparaître une alternance des poids statistiques des niveaux 1:3 [14]. Sur la figure 16, lorsque  $K = 0$ , on ne conserve pour une valeur de  $N$  qu'un seul des deux niveaux : celui de plus faible énergie.

Les transitions entre un niveau singulet quelconque et un niveau triplet de  $K$  différent de zéro ne sont pas affectées par la restriction  $\Delta I = 0$  puisqu'il existera toujours un niveau rotationnel triplet ( $K$  doubling) ayant la bonne parité et le bon spin nucléaire pour pouvoir être couplé à l'état singulet. En revanche, la situation se complique quelque peu lorsque le niveau triplet est un niveau  $K_t = 0$  puisque le niveau singulet ne possèdera pas nécessairement le  $K$  doubling permettant de coupler chacun des niveaux  $N_s$  aux trois niveaux  $N_t = N_s$ ,  $N_t = N_s \pm 1$ . Ceci est évident pour les transitions entre niveaux rotationnels  $K_s = 0$ ,  $K_t = 0$ ; suivant la symétrie vibronique de chacun des états singulet et triplet, on ne pourra obtenir que la branche Q ( $\Delta N = 0$ , symétries singulet et triplet identiques) ou les branches P et R ( $\Delta N = \pm 1$ , symétries singulet et triplet différentes). Ce même résultat apparaîtra aussi lorsque les niveaux singulets seront des niveaux  $K_s = 1$  et qu'un seul des deux niveaux du  $K$  doubling sera peuplé : par exemple, lors d'une excitation laser du type  $r_0$  (transitions optiques depuis des niveaux  $K = 0$ ). Par contre, les transitions entre des niveaux rotationnels triplets de  $K_t = 0$  avec des niveaux de  $K_s = 2$  ne seront pas affectées par la règle  $\Delta I = 0$  puisque les excitations laser  $r_1$ ,  $q_2$ ,  $p_3$  peuplent toujours les deux niveaux du  $K$  doubling à partir des deux composantes du  $K$  doubling des niveaux rotationnels de l'état fondamental (cette affirmation pourra être atténuée lorsque l'on considérera le cas d'une toupie asymétrique pour lequel les niveaux rotationnels  $K_s = 2$  excités depuis des niveaux  $K = 1$ , pourront ne voir peupler qu'une seule des deux composantes du  $K$  doubling, ceci dépendant de la sélectivité en longueur d'onde du laser) [41].

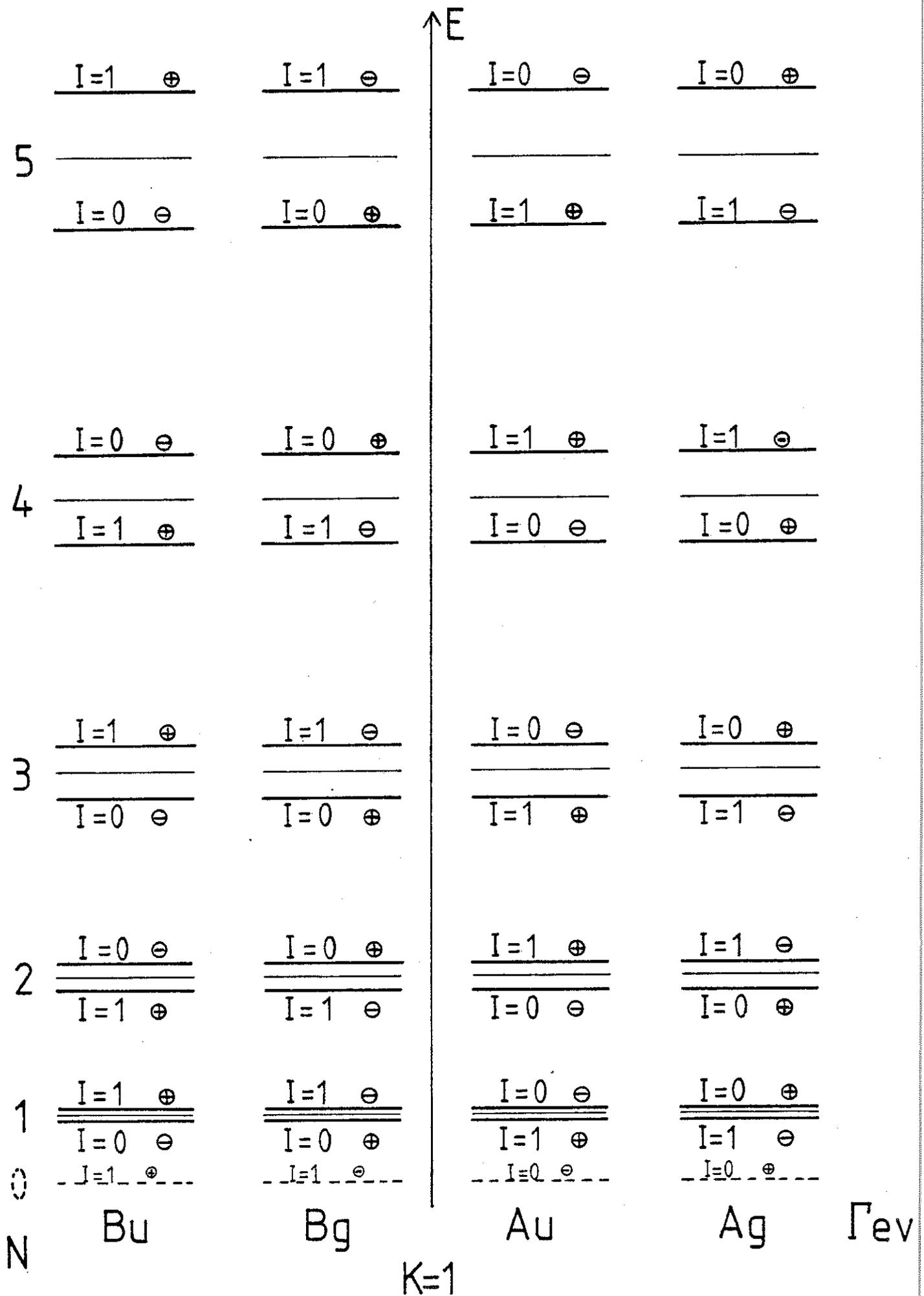


Figure 16

L'ensemble de cette discussion figure dans le tableau II pour lequel sont aussi précisées les transitions qui sont uniquement permises par un couplage de type spin-orbite, car ce type de couplage n'autorise que les transitions  $\Delta K = 0, \pm 1$ , les transitions  $\Delta K = 0$  n'étant permises qu'entre des états de symétries vibroniques différentes (voir tableau I), ce qui interdit d'observer la seule branche Q lorsque  $K_s = 0$ , cas pour lequel l'observation de deux branches (P et R) ou de trois branches (P, Q et R) permet immédiatement de déterminer  $K_t$ . Ces deux types de diagrammes sont bien visibles sur la figure 18. De même, lorsque  $K_s$  vaut 1, l'observation d'une, deux ou trois branches apporte déjà des informations quant à la valeur de  $\Delta K$  et quant à la symétrie triplet.

#### IV.5 - CAS OU LES CONSTANTES ROTATIONNELLES SINGULET ET TRIPLET DIFFERENT

Nous allons maintenant nous intéresser au cas où les constantes rotationnelles A et B sont différentes dans les états singulet et triplet qui participent aux couplages.

En utilisant les relations (169) et (170), la résolution de l'équation (171) donne alors (de manière identique à (173)) :

$$B_0(N,K) = \chi N^2 + \nu(\Delta N)N + \xi K^2 + \zeta(\Delta K)K + \eta(\Delta N, \Delta K) \quad (175)$$

avec :

$$g_s \mu_B m_s \chi = \bar{B}_s - \bar{B}_t = \Delta \bar{B} \quad (176a)$$

$$g_s \mu_B m_s \nu(\Delta N) = \bar{B}_s - \bar{B}_t (1+2 \Delta N) = \Delta \bar{B} - 2 \bar{B}_t \Delta N \quad (176b)$$

$$g_s \mu_B m_s \xi = A_s - A_t - \bar{B}_s + \bar{B}_t = \Delta A - \Delta \bar{B} \quad (176c)$$

$$g_s \mu_B m_s \zeta(\Delta K) = -2 (A_t - \bar{B}_t) \Delta K \quad (176d)$$

$$g_s \mu_B m_s \eta(\Delta N, \Delta K) = E_{ev}^s - E_{ev}^t - \bar{B}_t (\Delta N + 1) \Delta N - (A_t - \bar{B}_t) (\Delta K)^2 \quad (176e)$$

On observe que les variations linéaires de  $B_0$  en fonction de  $N$  et de  $K$  deviennent maintenant quadratiques. Cependant, les coefficients de  $K^2$  et de  $N^2$  restent petits si l'écart entre les constantes singulets et triplets ( $\Delta A$  et  $\Delta \bar{B}$ ) sont petits et si tel est le cas, les diagrammes décrits dans le paragraphe IV.3 restent valables dans leur principe et ne seront que peu modifiés, si ce n'est par une légère courbure, identique sur les trois branches P, Q et R (pour les alignements en N). Ce raisonnement est aussi applicable pour les branches o, p, q, r et s des alignements en K.

#### IV.6 - EFFETS D'ASYMETRIE ET SYMETRIE VIBRATIONNELLE TRIPLET

##### IV.6.1 - Energie rotationnelle :

Nous avons, jusqu'ici, considéré le cas d'une toupie totalement symétrique ; l'énergie rotationnelle des niveaux est donnée par la formule (164) et par conséquent, les niveaux du doublet K (pour  $K \neq 0$ ) étaient totalement dégénérés. Le fait de considérer maintenant une toupie asymétrique va lever cette dégénérescence pour les niveaux de  $K = 1$  et nous allons voir l'effet de cette levée de dégénérescence sur les diagrammes d'anticroisements ainsi que les informations supplémentaires qu'elle apporte sur les symétries vibroniques triplets.

Pour pouvoir établir l'énergie rotationnelle d'une toupie asymétrique, on définit un coefficient d'asymétrie  $b$  qui, s'il reste faible, permet de développer l'énergie rotationnelle au premier ordre seulement (pour le glyoxal  $b \approx -3.10^{-3}$ ) ; voir le chapitre 4 de la référence [27] ou le chapitre I.3 de la référence [24c] :

$$E_R(N,K) = (\bar{B}+1) N(N+1) + (A-\bar{B}) K^2 \quad (177)$$

avec :

$$l = \epsilon \frac{b}{2} (A-\bar{B}) \quad (178a)$$

$$= \epsilon \frac{C - B}{4} \quad (178b)$$

$$b = \frac{C - B}{2(A-\bar{B})} (< 0) \quad (179)$$

$$\epsilon = \pm 1 \text{ pour } K = 1$$

$$\epsilon = 0 \text{ pour } K \neq 1$$

Les termes de distorsion centrifuge sont ignorés car ils interviennent seulement en développant l'énergie à un ordre supérieur à celui auquel nous nous sommes arrêtés. La valeur de  $\epsilon$  différente de zéro pour  $K = 1$  permet de lever totalement la dégénérescence des niveaux rotationnels : voir figure 16 ; à chacun des niveaux des doublets  $K$  sont alors associées des parités différentes ainsi qu'un spin nucléaire différent ( $I = 0$  ou  $1$ ). A chacune des représentations du groupe de symétrie moléculaire ( $C_{2h}$ ) est associée une combinaison de parité et de spin nucléaire (correspondant à la symétrie ou l'antisymétrie de la fonction d'onde nucléaire dans l'échange des noyaux) alternant avec le nombre quantique rotationnel  $N$ . Ceci a été résumé sur la figure 16 qui a été obtenue en considérant les symétries des états dans les deux cas limites que sont les toupies symétriques oblate et prolata [14]. Ainsi :

$$\epsilon = (-1)^{N+I} \quad \text{pour les symétries Au et Ag} \quad (180a)$$

$$\epsilon = -(-1)^{N+I} \quad \text{pour les symétries Bu et Bg} \quad (180b)$$

#### IV.6.2 - Modifications des diagrammes d'anticroisements :

Les relations (177) et (178) montrent que le fait de tenir compte d'un effet d'asymétrie de la molécule a pour conséquence essentielle de modifier la valeur de la constante  $\bar{B}$  lorsque  $K$  vaut 1. Pour se rendre compte des modifications qu'apporte cette asymétrie à la forme des diagrammes (seuls les alignements en  $N$  sont touchés de façon significative car  $1 \ll A$ ), il suffit de remplacer dans les équations (175) et (176) les constantes  $\bar{B}_s$  et  $\bar{B}_t$  par de nouvelles constantes, respectivement  $\bar{B}'_s = \bar{B}_s + 1_s$  et  $\bar{B}'_t = \bar{B}_t + 1_t$  ( $\bar{B}'_s = \bar{B}_s$  si  $K_s = 0$  ;  $\bar{B}'_t = \bar{B}_t$  si  $K_t = 0$ ).

Pour rendre le raisonnement simple, nous allons nous intéresser au cas où  $K_s \neq 1$  ( $1_s = 0$ ) et  $K_t = 1$  ( $1_t \neq 0$ ) avec :

$$\bar{B}_s = \bar{B}_t = \bar{B} \quad (181a)$$

et

$$\bar{A}_t = \bar{A}_s = A \quad (181b)$$

On tire ainsi de (175) et (176) :

$$B_0(N, K, I) = \chi'(\Delta N)N^2 + \nu'(\Delta N)N + \xi' K^2 + \zeta(\Delta K) + \eta'(\Delta N, \Delta K) \quad (182)$$

avec :

$$g_S \mu_B m_S \chi'(\Delta N) = g_S \mu_B m \chi - l_t \quad (183a)$$

$$g_S \mu_B m_S \nu'(\Delta N) = g_S \mu_B m_S \nu(\Delta N) - (1 + 2\Delta N) l_t \quad (183b)$$

$$g_S \mu_B m_S \xi' = g_S \mu_B m_S \xi + l_t \quad (183c)$$

$$g_S \mu_B m_S \zeta'(\Delta K) = g_S \mu_B m_S \zeta(\Delta K) + 2 l_t \Delta K \quad (183d)$$

$$g_S \mu_B m_S \eta'(\Delta N, \Delta K) = g_S \mu_B m_S \eta(\Delta N, \Delta K) - l_t(\Delta N + 1) \Delta N + l_t(\Delta K)^2 \quad (183e)$$

$$l_t = \epsilon_t \frac{b_t}{2} (A - \bar{B}) \quad (184)$$

$$\epsilon_t = (-1)^{N_t + I_t} = (-1)^{N + \Delta N + I} \quad (185a)$$

pour les symétries vibroniques triplets Au et Ag

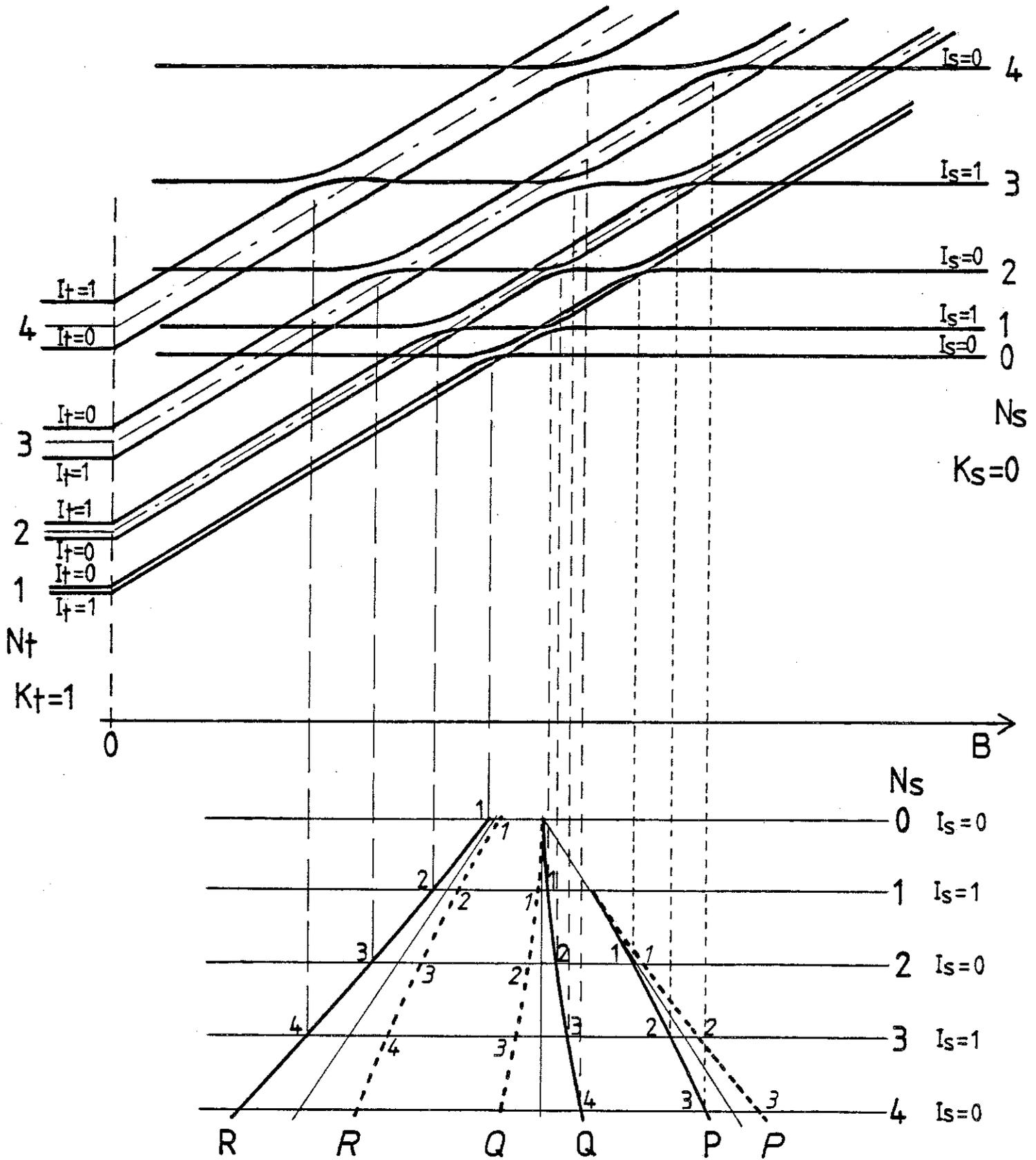
$$\epsilon_t = -(-1)^{N_t + I_t} = -(-1)^{N + \Delta N + I} \quad (185b)$$

pour les symétries vibroniques triplets Bu et Bg.

Nous allons prendre comme exemple pour illustrer ce résultat, le cas simple où  $K_S = 0$  et qui est représenté sur la figure 17. Il n'est cependant pas différent du point de vue des alignements en N du cas où  $K_S = 2$ , par exemple.

### Discussion :

La quantité  $(-1)^{N+I}$  est une constante pour chaque diagramme puisqu'il existe (dans le cas d'une excitation laser cohérente des niveaux N : transitions P, Q ou R) une alternance en I pour les valeurs de N successives : les quantités  $\epsilon_t$ ,  $l_t$ ,  $\chi'$  (coefficient de  $N^2$ ),  $\nu'$  (coefficient de N) sont donc des constantes sur chacune des branches P, Q et R ( $\Delta N$  constant) ; toutefois, le signe de  $l_t$  n'est pas identique pour les branches P et R et



Effet d'asymétrie sur les alignements en N

Figure 17

pour la branche Q. Ceci a pour effet de déplacer la branche Q par rapport aux branches P et R qui, toutes les deux, sont déplacées de façon assez similaire (relation 183e) ; d'autre part, les pentes et coefficients de courbure des branches R et P sont inversés par rapport à celui de la branche Q. Ce résultat est nettement marqué sur la figure 17 où les trois branches P, Q et R en traits continus sont le résultat de couplage entre un état singulet Au ou Ag avec respectivement un état triplet Bu ou Bg (transitions  $A \leftrightarrow B$ ) et les trois branches en traits discontinus sont le résultat de couplage entre un état singulet de symétrie Au ou Ag avec respectivement un état triplet de symétrie Au ou Ag (transitions  $A \leftrightarrow A$  ou  $B \leftrightarrow B$ ).

Ce résultat concernant la courbure et la disposition relative des branches P, Q et R contraste avec celui obtenu dans le cas de l'existence d'un écart entre les valeurs des constantes rotationnelles singulet et triplet : équations (175) et (176) qui produit aussi une courbure des branches P, Q et R mais qui est identique sur chacune d'entre elles :  $\chi$  est indépendant de  $\Delta N$ .

Le raisonnement que nous venons de présenter pour le cas où  $K_s = 0$  et  $K_t = 1$  peut être reproduit chaque fois que l'un des deux nombres quantiques K (singulet ou triplet) vaut 1 ; il permet de déterminer totalement la symétrie de l'état électronique ou vibronique triplet par l'observation du déplacement relatif de la branche Q par rapport aux branches P et R. La détermination du signe de  $\epsilon_t$  (d'où l'on déduit la symétrie triplet : relation (185)) dans le cas que nous avons examiné ( $K_s = 0, K_t = 1$ ) peut s'effectuer simplement en comparant l'écart entre les branches Q et R pour une valeur de N à l'écart existant entre les branches P et Q pour une valeur de N+1 (en l'absence de levée de dégénérescence des niveaux rotationnels et pour des valeurs identiques de  $\bar{B}$  dans les états singulet et triplet, ces écarts sont identiques et valent  $2(N+1)\bar{B}$ ). Ainsi :

$$\text{si } |B_{oQ}(N) - B_{oR}(N)| > |B_{oP}(N+1) - B_{oQ}(N+1)| \quad \text{alors : } \epsilon_t < 0 \quad (186a)$$

$$\text{si } |B_{oQ}(N) - B_{oR}(N)| < |B_{oP}(N+1) - B_{oQ}(N+1)| \quad \text{alors : } \epsilon_t > 0 \quad (186b)$$

Pour l'illustration de ces propos, le lecteur sera renvoyé aux anticroisements notés par la lettre b sur la figure 18.

### IV.6.3 - Elimination des couplages spin-orbite pur et spin orbite-spin rotation:

Les symétries des états singulet et triplet dont nous avons parlé jusqu'ici concernent les fonctions d'onde vibroniques qui ne sont pas découplées. En effet, nous savons que le couplage spin-orbite pur couplant des états purement électroniques est faible ou nul. Ce résultat est le fruit d'études théoriques effectuées par Chan et Walton [2] et il a été observé expérimentalement en comparant les spectres d'anticroisements obtenus sur la molécule de glyoxal dans sa configuration trans et ceux obtenus sur la molécule dans sa configuration cis où les transitions entre les fonctions d'onde électroniques des états  $S_1$  et  $T_1$  sont strictement interdites. Cette nécessité de trouver un autre type de couplage que du spin orbite pur apparaît aussi dans nos travaux présentés ici puisque sur la figure 18 apparaissent des anticroisements  $\Delta K = 0$  (notés a) et  $\Delta K = 1$  (notés b). Or, les symétries électroniques des états  $S_1$  et  $T_1$  étant identiques, elles interdisent les transitions  $\Delta K = 0$ . Ces deux diagrammes d'anticroisements sont d'ailleurs tous les deux interdits par un couplage spin orbite-spin rotation : tableau III de la référence [6] (les symétries électroniques singulet et triplet devant nécessairement être identiques pour les transitions  $\Delta K = 0$  et les transitions  $\Delta K = +1$  étant purement interdites).

Ainsi, la connaissance de la symétrie vibronique triplet  $\Gamma_{ev}^t$  permet de déduire la symétrie de l'état vibrationnel triplet  $\Gamma_V^t$  puisque l'on connaît la symétrie électronique de l'état  $T_1$  (voir figure 1)  $\Gamma_e^t = {}^3A_u$  [45]. La symétrie de l'état électronique singulet  $S_1$  est, elle aussi, connue  $\Gamma_e^s = {}^1A_u$  [1]. La symétrie vibronique singulet dépend du mode vibrationnel excité :  $\Gamma_{ev}^s = A_u$  pour le mode  $\nu_0$  et  $\Gamma_{ev}^s = B_u$  pour le mode  $\nu_8$  [23].

Note: on appelle:  $\Gamma_e, \Gamma_V, \Gamma_{ev}$  les représentations irréductibles selon lesquelles se transforment les fonctions d'onde électronique, vibrationnelle, vibronique ( $\Gamma_{ev} = \Gamma_e \cdot \Gamma_V$ ) dans les opérations du groupe  $C_{2h}$  ici.

### IV.7 - DETERMINATION DES CONSTANTES ROTATIONNELLES TRIPLETS ( $A_t, \bar{B}'_t, l_t$ )

En principe, la connaissance expérimentale de  $B_0$  pour différentes valeurs de N et K permet, par une méthode de fit numérique de l'équation (175), d'obtenir les valeurs de  $\chi, \nu, \xi, \zeta$  et  $\eta$ , puis d'en déduire les valeurs des constantes rotationnelles  $\Delta\bar{B}', \bar{B}'_t, \bar{B}'_s, \Delta A, A_t, A_s$  à l'aide des équations (176) et (177).

L'équation (175) permet essentiellement de déterminer les valeurs de  $\Delta\bar{B}$ ,  $\Delta A$  et  $E_{ev}^s - E_{ev}^t$  qui établissent la liaison entre les grandeurs de l'état singulet et celles de l'état triplet. Pour déterminer précisément les constantes triplets, nous avons donc tout intérêt à utiliser des équations qui sont totalement indépendantes des constantes de l'état singulet et qui ne nécessitent pas une détermination absolue du champ magnétique ; aussi, on établit les trois équations suivantes à partir de (175) et (176)

$$g_S \mu_B m_S [B_{oP}(N_S) - B_{oR}(N_S)] = (\bar{B}_t + l_t)(2 N_S + 1) \quad (187)$$

$$g_S \mu_B m_S [B_{oQ}(N_S) - B_{oR}(N_S)] = (-1)^{N_S+I} \times 2(N_S+1) l_t^2 + 2(N_S+1) \bar{B}_t \quad (188a)$$

pour une symétrie triplet Au ou Ag

$$= -(-1)^{N_S+I} \times 2(N_S+1) l_t^2 + 2(N_S+1) \bar{B}_t \quad (188b)$$

pour une symétrie triplet Bu ou Bg

$$g_S \mu_B m_S [B_{oP}(N_S) - B_{oQ}(N_S)] = -2 \times (-1)^{N_S+I} N_S^2 l_t + 2 \bar{B}_t N_S \quad (189a)$$

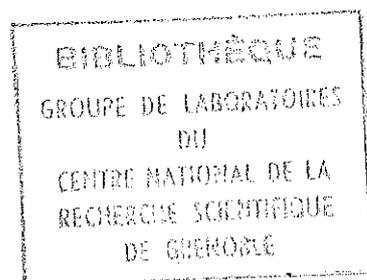
pour une symétrie triplet Au ou Ag

$$= 2 \times (-1)^{N_S+I} N_S l_t + 2 \bar{B}_t N_S \quad (189b)$$

pour une symétrie triplet Bu ou Bg

La quantité  $(-1)^{N_S+I}$  est déterminée par l'excitation laser et elle reste constante pour les différents niveaux rotationnels  $N_S$  ( $K_S$  constant) d'un même diagramme si les transitions laser sont toutes d'un même type (transitions P, Q ou R).

Un fit des formules (187), (188) et (189) permet alors d'obtenir les valeurs de  $\bar{B}_t + l_t$ ,  $\bar{B}_t$  et  $l_t$  à partir des écarts entre anticroisements des différentes branches. On peut alors en tirer le coefficient d'asymétrie  $b_t$  et les valeurs de  $B_t$  et  $C_t$ . Les signes des coefficients de  $l_t^2$  dans l'équation (188) et de  $l_t$  dans l'équation (189) permettent d'établir sans ambiguïté la symétrie de l'état triplet.



AN

Nous avons vu comment déterminer la symétrie vibrationnelle de l'état triplet participant au couplage, à partir de la symétrie vibronique ; il est cependant clair que, pour autant, on ne peut déterminer explicitement les modes vibrationnels triplets mis en jeu. On peut tout de même tenter d'obtenir quelques informations à leur sujet par le biais des valeurs des constantes rotationnelles puisqu'elles sont assez fortement dépendantes de ces modes vibrationnels : tableau XIV de la référence [45]. Cette dépendance est due au fait que quelques uns des modes vibrationnels détruisent l'alignement des noyaux lourds  $O = C - C = O$  et provoquent une diminution de la constante A principalement tel que, par exemple, le mode  $\nu_7$  réduisant de 5% la valeur de la constante A. Inversement, si l'on obtient des écarts de 1% entre les constantes A de l'état triplet et de l'état singulet sans vibration, on pourra affirmer que l'état triplet ne contient pas de mode  $\nu_7$  ou d'autre mode détruisant l'alignement des noyaux lourds tel que "C - C = O bending". L'effet des modes vibrationnels est assez sensible sur la constante A, il l'est beaucoup moins sur la constante B et C. Ceci a comme conséquence que les informations que l'on pourra tirer de la connaissance des constantes rotationnelles triplets resteront assez limitées vis-à-vis des modes vibrationnels triplets.





## C H A P I T R E V

### RESULTATS

#### V.I - INTRODUCTION

Les résultats expérimentaux constituant ce chapitre reposent sur l'étude d'anticroisements de niveaux situés au voisinage de deux modes vibrationnels différents du premier état excité  $S_1$  de la molécule de glyoxal: le mode sans vibration  $\nu_0$  (ag) excité par la transition optique  $0^0$  (4550 Å) et le mode vibrationnel  $\nu_8$  (bg) excité par la transition  $8_0^1$  (4402 Å).

Ces résultats sont présentés dans deux parties :

. Une première partie où nous avons effectué l'enregistrement de spectres d'anticroisements entre 0 et 8 Tesla pour cinq séries de niveaux rotationnels de différents K (4 sur le mode vibrationnel  $\nu_0$ , une sur le mode  $\nu_8$ ). Les diagrammes que l'on obtient sont essentiellement une illustration du chapitre IV. Ils permettent la détermination des nombres quantiques rotationnels triplets, de la symétrie du mode vibrationnel triplet, des constantes rotationnelles triplets :  $A_t$ ,  $\bar{B}_t$ ,  $l_t$ .

. Dans la seconde, nous avons sélectionné dans ces séries quelques diagrammes (figure 14) pour mettre en évidence quantitativement le type de couplage à l'origine des anticroisements singulet triplet dont nous avons fait l'étude théorique dans le chapitre I. Cette étude permet de montrer clairement la très nette prédominance dans les phénomènes de transferts singulet triplet du couplage spin-orbite vibronique. Elle possède en corollaire la détermination de quelques paramètres de l'hamiltonien de Van Vleck ainsi que de celle de la constante rotationnelle  $\bar{B}_8$  du mode vibrationnel  $\nu_8$  avec une bonne précision (elle n'a jamais été publiée par Ramsay).

Remarque : Comme on peut l'observer sur chacune des figures 18 à 22, il se produit pour les plus faibles valeurs du nombre quantique N un phénomène assez étonnant puisqu'il apparaît pour les faibles valeurs du champ magnétique une brusque diminution de l'intensité de fluorescence pouvant aller jusqu'à 70% du signal. Dans ce domaine du champ, il semble même apparaître des anticroisements renversés qui font penser à un phénomène de saturation. Nous tenterons d'expliquer ce phénomène dans le paragraphe V.5 en nous appuyant sur quelques résultats expérimentaux.

## V.2 - NOMBRES QUANTIQUES ROTATIONNELS TRIPLETS, SYMETRIE VIBRATIONNELLE TRIPLET, CONSTANTES ROTATIONNELLES, ECARTS DES NIVEAUX EN CHAMP NUL

### V.2.1 - Mode vibrationnel $\nu_0$ :

Les résultats expérimentaux concernant cette bande vibrationnelle sont reproduits sur les figures 18, 19, 20 et 21 pour les 4 valeurs de K respectives : 0, 1, 2 et 3. On a choisi suivant les cas 5 à 7 valeurs de N successives :  $N \geq K$ .

Ces courbes ont été obtenues pour une pression amont de 5 bars et à l'aide d'un diaphragme de 30 microns de diamètre (8 accumulations).

Sur chacune d'entre elles, on distingue aisément les diagrammes dont nous avons discutés dans le chapitre IV. Seuls sont assignés les diagrammes dont les termes de couplage sont les plus importants. Les assignements identiques sur les 4 figures repèrent des anticroisements mettant en jeu des niveaux rotationnels différents mais couplant les mêmes états vibrationnels singulet et triplet : par exemple ceux repérés par les lettres a et b sur les figures 18, 19 et 20.

#### V.2.1.1 - Discussion des diagrammes :

##### - Figure 18 - K = 0

C'est la figure la plus nette sur laquelle on distingue :

- 2 branches (P et R) a desquelles on déduit :  $\Delta K = 0$  ,  $m_S = +1$
- 3 branches (P, Q et R) b desquelles on déduit :  $\Delta K = 1$  ,  $m_S = +1$
- 3 branches (P, Q et R) c desquelles on déduit :  $\Delta K = 1$  ,  $m_S = -1$
- 3 branches (P, Q et R) d desquelles on déduit :  $\Delta K = 1$  ,  $m_S = +1$

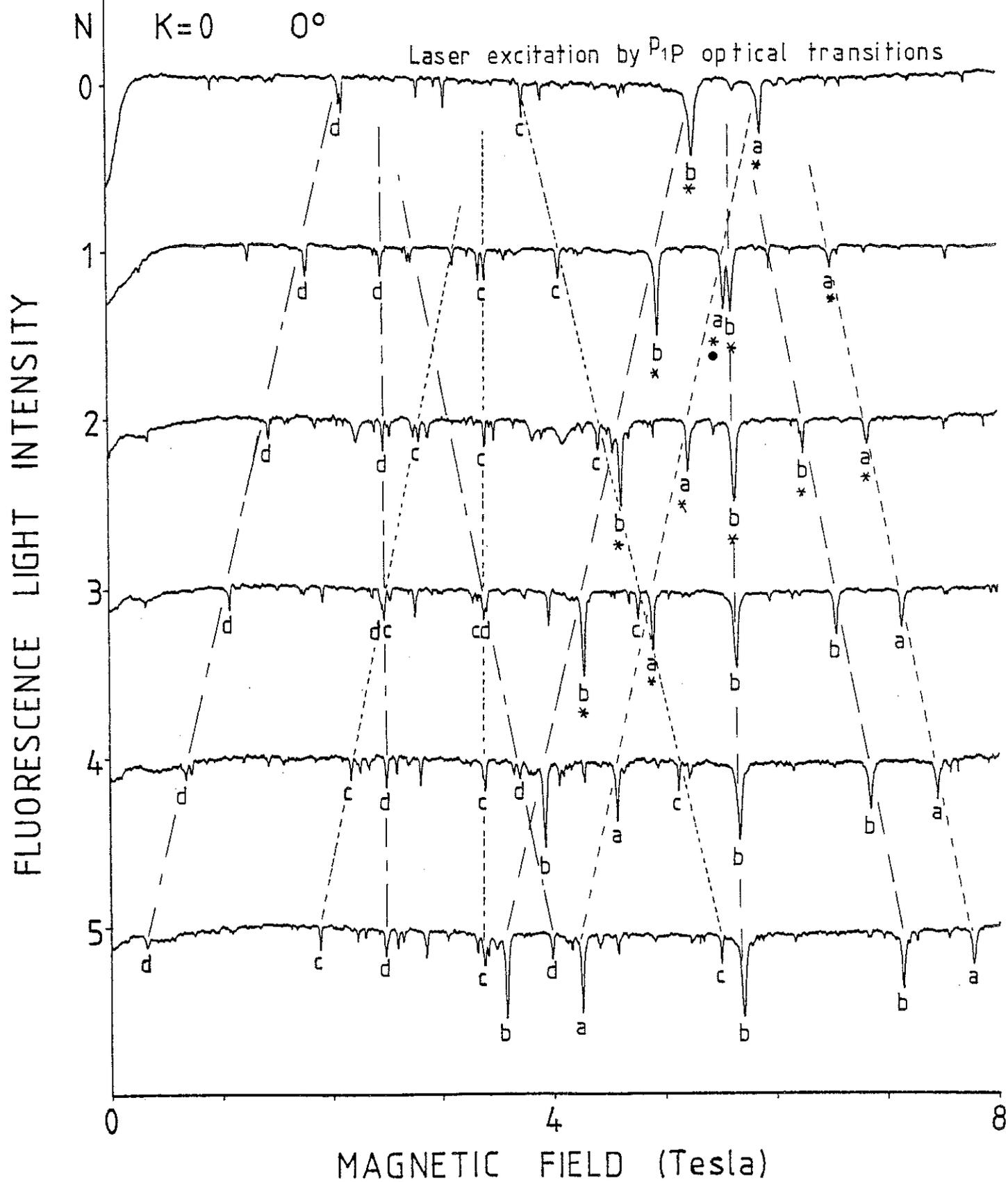


Figure 18

- Figure 19 - K = 1

Sur cette figure, on observe de très nombreux anticroisements qui peuvent être très fins et que l'on n'a pas assignés ; nous ne comprenons pas la raison de cette multitude d'anticroisements puisque, à priori, cette figure ne devrait pas être très différente de la figure 18.

On y distingue essentiellement :

- 3 branches (P, Q et R) a desquelles on déduit :  $\Delta K = 0$  ,  $m_S = +1$
- 3 branches (P, Q et R) b desquelles on déduit :  $\Delta K = 1$  ,  $m_S = +1$

On remarque aussi que la branche R du diagramme b passe par une valeur de champ nulle pour N situé entre 4 et 5. Ceci provient de la disposition relative des niveaux rotationnels singulet et triplet. Dans la majorité des cas, le niveau singulet possède une énergie supérieure à celui du triplet participant au couplage. Ils sont observés sur des transitions  $m_S = +1$ , ceci n'est plus vrai pour les anticroisements  $N_S \leftrightarrow N_t = N_S + 1$  pour  $N_S > 4$ , pour lesquels les niveaux singulets possèdent une énergie inférieure à celle des niveaux triplets alors observés sur des transitions  $m_S = -1$

- Figure 20 - K = 2

De nouveau sur cette figure les diagrammes sont assez nets et en nombre assez restreint. Ainsi, on distingue :

- 3 branches (P, Q et R) a desquelles on déduit :  $\Delta K = 0$  ,  $m_S = +1$
- 3 branches (P, Q et R) b desquelles on déduit :  $\Delta K = +1$  ,  $m_S = -1$

- Figure 21 - K = 3

Sur cette figure, on distingue essentiellement trois diagrammes :

- 3 branches (P, Q et R) e desquelles on déduit  $\Delta K = 0$  ou  $-1$   $m_S = +1$
- 3 branches (P, Q et R) f desquelles on déduit  $\Delta K = 0$  ou  $-1$   $m_S = +1$
- 3 branches (P, Q et R) g desquelles on déduit  $\Delta K = 0$  ou  $-1$   $m_S = +1$

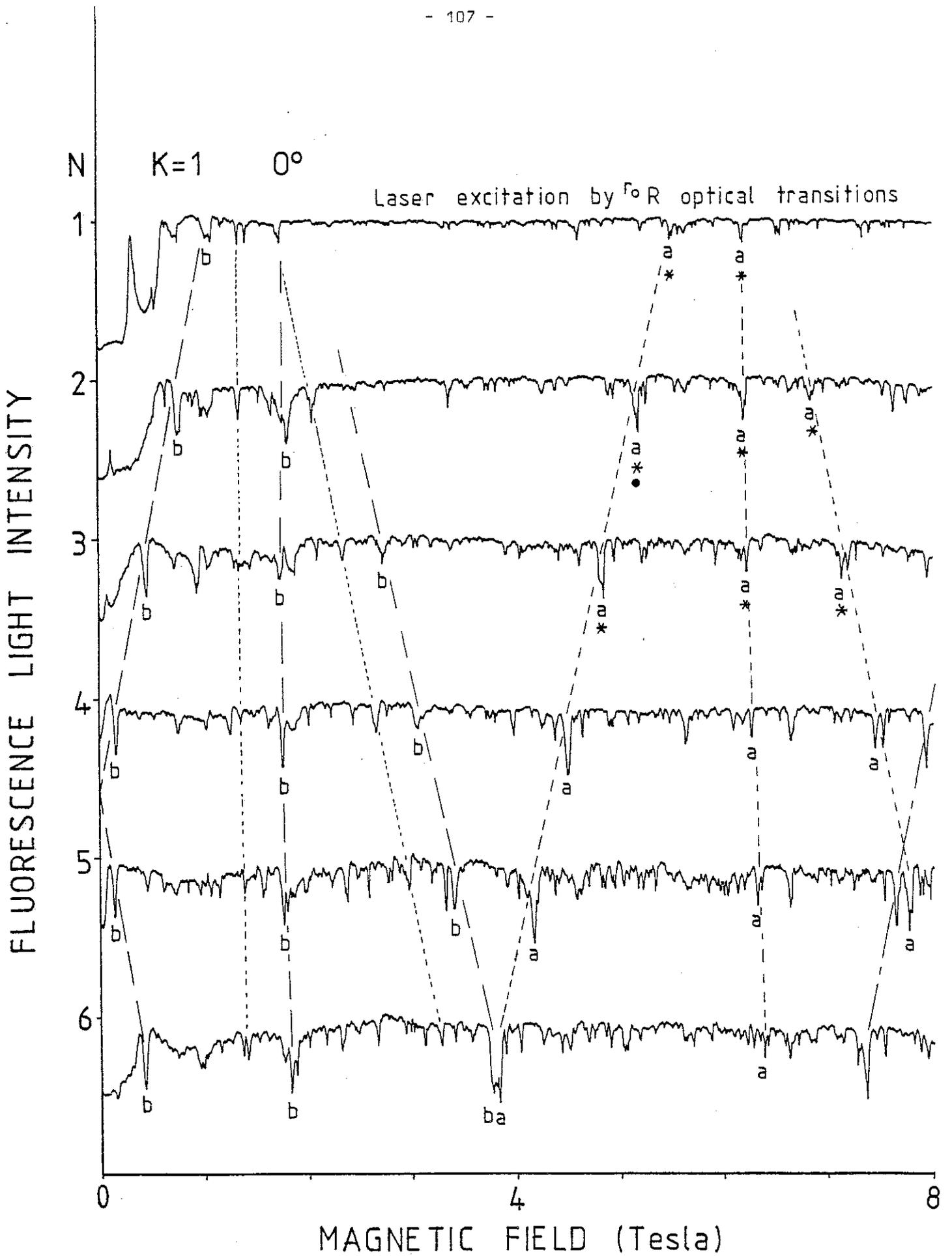


Figure 19

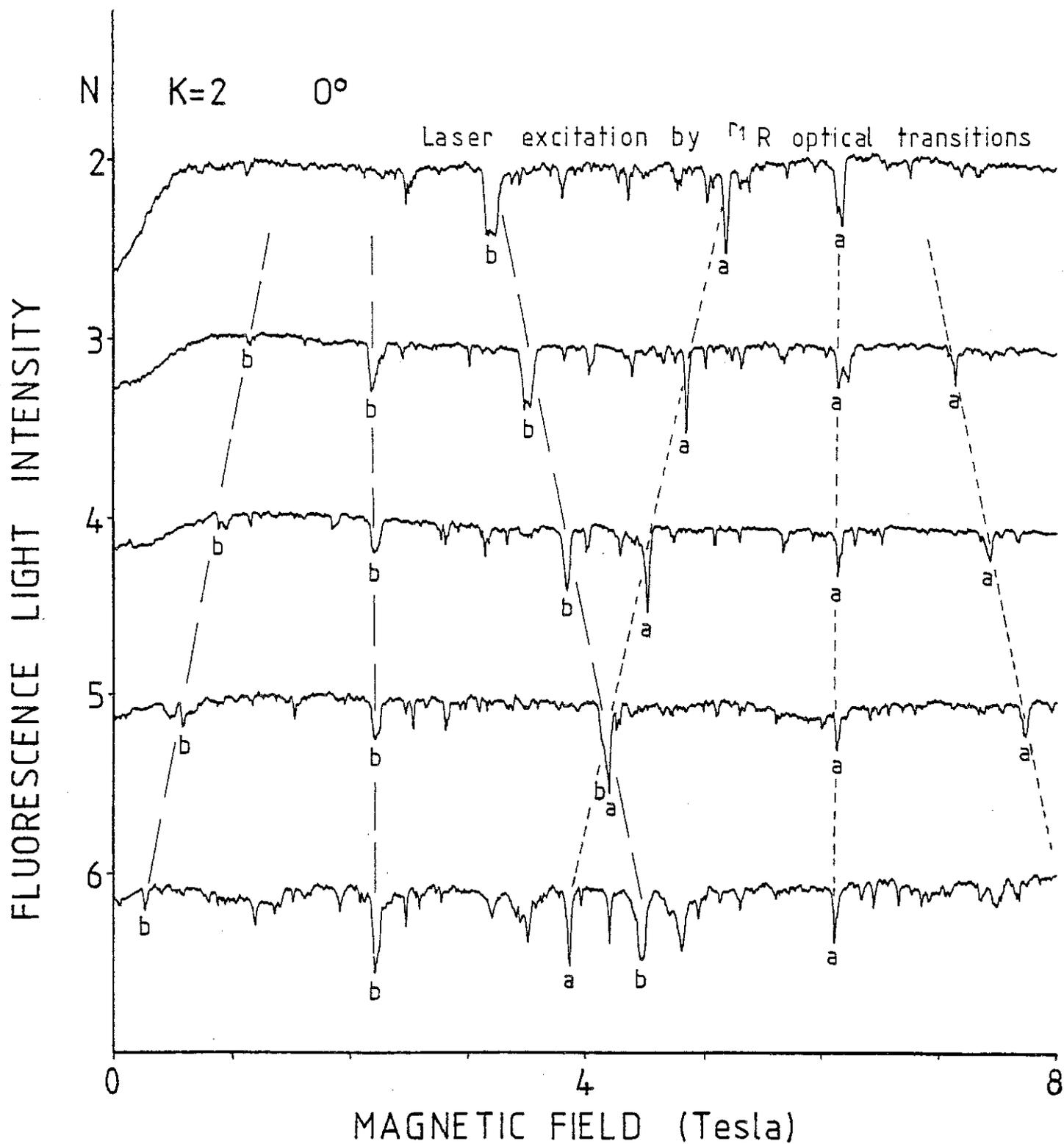


Figure 20

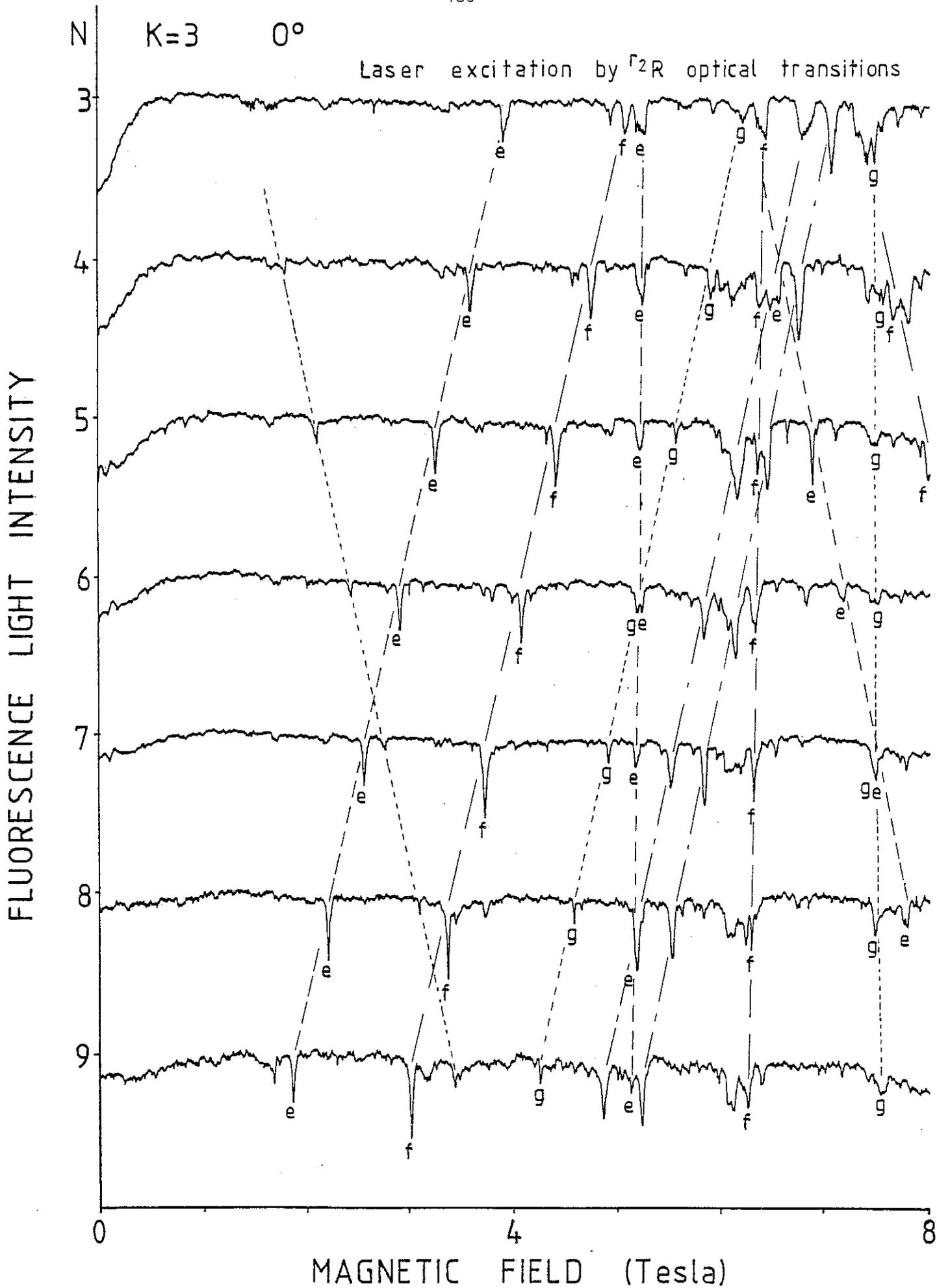


Figure 21

V.2.1.2 - Discussion des résultats figurant dans le tableau III :

L'analyse de chacun des diagrammes permet de dresser le tableau III. Les valeurs numériques de  $\bar{B}_t$  et de  $l_t$  y figurant ont été obtenues par des fits numériques à partir des équations (187), (188), (189) établies dans le chapitre IV.

On a défini :

$$\mathcal{C}(K, \Delta K) = E_{ev}^s - E_{ev}^t - (A_t - \bar{B}_t)(\Delta K)^2 - 2 \Delta K(A_t - \bar{B}_t)K + [A_s - A_t - (\bar{B}_s - \bar{B}_t)]K^2 \quad (190)$$

La relation (190) est tirée de la formule (175) et permet de séparer la dépendance en N et  $\Delta N$  de celle en K et  $\Delta K$ . Ainsi :

$$B_0(N, K) = \chi' N^2 + \nu' (\Delta N)N - \bar{B}'_t (\Delta N + 1)\Delta N + \mathcal{C}(K, \Delta K) \quad (191)$$

avec :

$$\begin{aligned} g_S \mu_B m_S \chi' &= \Delta \bar{B}' & (192) \\ \Delta \bar{B}' &= \bar{B}'_s - \bar{B}'_t ; \quad \bar{B}' = \bar{B} + 1 \end{aligned}$$

$$g_S \mu_B m_S \nu' (\Delta N) = \Delta \bar{B}' - 2 \bar{B}'_t \Delta N \quad (193)$$

Un fit de la formule (191), après avoir déterminé  $\bar{B}_t$  et  $l_t$ , permet la détermination de  $\Delta \bar{B}'$  (donc  $\bar{B}'_s$ ) et de  $\mathcal{C}(K, \Delta K)$ .

Les valeurs de  $\bar{B}_s$  peuvent être comparées à celle obtenue par Ramsay [1-42-44] :  $\bar{B}_s = 0,14931(4) \text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur coïncide avec nos résultats qui possèdent des incertitudes beaucoup plus grandes. La précision sur les valeurs des constantes est liée à la précision avec laquelle ont été déterminés les centres des anticroisements  $B_0$  et donc aux linéarités courant - champ magnétique ( $\sim 10^{-3}$ ). On sait aussi que chacun des anticroisements est formé de  $(2N + \Delta N)(2I+1)$  anticroisements de structure fine et hyperfine dont nous n'avons absolument pas tenu compte ici : équations (74) et (109). Les valeurs des centres des anticroisements que nous avons retenues ne sont pas nécessairement égales à  $\kappa_0(m_N)$  : relation (75), voir aussi relations (211) et (212).

MODE VIBRATIONNEL  $\nu_0$

Rotational quantum numbers		$1) \Gamma_{ev}$ singlet vibronic symmetry	$m_s$	2) $\bar{B}_t$ ( $cm^{-1}$ )		3) $l_t$ ( $cm^{-1}$ )		4) $l_s$ ( $cm^{-1}$ )		5) $E(K, \Delta K)$ ( $cm^{-1}$ )		$3) \Gamma_{ev}$ 1) Triplet vibronic symmetry	$3) \Gamma_v$ Triplet vibrational symmetry	6) $\bar{B}_s$ ( $cm^{-1}$ )	Assignments
$K_s$	$K_t$			$\epsilon_t$	$\epsilon_s$	$\epsilon_t$	$\epsilon_s$	$\epsilon_t$	$\epsilon_s$						
0	0	$1A_u$	1	0,1505 (12)	0	0	0	0	5,771 (3)	$3B_u$	bg	0,1505 (16)	a		
0	1	$1A_u$	1	0,1507 (13)	-0,0031 (12)	+	0	0	5,241 (13)	$3A_u$	ag	0,1507 (16)	b		
0	1	$1A_u$	-1	0,1517 (12)	-0,0029 (12)	+	0	0	-3,158 (10)	$3A_u$	ag	0,1517 (16)	c		
1	1	$1A_u$	1	0,1505 (12)	-0,0032 (12)	+		-	5,784 (11)	$3B_u$	bg	0,1500 (22)	a		
1	2	$1A_u$	1	0,1495 (12)	0	0	0,004 (2)	-	1,586 (12)	$3A_u$ 7)	ag 7)	0,1495 (16)	b		
2	2	$1A_u$	1	0,1500 (20)	0	0	0	0	5,767 (13)	$3B_u$	bg	0,1500 (22)	a		
2	3	$1A_u$	-1	0,1480 (40)	0	0	0	0	-1,999 (13)	$3A_u$ 7)	ag 7)	0,1510 (30)	b		
3	3 or 2	$1A_u$	1	0,1540 (20)	0	0	0	0	4,925 (15)			0,1520 (30)	e		
3	3 or 2	$1A_u$	1	0,1511 (20)	0	0	0	0	5,976 (15)				f		

1)  $\Gamma_{ev} = \Gamma_e \Gamma_v$  ( $1\Gamma_g = 3\Gamma_g = Au$ )

2)  $\bar{B}_t = \frac{B_t + C_t}{2}$  Ces valeurs et celles de  $l_t$  et  $l_s$  sont obtenues par fit des équations (187), (188) et (189) ou d'équations analogues.

3)  $l_t = \epsilon_t \frac{b_t}{2} (A_t - \bar{B}_t) = \epsilon_t \frac{C_t - B_t}{4}$   $b_t$  : facteur d'asymétrie triplet  
 $\epsilon_t = \pm 1$  pour  $K_t = 1$  (le signe dépend de la symétrie des états)  
 $\epsilon_t = 0$  pour  $K_t \neq 1$

4)  $l_s = \epsilon_s \frac{b_s}{2} (A_s - \bar{B}_s) = \epsilon_s \frac{C_s - B_s}{4}$   $b_s$  : facteur d'asymétrie singulet  
 $\epsilon_s = \pm 1$  pour  $K_s = 1$  (le signe dépend de la symétrie des états)  
 $\epsilon_s = 0$  pour  $K_s \neq 1$

5)  $E(K, \Delta K) = E_{ev}^s - E_{ev}^t - (A_t - \bar{B}_t)(\Delta K)^2 - 2 \Delta K(A_t - \bar{B}_t)K + [A_s - A_t - (\bar{B}_s - \bar{B}_t)] K^2$

Ces valeurs sont obtenues par fit de l'équation (191)

6)  $\bar{B}_s = \frac{B_s + C_s}{2}$  Ces valeurs sont déduites de la valeur de  $\Delta \bar{B}$  (équation (175)) et de celle de  $\bar{B}_t$   
 $\bar{B}_s = 0,14931(4) cm^{-1}$  d'après la référence [44]

7) Ces symétries sont indiquées par analogie à celles déduites pour le cas où  $K = 0$  (anticroisements b)  
 Les nombres entre parenthèses indiquent l'incertitude sur la mesure exprimée avec la même unité que les derniers chiffres de la valeur mesurée donnée ; lorsqu'ils sont issus de calculs statistiques, ils sont égaux à 2,5 fois la déviation standard.

TABLEAU III

On observe nettement sur les figures 18, 19 et 20 ( $K = 0, 1$  et  $2$ ) les anticroisements, notés a, qui se retrouvent sur ces trois figures à une place identique (approximativement) ; on reconnaît là, la signature de transitions  $\Delta K = 0$ . Cependant, sur la figure 21 ( $K = 3$ ), aucun des anticroisements observés n'est situé à une valeur de champ convenable pour que l'un d'entre eux puisse compléter la série ; c'est un résultat étonnant et que l'on ne sait expliquer si ce n'est par le fait qu'il puisse y avoir une perturbation, entre états triplets, due à la forte densité de niveaux [3], qui vienne modifier l'énergie de ces mêmes états. Cette remarque est aussi valable pour la série d'anticroisements  $\Delta K = 1$  assignés par la lettre b et que l'on ne repère bien que sur les figures 18, 19 et 20 ( $K = 0, 1$  et  $2$ ) comme faisant partie de la même série mais que l'on ne retrouve pas pour  $K = 3$ . On remarquera pour cette série b le changement du signe de  $m_s$  lorsque  $K$  passe de la valeur 1 à la valeur 2 pour des raisons identiques à celles évoquées dans le commentaire de la figure 19.

On note aussi que pour la série d'anticroisements repérés par la lettre b, lorsque  $K_s = 1$  et  $K_t = 2$ , on détermine la valeur de  $l_s$ , ( $l_s = 0,004(2) \text{ cm}^{-1}$  (d'après la référence [44] ;  $l_s = 0,00284(2) \text{ cm}^{-1}$ ) et son signe est en accord avec les prévisions théoriques, compte tenu des transitions d'excitation laser.

### V.2.1.3 - Détermination de la constante rotationnelle $A_t$ et de l'écart en champ nul $E_{ev}^s - E_{ev}^t$ :

Une fois que l'on a assigné l'ensemble des diagrammes issus du couplage entre les mêmes états vibroniques tels que ceux des séries a et b observés pour plusieurs valeurs de  $K$ , on peut déterminer les quantités  $A_t$  et  $E_{ev}^s - E_{ev}^t$  en effectuant un fit de l'équation (190) à partir des valeurs de  $\mathcal{C}(K, \Delta K)$  figurant dans le tableau III. Ces valeurs, ainsi que les résultats du fit sont reportés dans le tableau IV.

Pour la série d'anticroisements notés a ( $\Delta K = 0$ ), la constante  $A_t$  de l'état triplet diffère de 1 % de celle de l'état singulet. Pour la série notée b ( $\Delta K = 1$ ), la constante  $A_t$  est presque égale à la constante  $A_s$ , bien que l'incertitude soit plus grande ( $\sim 2$  %). Ceci permet de conclure (voir paragraphe IV.7) que les états triplets participant aux couplages ne possèdent pas de modes vibrationnels détruisant l'alignement des noyaux  $O = C - C = O$ .

MODE VIBRATIONNEL  $\nu_0$

Constantes rotationnelles triplets ( $A_t$ ) et écarts en énergie singulet triplet

$\mathcal{E}(K, \Delta K)$ K	$E_{ev}^s - E_{ev}^t - (A_t - \bar{B}_t) (\Delta K)^2 - 2\Delta K(A_t - B_t)K + [A_s - A_t - (B_s - B_t)] K^2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
0	5,771 (3)	5,241 (13)
1	5,784 (10)	1,586 (12)
2	5,667 (13)	- 1,999 (13)
$A_t$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	1,986 (14)	1,961 (32)
$E_{ev}^s - E_{ev}^t$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	5,773 (7)	7,052 (33)
	$\Delta K = 0$	$\Delta K = 1$
Assignments	a	b

1) Valeurs extraites du tableau III

2) Valeurs obtenues par un fit de l'expression  $\mathcal{E}(K, \Delta K)$

On a choisi :  $\bar{B}_s = \bar{B}_t = 0,1500 (10) \text{cm}^{-1}$

et  $A_s = 1,9644 (1) \text{cm}^{-1}$

Les nombres entre parenthèses sont égaux à 2,5 fois la déviation standard exprimée en unités des derniers chiffres de la valeur donnée.

TABEAU IV

V.2.2 - Mode vibrationnel  $\nu_g$  :

Les résultats concernant le mode vibrationnel  $\nu_g$  se limitent à une seule valeur de K (K = 0), N variant depuis la valeur zéro jusqu'à la valeur 4 : voir figure 22. Les différentes courbes ont été obtenues pour une même pression amont (6 bars) en utilisant un diaphragme de 30 microns de diamètre (8 accumulations).

Nous discernons aussi sur cette figure les diagrammes dont nous avons discutés au chapitre IV. Cependant, il n'apparaît pas de transitions  $\Delta K = 1$  puisqu'aucune branche Q n'est visible (voir tableau II). On remarque aussi le grand nombre d'anticroisements (beaucoup plus nombreux que pour le mode  $\nu_0$ ) dont beaucoup n'ont pas été identifiés ; ils apparaissent aussi plus fins, ce qui laisse penser que les éléments de matrice de couplage sont plus faibles que ceux observés sur le mode  $\nu_0$ .

Sur la figure 22, on distingue :

2 branches (P et R) a	desquelles on déduit : $\Delta K = 0$	$m_S = -1$
2 branches (P et R) b	desquelles on déduit : $\Delta K = 0$	$m_S = -1$
2 branches (P et R) c	desquelles on déduit : $\Delta K = 0$	$m_S = +1$

L'étude de cette figure permet de construire le même type de tableau que celui obtenu dans l'étude du mode  $\nu_0$  (tableau V).

Dans le tableau V, on a :  $\mathcal{C}(K = 0, \Delta K = 0) = E_{ev}^s - E_{ev}^t$ . On a calculé la constante rotationnelle  $\bar{B}_g$  par un fit de l'équation (187). Cette constante n'a jamais été publiée, sans doute parce que les transitions comportant un mode vibrationnel  $\nu_g$  sont du type (a,b) (voir Appendice) et possèdent une branche q, ce qui rend l'analyse plus difficile. La valeur obtenue pour  $\bar{B}_g$  n'est guère différente de celle observée sur le mode  $\nu_0$  : voir tableau III. Le fait que nous nous soyons limités à une seule valeur de K ne permet pas de déterminer la valeur de la constante rotationnelle A.

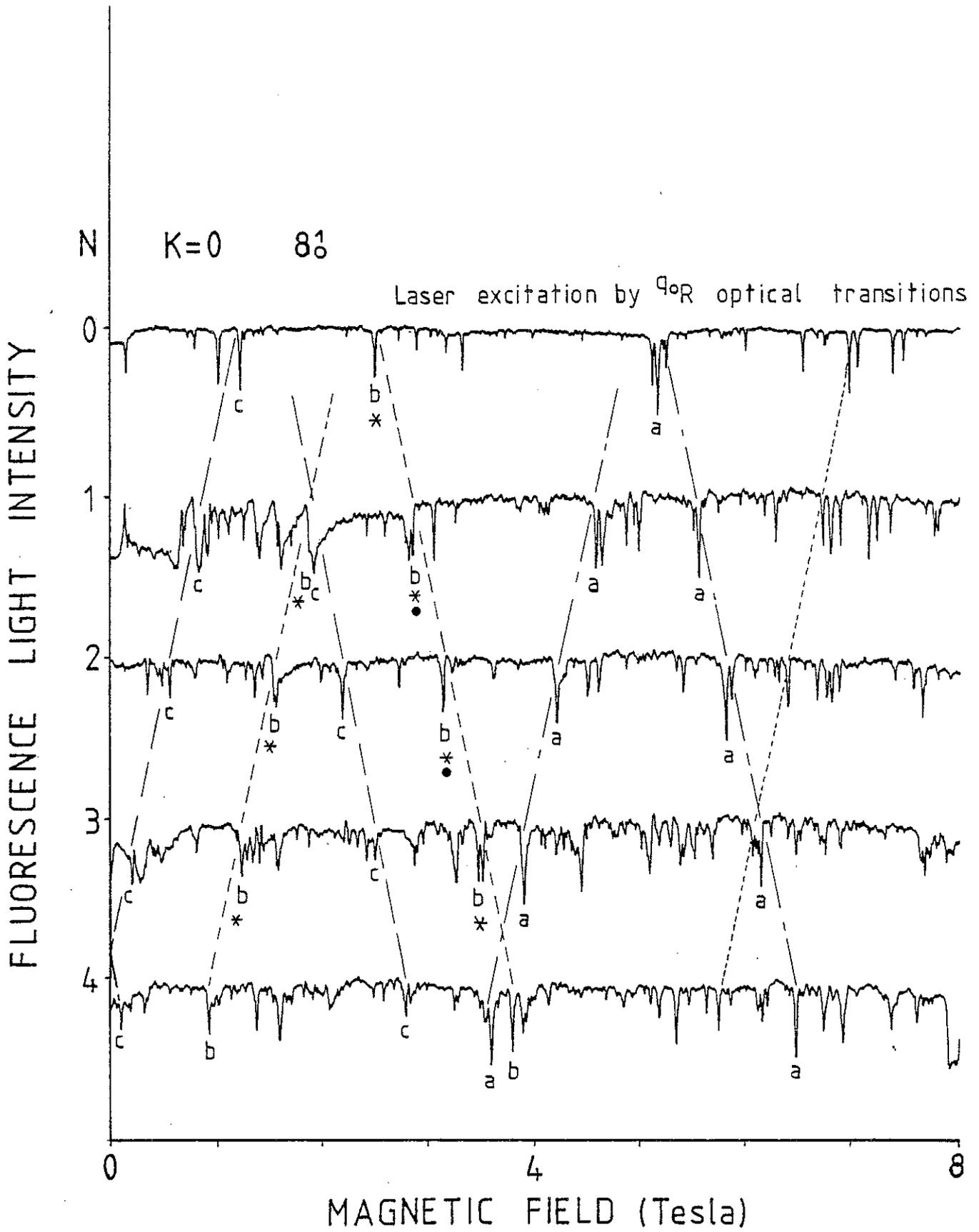


Figure 22



MODE VIBRATIONNEL  $\nu_8$

Rotational quantum numbers		1) $^1\Gamma_{ev}$ singlet vibronic symmetry	$m_s$	2) $\bar{B}_t$ ( $cm^{-1}$ )	3) $l_t$ ( $cm^{-1}$ )	$\epsilon_t$	4) $l_s$ ( $cm^{-1}$ )	$\epsilon_s$	5) $E(K, \Delta K)$ ( $cm^{-1}$ )	1) $^3\Gamma_{ev}$ triplet vibronic symmetry	$^3\Gamma_v$ triplet vibrational symmetry	6) $\bar{B}_s$ ( $cm^{-1}$ )	Assignments
$K_s$	$K_t$												
0	0	$^1B_u$	-1	0,1500 (8)	0	0	0	0	-2,062 (3)	$^3A_u$	ag	0,1500 (12)	a
0	0	$^1B_u$	-1	0,1508 (12)	0	0	0	0	-4,538 (5)	$^3A_u$	ag	0,1480 (20)	b
0	0	$^1B_u$	+1	0,1529 (12)	0	0	0	0	1,486 (10)	$^3A_u$	ag	0,1490 (20)	c

1)  $\Gamma_{ev} = \Gamma_e \Gamma_v$  ( $^1\Gamma_e = ^3\Gamma_e = A_u$ )

2)  $\bar{B}_t = \frac{B_t + C_t}{2}$  Ces valeurs et celles de  $l_t$  et  $l_s$  sont obtenues par fit des équations (187), (188) et (189) ou d'équations analogues.

3)  $l_t = \epsilon_t \frac{b_t}{2} (A_t - \bar{B}_t) = \epsilon_t \frac{C_t - B_t}{4}$   
 $b_t$  : facteur d'asymétrie triplet  
 $\epsilon_t = \pm 1$  pour  $K_t = 1$  (le signe dépend de la symétrie des états)  
 $\epsilon_t = 0$  pour  $K_t \neq 1$

4)  $l_s = \epsilon_s \frac{b_s}{2} (A_s - \bar{B}_s) = \epsilon_s \frac{C_s - B_s}{4}$   
 $b_s$  : facteur d'asymétrie singulet  
 $\epsilon_s = \pm 1$  pour  $K_s = 1$  (le signe dépend de la symétrie des états)  
 $\epsilon_s = 0$  pour  $K_s \neq 1$

5)  $E(K, \Delta K) = E_{ev}^s - E_{ev}^t - (A_t - \bar{B}_t)(\Delta K)^2 - 2 \Delta K (A_t - \bar{B}_t) K + [A_s - A_t - (\bar{B}_s - \bar{B}_t)] K^2$

Ces valeurs sont obtenues par fit de l'équation (191)

6)  $\bar{B}_s = \frac{B_s + C_s}{2}$  Ces valeurs sont déduites de la valeur de  $\Delta \bar{B}$  (équation (175)) et de celle de  $\bar{B}_t$

Les nombres entre parenthèses indiquent l'incertitude sur la mesure exprimée avec la même unité que les derniers chiffres de la valeur mesurée donnée ; lorsqu'ils sont issus de calculs statistiques, ils sont égaux à 2,5 fois la déviation standard.

TABLEAU V

### V.3 - ANALYSE PAR RÉSONANCE

#### V.3.1 - Présentation :

Dans les précédents paragraphes de ce chapitre, nous avons analysé des diagrammes d'anticroisements sans en résoudre ni la structure fine, ni la structure hyperfine en effectuant de grands balayage en champ. Ceci nous a permis d'assigner totalement bon nombre d'anticroisements ; en effet, connaissant  $N_g$  et  $K_g$  (sélection par les transitions laser), nous avons déduit des diagrammes les valeurs de  $\Delta N$  et de  $\Delta K$ . La non observation de transitions  $\Delta K = \pm 2$  ainsi que l'observation des transitions  $\Delta K = 1$  et  $\Delta K = 0$  par excitation des niveaux  $K_g = 0$  permet d'orienter notre étude vers la recherche d'un hamiltonien de couplage de type orbite vibronique (voir paragraphe IV.6.3) dont nous avons développé le formalisme au chapitre I.

Pour effectuer cette étude, nous avons dû sélectionner, compte tenu de l'ampleur du travail, parmi les diagrammes précédemment décrits ceux qui nous paraissaient pouvoir être les meilleurs tests du modèle que nous avons en tête. C'est pourquoi nous avons choisi deux modes vibrationnels différents ( $\nu_0$  et  $\nu_8$ ) : pour le mode  $\nu_8$ , nous ne nous sommes intéressés qu'à un seul diagramme :  $K = 0$ ,  $\Delta K = 0$  (repéré par la lettre b sur la figure 22); pour le mode  $\nu_0$ , nous avons étudié le couplage de ce mode à un mode vibrationnel triplet par l'intermédiaire de deux diagrammes différents :  $K = 0$  et  $K = 1$  ( $\Delta K = 0$ ) repérés par la lettre a sur les figures 18 et 19 ; enfin, nous avons choisi d'étudier des transitions  $\Delta K = +1$  (repérées par la lettre b sur la figure 18) qui diffèrent des transitions  $\Delta K = 0$  par des composantes différentes de l'opérateur moment cinétique intervenant dans l'élément de matrice de couplage (tableaux I et II). Les anticroisements analysés par résonance sont repérés par un astérisque sur les figures 18, 19 et 20.

Nous allons, dans les prochains paragraphes, pour les premières valeurs de  $N$  de chacun des diagrammes déjà mentionnés, utiliser la méthode des doubles résonances magnétiques (voir chapitre II) pour résoudre complètement les structures fines et hyperfines :  $(2N+\Delta N)(2I+1)$  sous niveaux se trouvant sous chacun des gros pics d'anticroisements.

V.3.2 - Exemples de doubles résonances :

Pour illustrer notre étude, nous allons suivre, à titre d'exemple, 4 anticroisements particuliers repérés par des ● sur les figures 18, 19 et 22.

Figure 10 (un des anticroisements b de la figure 22)

Elle concerne le mode vibrationnel  $\nu_8$  pour :

$$\begin{array}{ll} K_s = 0 & K_t = 0 \\ N_s = 1 & N_t = 2 \\ I = 0 & m_s = -1 \end{array}$$

On suit très aisément l'évolution de l'emplacement des pics de résonances, pour différentes fréquences du champ radiofréquence (très bon rapport signal sur bruit), de deux anticroisements  $m_{Ns} = +1 \leftrightarrow m_{Nt} = 2$  et  $m_{Ns} = -1 \leftrightarrow m_{Nt} = 0$ . En effet, le sous niveau singulet  $m_{Ns} = 0$  normalement couplé au sous niveau triplet  $m_{Nt} = 1$  n'est pas observé. On relie cette absence d'observation au fait que la lumière issue du laser  $\sigma_{\pm}$  qui se propage selon la direction de l'axe du champ, n'induit que les transitions optiques  $\Delta m_N = \pm 1$  (voir Appendice) ; le niveau  $N_s = 1$  est excité à partir d'un niveau  $N = 0$  (transitions  $^1\sigma_{R0}$ ) et seuls sont donc peuplés les sous niveaux  $m_{Ns} = \pm 1$ . La légère différence d'amplitude des deux anticroisements peut d'ailleurs être expliquée par le fait que la lumière du faisceau laser polarisée rectilignement est rendue légèrement elliptique par une lentille de focalisation que des contraintes mécaniques (tenue) rendent quelque peu anisotrope (les composantes  $\sigma_+$  et  $\sigma_-$  ne possèdent alors plus tout à fait les mêmes amplitudes : polarisation elliptique).

Figure 23 (un des anticroisements b de la figure 22)

Elle concerne le mode vibrationnel  $\nu_8$  pour

$$\begin{array}{ll} K_s = 0 & K_t = 0 \\ N_s = 2 & N_t = 3 \\ I = 1 & m_S = -1 \end{array}$$

Cette figure est plus touffue que la précédente à cause de l'existence des trois sous niveaux hyperfins pour chacun des  $2N + \Delta N = 5$  sous niveaux de structure fine. Les résonances n'ont pas été totalement appariées afin de ne pas surcharger la figure.

Figure 24 (un des anticroisements a de la figure 18)

Elle concerne le mode vibrationnel  $\nu_0$  pour :

$$\begin{array}{ll} K_s = 0 & K_t = 0 \\ N_s = 1 & N_t = 2 \\ I = 1 & m_S = 1 \end{array}$$

Nous avons repéré sur la figure les paires de résonances au nombre de 9 (3x3). Figure aussi l'anticroisement en intensité, somme des 9 anticroisements de chacun des sous niveaux. On aperçoit distinctement sur cette même courbe, 9 autres anticroisements de beaucoup plus faible élément de matrice provenant sans nul doute du couplage de l'état singulet avec un autre vibrationnel triplet de mêmes nombres quantiques  $K_t = 0$ ,  $N_t = 2$ .

Figure 25 (un des anticroisements a de la figure 19)

Elle concerne aussi le mode vibrationnel  $\nu_0$  pour :

$$\begin{array}{ll} K_s = 1 & K_t = 1 \\ N_s = 2 & N_t = 3 \\ I = 1 & m_S = 1 \end{array}$$

Cette figure est très semblable aux précédentes.

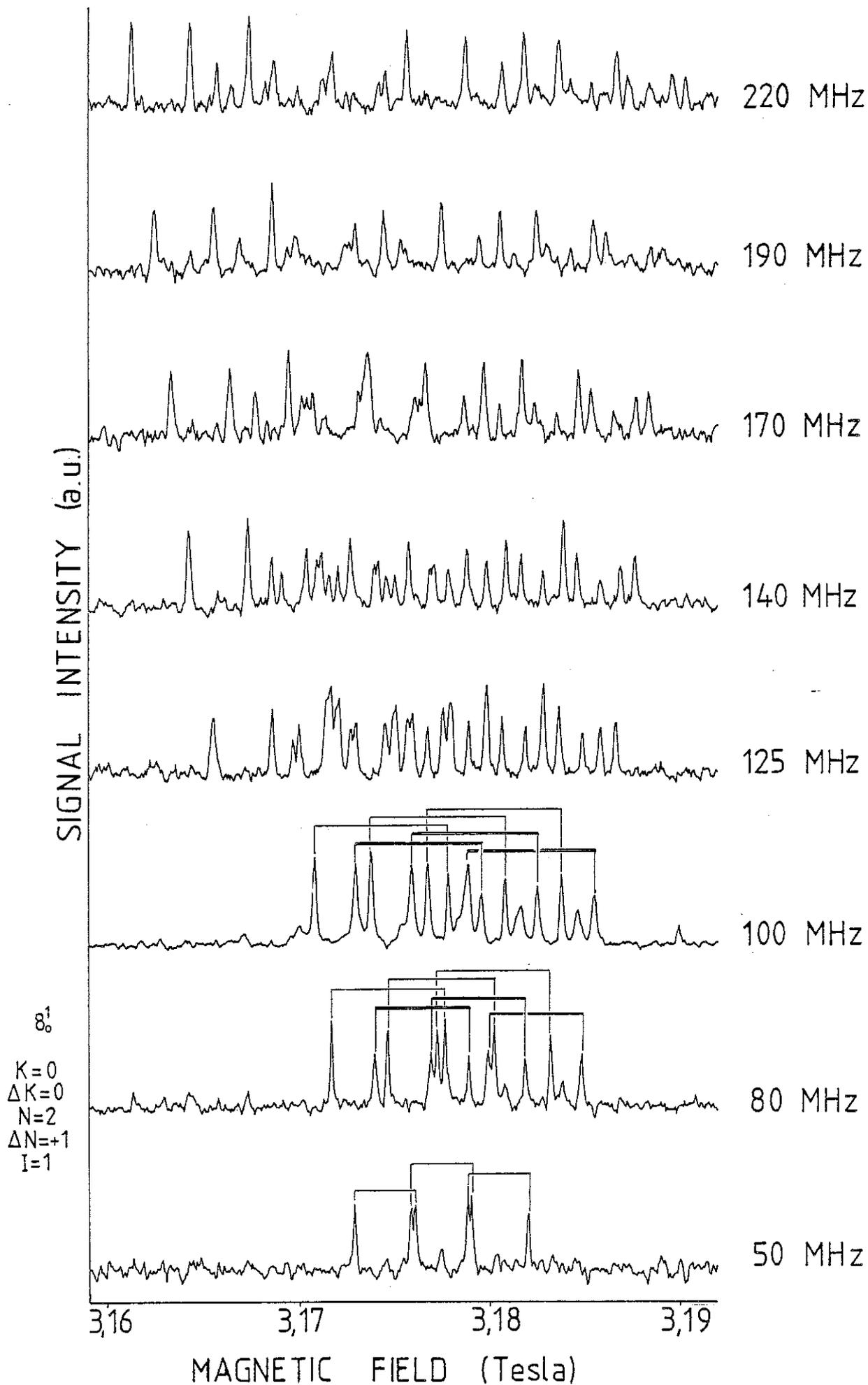


Figure 23

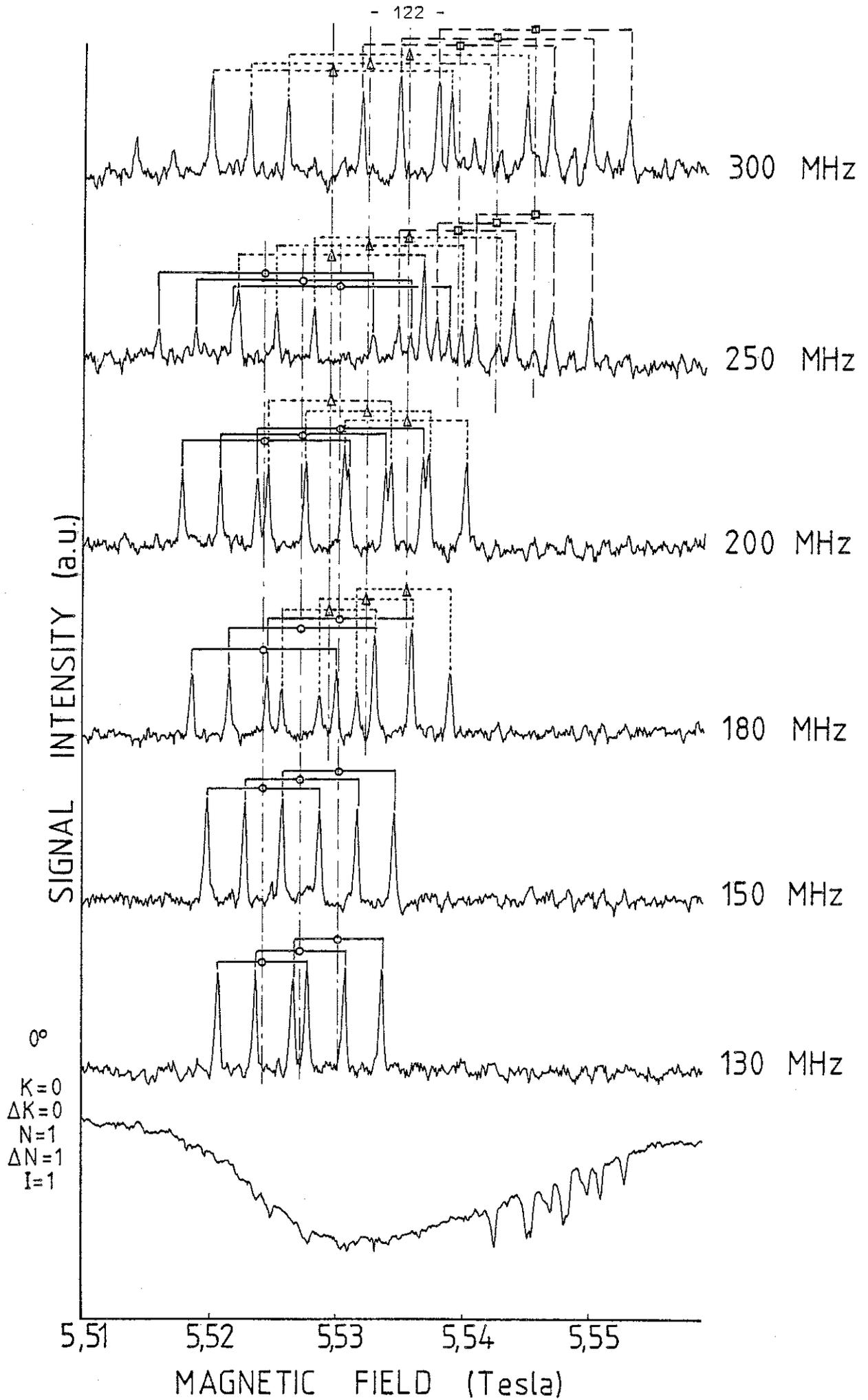


Figure 24

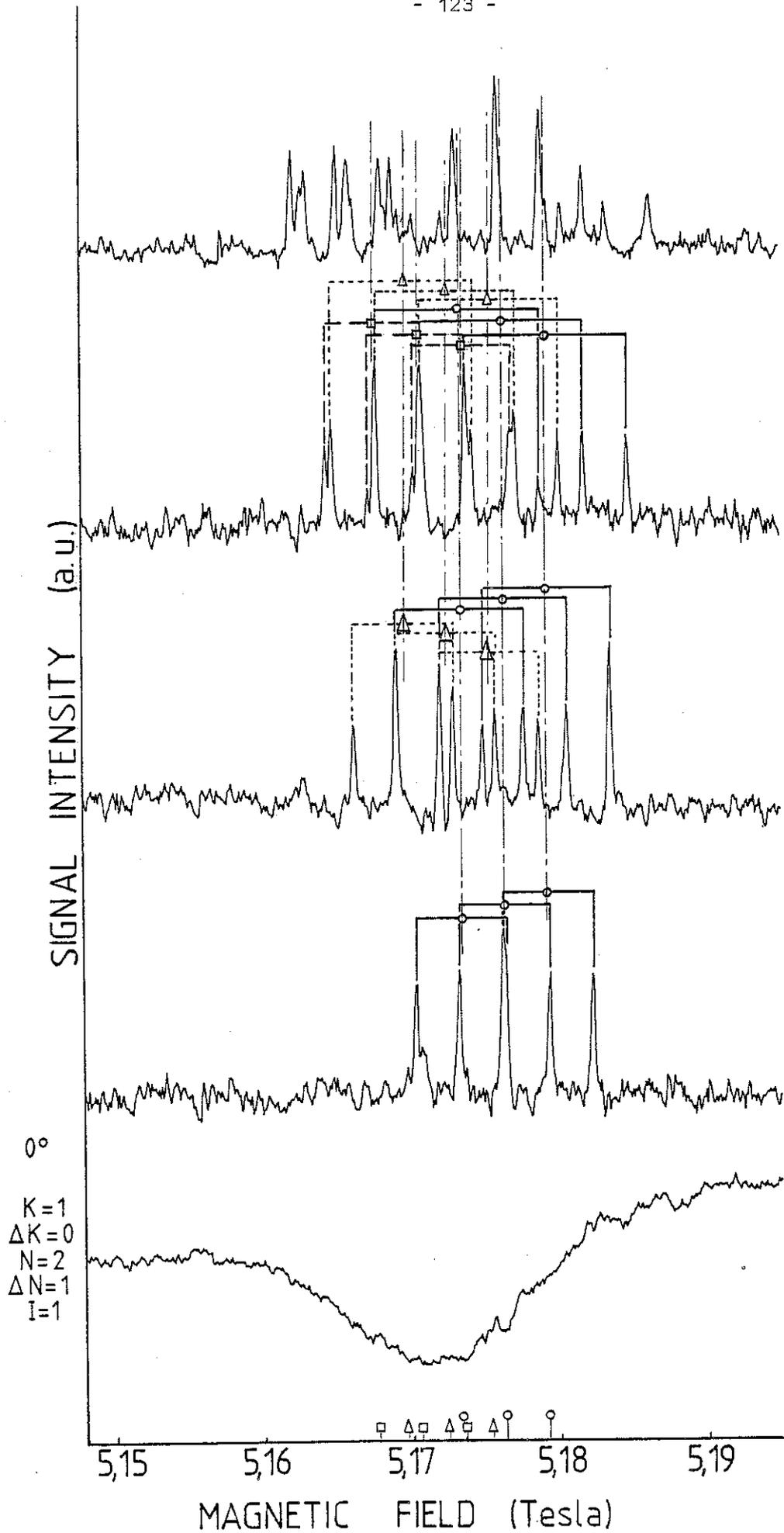


Figure 25

V.3.3 - Détermination des termes de couplage, structure fine et hyperfine :

Par la mesure de l'écart entre les deux pics de résonances (voir figures 10, 23, 24 et 25) d'un même anticroisement :  $\Delta B_r$ , on peut en déduire pour chaque fréquence H.F. :  $\omega_{rf}$  une valeur du terme de couplage : équation (159).

$$V_{st}(\omega_{rf}) = \frac{1}{2} \sqrt{[\hbar\omega_{rf}]^2 - \left[ \frac{g_s}{2} \mu_B \Delta B_r \right]^2} \quad (194)$$

On adopte alors comme valeur de  $V_{st}(m_N)$  la valeur moyenne de  $V_{st}(\omega_{rf})$  obtenues pour les différentes valeurs de  $\omega_{rf}$ . Par exemple, on a tiré des courbes de résonances de la figure 10 (vibrationnel  $\nu_8$ ,  $K_s = 0$ ,  $K_t = 0$ ,  $N_s = 1$ ,  $N_t = 1$ ,  $I = 0$ ,  $m_s = -1$ ):

$$V_{st}(m_N = +1) = 46,2 \pm 0,5 \text{ MHz}$$

$$V_{st}(m_N = -1) = 18,3 \pm 0,3 \text{ MHz}$$

De manière identique, la mesure de la position moyenne du milieu des deux résonances permet de déterminer la valeur de  $B_0$  :

$$B_0(m_N = +1) = 2,8466 \pm 0,0004 \text{ Tesla}$$

$$B_0(m_N = -1) = 2,8557 \pm 0,0004 \text{ Tesla}$$

Les formules (144) et (158) nous permettent alors de reconstituer les niveaux d'énergie des états participant aux couplages ainsi que la courbe  $\Delta E(B)$  sur laquelle on peut placer les points expérimentaux puisque, lorsque  $\Delta E = \hbar \omega_{rf}$ , les emplacements des résonances permettant de déterminer  $B_r$ . Par exemple, nous avons, à l'aide de la figure 10, constitué la figure 26. On constate le bon accord des points expérimentaux avec la courbe théorique.

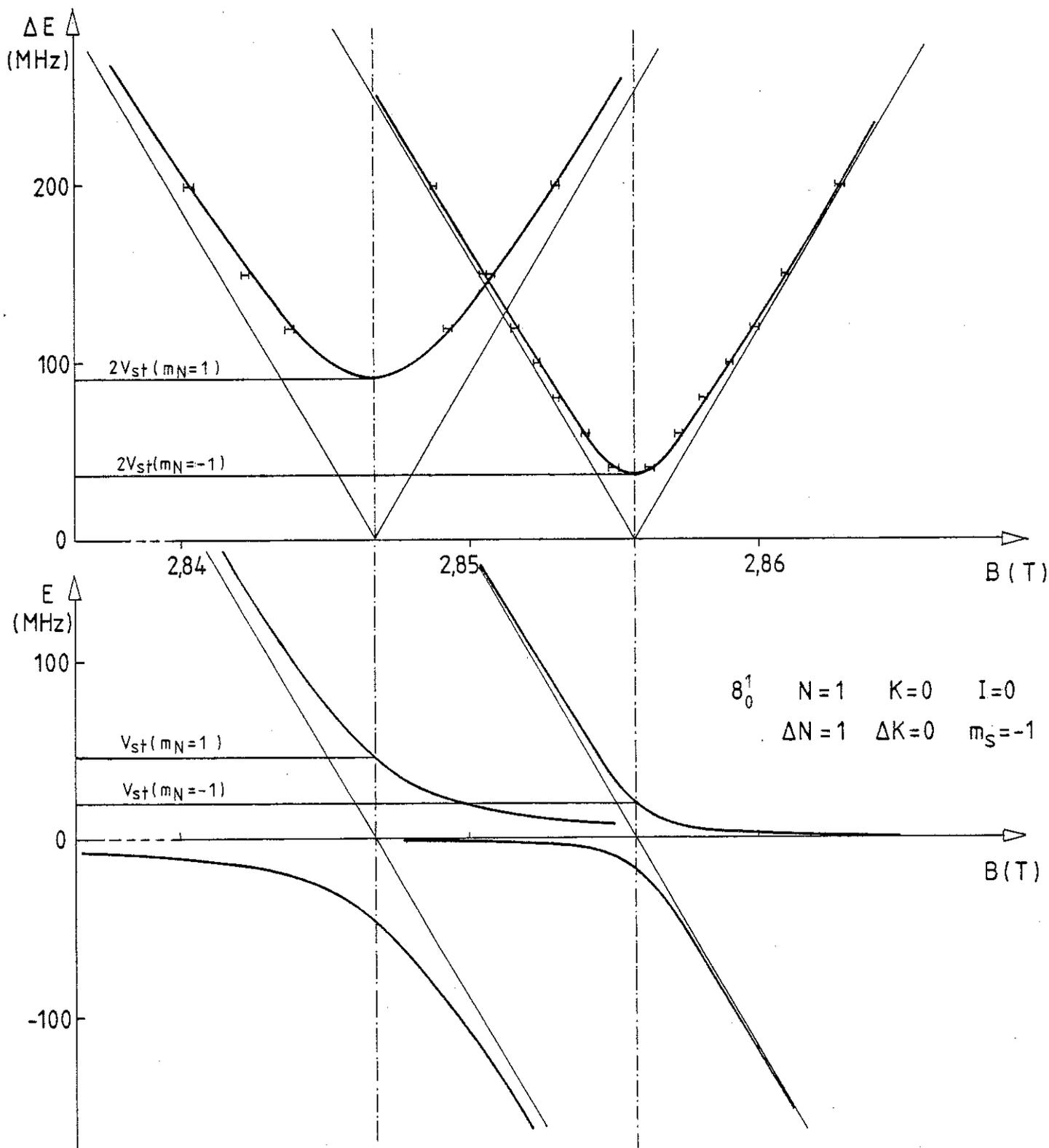


Figure 26

La détermination de  $V_{st}^{(m_N)}$  par la méthode décrite dans ce début de paragraphe à partir de l'équation (194) peut être appliquée aux 28 anticroisements ou 96 anticroisements de structure fine que nous avons décidés d'analyser ; cependant, pour certains d'entre eux, les différentes valeurs de  $V_{st}(\omega_{rf})$  obtenues se trouvent ne pas être constantes mais décroître nettement lorsque  $\omega_{rf}$  augmente. Ceci nous a incités à introduire un paramètre supplémentaire dans l'équation (194) et celui qui nous semblait être le plus naturel était  $g_S$ , ainsi on tire de (194) :

$$(\pi \omega_{rf})^2 = \left(\frac{g_S}{2} \mu_B\right)^2 (\Delta B_r)^2 + 4 V_{st}^2 \quad (195)$$

Le terme  $(\pi \omega_{rf})^2$  apparaît alors comme une fonction linéaire de  $(\Delta B_r)^2$  possédant comme pente  $\left(\frac{g_S}{2} \mu_B\right)^2$  et une ordonnée à l'origine égale à 4 fois  $V_{st}^2$ . Un fit numérique de la formule (195) par les valeurs des couples  $(\omega_{rf}^2, (\Delta B_r)^2)$  permet de déterminer  $g_S$  et  $V_{st}$ .

L'ensemble des résultats que nous avons obtenus pour les 96 anticroisements que nous avons analysés figure dans les deux premières colonnes de résultats  $(V_{st}(\text{MHz}), g_S)$  des tableaux VI, VII, VIII, IX consacrés respectivement aux diagrammes  $K = 0 \quad \Delta K = 0 \quad m_S = -1$  pour le mode vibrationnel  $\nu_8$ ,  $K = 0 \quad \Delta K = 0 \quad m_S = 1$ ,  $K = 0 \quad \Delta K = 1 \quad m_S = 1$ ,  $K = 1, \Delta K = 0 \quad m_S = 1$  pour le mode vibrationnel  $\nu_0$ .

On trouve ainsi dans ces tableaux, la valeur  $B_0$  du champ au centre de chaque anticroisement (donnée par le milieu des deux résonances).  $B_0$  prend trois valeurs lorsque I vaut 1 (2I+1 sous niveaux hyperfins) et une, celle lorsque I vaut zéro. On observera que l'écart entre les trois sous niveaux hyperfins (I = 1) est approximativement identique pour chaque niveau rotationnel et est indépendant des nombres quantiques rotationnels N et K ainsi que des modes vibrationnels. Nous en déduisons une prédominance dans l'hamiltonien hyperfin du terme de contact de Fermi (l'interaction dipolaire entre les spins nucléaire et électronique indépendants de N : voir paragraphe I.3.5)  $E_{hF}$  se réduit donc à un seul terme :  $a_{FC} m_I m_S$  (relation (109)). Les différentes valeurs obtenues pour  $a_{FC}$  figurent dans les tableaux VI, VII, VIII et IX dans la colonne "paramètres" ; elles varient entre  $80 \pm 3 \text{ MHz}$  et  $85 \pm 3 \text{ MHz}$ .

N	$\Delta N$	$m_N$	$V_{st}$ (MHz)	$g_S$	$V_{st}^{B=0}$ (MHz)	$B_0$ (GHz)			Paramètres fonction de $N, \Delta N, K, \Delta K$	Excitation laser
						$m_I = +1$	$m_I = 0$	$m_I = -1$		
0	1	0	42,1 (0,6)	2,002 (2)	72,9(1,0)	70,677(12)	70,758(12)	70,844(12)	$V_{st}(m_N) = \frac{V_{st}^{B=0}}{\sqrt{6}} \sqrt{(m_N-3/2)^2 - (1/2)^2}$ $V_{st}^{B=0} = 72,9 (1,0) \text{ MHz}$ $k_0 = -70,760 (13) \text{ GHz}$	$q_{0P_1}$ 4402,28 Å
1	-1	-1	42,8 (0,5)	2,002 (2)	42,8(0,5)		52,916(12)		$V_{st}(m_N) = \frac{V_{st}^{B=0}}{\sqrt{2}} \sqrt{(m_N-1/2)^2 - (1/2)^2}$ $V_{st}^{B=0} = 42,8 (0,5) \text{ MHz}$	$q_{0P_0}$
	*	-1	18,3 (0,3)	2,002 (2)	57,9(0,9)		80,066(12)			4402,17 Å
	1	0		non	excité	par	le	laser		
		1	46,2 (0,5)	2,002 (2)	59,6(0,5)		79,811(12)		$V_{st}^{B=0} = 59,0 (0,8) \text{ MHz}$	
2	-1	-2	46,8 (0,5)	2,002 (2)	46,8(0,5)	43,814(12)	43,898(12)	43,982(12)	$V_{st}(m_N) = \frac{V_{st}^{B=0}}{2\sqrt{3}} \sqrt{(m_N-3/2)^2 - (1/2)^2}$ $V_{st}^{B=0} = 47,3 (1,1) \text{ MHz}$ $k_0 = -43,925 (12) \text{ GHz}$ $k_1 = -632 (15) \text{ MHz}$ $k_2 = +323 (10) \text{ MHz}$	$q_{0R_1}$
		-1	34,6 (0,5)	2,002 (2)	48,9(0,7)	44,154(12)	44,235(12)	44,316(12)		
		0	19,9 (0,5)	2,002 (2)	48,7(1,2)	43,842(12)	43,925(12)	44,010(12)		
	*	-2	11,8 (0,3)	2,002 (2)	54,1(1,4)	88,961(12)	89,042(12)	89,123(12)	$V_{st}(m_N) = \frac{V_{st}^{B=0}}{\sqrt{42}} \sqrt{(m_N+7/2)^2 - (1/2)^2}$	4402,11 Å
	-1	21,3 (0,5)	2,002 (2)	56,4(1,3)	89,011(12)	89,094(12)	89,176(12)	$V_{st}^{B=0} = 56,5 (0,8) \text{ MHz}$ $k_0 = -89,079 (12) \text{ GHz}$		
	1	0	31,5 (1,1)	2,002 (2)	58,9(2,1)	88,996(12)	89,078(12)	89,161(12)	$k_1 = -42,3(2,3) \text{ MHz}$ $k_2 = 30,1(2,1) \text{ MHz}$ $a_{FC} = 84(3) \text{ MHz}$	
	1	1	39,5 (0,9)	2,002 (2)	57,2(1,3)	88,921(12)	89,004(12)	89,090(12)		
	2	47,7 (0,5)	2,002 (2)	56,4(0,6)	88,790(12)	88,875(12)	88,959(12)			
3	-1	-3	49,0 (0,8)	2,002 (2)	49,0(0,8)		35,031(12)		$V_{st}(m_N) = \frac{V_{st}^{B=0}}{\sqrt{30}} \sqrt{(m_N-5/2)^2 - (1/2)^2}$ $V_{st}^{B=0} = 49,0(1,1) \text{ MHz}$ $k_0 = -35,288 (12) \text{ GHz}$ $k_1 = -145,5 (6,4) \text{ MHz}$ $k_2 = 77,1 (5,1) \text{ MHz}$	$q_{0R_2}$
		-2	41,7 (0,7)	2,002 (2)	50,7(0,9)		35,263(12)			
		-1	30,8 (0,6)	2,002 (2)	48,7(0,9)		35,373(12)			
		0	21,2 (0,5)	2,002 (2)	47,4(1,1)		35,273(12)			
		1	12,3 (0,4)	2,002 (2)	47,6(1,5)		35,070(12)			
	1	-3	7,8 (0,3)	2,002 (2)	46,8(1,8)		98,168(12)		$V_{st}(m_N) = \frac{V_{st}^{B=0}}{6\sqrt{2}} \sqrt{(m_N+9/2)^2 - (1/2)^2}$	4402,07 Å
		-2	16,3 (0,3)	2,002 (2)	56,5(1,0)		98,268(12)		$V_{st}^{B=0} = 54,7 (1,3) \text{ MHz}$	
		-1	22,7 (0,3)	2,002 (2)	55,6(0,7)		98,320(12)		$k_0 = -98,297 (12) \text{ GHz}$ $k_1 = -23,4(3,5) \text{ MHz}$ $k_2 = 20,8 (3,3) \text{ MHz}$	
		0	29,4 (0,5)	2,002 (2)	55,8(0,9)		98,304(12)			
		1	35,8 (0,3)	2,002 (2)	55,5(0,5)		98,238(12)			
	2	41,6 (0,3)	2,002 (3)	54,5(0,4)		98,143(12)				
	3	47,4 (0,4)	2,002 (3)	53,7(0,5)		98,060(12)				

TABLEAU VI

MODE VIBRATIONNEL  $\nu_0$   $K = 0$   $\Delta K = 0$   $m_s = 1$

N	$\Delta N$	$m_N$	$V_{st}$ (MHz)	$g_S$	$V_{st}^{B=0}$ (MHz)	$B_0$ (GHz)			PARAMETRES FONCTION DE $N, \Delta N, K, \Delta K$	Excitation laser
						$m_T = -1$	$m_T = 0$	$m_T = 1$		
0	1	0	98,7(0,7)	2,002 (2)	171,0(1,0)		164,217(12)		$V_{st}(m_N) = \frac{V_{st}^{B=0}}{\sqrt{6}} \sqrt{(m_N-3/2)^2 - (1/2)^2}$ $V_{st}^{B=0} = 171,0(1,0)$ MHz $k_0 = 164,217(12)$ GHz	$P_1$ $P_1$ 4549,93 Å
		*								
1	1	-1	99,0(0,6)	2,002 (2)	99,0(0,6)	182,047(12)	182,132(12)	182,217(12)	$V_{st}(m_N) = V_{st}^{B=0}$ $V_{st}^{B=0} = 99,0(0,6)$ MHz $a_{FC} = 85(4)$ MHz	$P_1$ $P_2$ 4549,99 Å
		-1	107,8(0,4)	2,000 (2)	139,1(0,5)	155,244(12)	155,328(12)	155,413(12)	$V_{st}(m_N) = \frac{V_{st}^{B=0}}{2\sqrt{5}} \sqrt{(m_N-5/2)^2 - (1/2)^2}$ $V_{st}^{B=0} = 138,6(2,4)$ MHz $k_0 = 155,050(12)$ GHz $k_1 = -209(10)$ MHz $k_2 = 68,8(6,3)$ MHz	
		0	74,4(0,4)	1,982 (2)	135,9(0,7)	154,965(12)	155,051(12)	155,133(12)		
2	1	1	43,2(0,6)	1,985 (5)	136,7(1,9)	154,827(12)	154,908(12)	154,991(12)		
		0	45,0(1,4)	2,002 (2)	110,1(3,4)		191,145(12)		$V_{st}(m_N) = \frac{V_{st}^{B=0}}{2\sqrt{3}} \sqrt{(m_N+3/2)^2 - (1/2)^2}$ $V_{st}^{B=0} = 108,8(1,0)$ MHz $k_0 = 191,145(16)$ GHz $k_1 = 943(10)$ MHz $k_2 = 487(8)$ MHz	$P_1$ $P_3$
		-1	77,2(0,9)	2,002 (2)	109,2(0,5)		190,689(12)			
		2	108,8(0,4)	2,002 (2)	108,8(0,4)		191,207(12)			
		-2	111,9(6,6)	1,865(30)	132,4(7,8)		146,210(12)			
		-1	90,0(1,6)	1,963(8)	130,4(0,9)		145,992(12)			4550,07 Å
		0	69,0(2,7)	1,970(12)	129,1(5,0)		145,823(12)			
3	1	1	48,4(1,5)	1,955(8)	128,1(3,8)		145,745(12)		$V_{st}(m_N) = \frac{V_{st}^{B=0}}{\sqrt{42}} \sqrt{(m_N-7/2)^2 - (1/2)^2}$ $V_{st}^{B=0} = 130,2(1,8)$ MHz $k_0 = 145,745(16)$ GHz	
		2	27,7(0,7)	1,950(5)	126,8(3,1)		145,795(12)			
		-3	113,5(1,6)	1,999(6)	128,7(1,8)	136,990(12)	137,070(12)	137,159(12)		
		-2	97,1(1,1)	1,997(5)	127,2(1,5)	136,848(12)	136,933(12)	137,018(12)	$V_{st}(m_N) = \frac{V_{st}^{B=0}}{6\sqrt{2}} \sqrt{(m_N-9/2)^2 - (1/2)^2}$ $V_{st}^{B=0} = 127,5(1,0)$ MHz $k_0 = 136,704(14)$ GHz $k_1 = -34(6)$ MHz $k_2 = 40,6(5,5)$ MHz $a_{FC} = 83(3)$ MHz	$P_1$ $P_4$ 4550,13 Å
		-1	81,7(1,0)	1,993(3)	126,6(1,5)	136,701(12)	136,784(12)	136,869(12)		
		0	67,2(0,8)	1,976(3)	127,4(1,4)	136,618(12)	136,701(12)	136,783(12)		
		1	51,4(0,8)	1,978(5)	125,8(2,0)	136,624(12)	136,706(12)	136,788(12)		
3	1	2	37,1(1,6)	1,948(10)	128,5(5,4)	136,723(12)	136,807(12)	136,890(12)		
		3	21,7(1,3)	1,958(12)	130,1(7,5)	136,882(12)	136,965(12)	137,048(12)		

TABLEAU VII

MODE VIBRATIONNEL  $v_0$   $K = 0$   $\Delta K = 1$   $m_s = 1$

N	$\Delta N$	$m_N$	$V_{st}$ (MHz)	$g_S$	$V_{st}^{B=0}$ (MHz)	$B_0$ (GHz)			PARAMETRES FONCTION DE $N, \Delta N, K, \Delta K$	Excitation laser		
						$m_I = -1$	$m_I = 0$	$m_I = 1$				
0	1	0	209,4(0,5)	2,002 (2)	362,6(1,0)		147,312(13)		$V_{st}(m_N) = \frac{V_{st}^{B=0}}{\sqrt{6}} \sqrt{(m_N-3/2)^2 - (1/2)^2}$ $V_{st}^{B=0} = 362,6(1,0) \text{ MHz}$ $k_0 = 147,312(15) \text{ GHz}$	$P_{1P_1}$ 4549,93 Å		
		0 ou 1	176,5(1,0)	2,002 (2)	249,6(1,4)	156,764(13)	156,844(13)	156,922(13)	$V_{st}(m_N) = \frac{V_{st}^{B=0}}{2} \sqrt{(3/2)^2 - (m_N-1/2)^2}$ $V_{st}^{B=0} = 252,7 (4,2) \text{ MHz}$ $k_0 = \text{ou}$ $156,995(15) \text{ GHz}$ $156,843(15) \text{ GHz}$	$P_{1P_2}$		
		1 ou 0	179,9(0,8)	2,002 (2)	254,4(1,1)	156,912(13)	156,996(13)	157,078(13)				
		1	1	-1	199,0(2,0)	2,002 (2)	256,9(2,6)	138,141(12)	138,226(12)	138,312(12)	$V_{st}(m_N) = \frac{V_{st}^{B=0}}{2\sqrt{5}} \sqrt{(m_N-5/2)^2 - (1/2)^2}$ $V_{st}^{B=0} = 259,4(8,5) \text{ MHz}$ $k_0 = 138,390(12) \text{ GHz}$ $k_1 = 176,5(3,5) \text{ MHz}$ $k_2 = 12,5(2,5) \text{ MHz}$	4549,99 Å
				0	146,8(2,0)	2,002 (2)	268,0(3,6)	138,308(12)	138,390(12)	138,471(12)		
				1	84,1(0,9)	2,002 (2)	265,9(2,8)	138,497(12)	138,579(12)	138,660(12)		
		2	0	0							$V_{st}(m_N) = \frac{V_{st}^{B=0}}{2\sqrt{3}} \sqrt{(m_N+3/2)^2 - (1/2)^2}$ $V_{st}^{B=0} = 111,6 (2,3) \text{ MHz}$	$P_{1P_3}$ 4550,07 Å
				-1	80,8(3,1)	1,961(12)	114,3(4,4)		175,062(12)			
				2	111,1(2,7)	1,967(10)	111,1(2,7)		174,862(12)			
				-1 ou 2	145,7(5,0)	1,943(12)	252,4(8,7)		157,647(12)		$V_{st}(m_N) = \frac{V_{st}^{B=0}}{2\sqrt{3}} \sqrt{(5/2)^2 - (m_N-1/2)^2}$ $V_{st}^{B=0} = 265,5(7,0) \text{ MHz}$ $k_0 = 157,233(13) \text{ GHz}$ $205(10) \text{ MHz}$ $k_1 = \text{ou}$ $217(11) \text{ MHz}$ $k_2 = 211(10) \text{ MHz}$	
				0 ou 1	184,5(3,2)	1,989(9)	260,9(4,5)		157,227(12)			
				1 ou 0	190,0(2,3)	1,959(6)	268,8(3,2)		157,240(12)			
2 ou -1	153,1(3,7)			1,913(9)	265,1(6,3)		157,663(12)					
1	1			-2	191,1(7,1)	1,974(18)	226,1(8,5)		128,894(12)		$V_{st}(m_N) = \frac{V_{st}^{B=0}}{\sqrt{42}} \sqrt{(m_N-7/2)^2 - (1/2)^2}$ $V_{st}^{B=0} = 237,4(8,3) \text{ MHz}$ $k_0 = 128,960(15) \text{ GHz}$	
				-1	162,4(4,6)	1,968(12)	235,4(6,6)		128,830(12)			
				0	127,5(1,3)	1,973(5)	238,5(2,5)		128,960(12)			
				1	95,4(3,1)	1,962(6)	252,4(8,2)		129,068(12)			
3	1			-3	35,9(1,4)	1,973(6)	215,2(8,6)	119,533(12)	119,612(12)	119,692(12)	$V_{st}(m_N) = \frac{V_{st}^{B=0}}{6\sqrt{2}} \sqrt{(m_N-9/2)^2 - (1/2)^2}$ $V_{st}^{B=0} = 220,0(1,1) \text{ MHz}$ $a_{FC} = 80(2) \text{ MHz}$	
		-2	63,3(0,9)	1,963(4)	219,4(2,9)	119,496(12)	119,575(12)	119,654(12)				
		-1	89,9(1,4)	1,967(5)	220,3(3,3)	119,406(12)	119,485(12)	119,566(12)				
		0	116,1(2,6)	1,960(9)	220,2(4,8)	119,267(12)	119,348(12)	119,428(12)				
		1										
		2										
		3										

TABLEAU VIII

MODE VIBRATIONNEL  $\bar{v}_0$   $K = 0$   $\Delta K = 0$   $m_s = 1$

N	$\Delta N$	$m_N$	$V_{st}(MHz)$	$g_S$	$V_{st}^{B=0}(MHz)$	$B_0$ (GHz)			Paramètres fonction de $N, \Delta N, K, \Delta K$	Excitation laser
						$m_I = -1$	$m_I = 0$	$m_I = 1$		
1	0	0 ou 1	86,1(0,5)	2,002(2)	121,8(0,8)		173,052(16)		$V_{st}(m_N) = \frac{V_{st}^{B=0}}{\sqrt{2}} \sqrt{(3/2)^2 - (m_N - 1/2)^2}$ $V_{st}^{B=0} = 121,8(0,8)$ MHz	$r_{OR_0}$ 4549,06 Å
		-1	91,9(1,5)	2,002(2)	118,6(1,9)		154,233(12)		$V_{st}(m_N) = \frac{V_{st}^{B=0}}{2\sqrt{5}} \sqrt{(m_N - 5/2)^2 - (1/2)^2}$ $B_0$ $V_{st} = 118,9(0,8)$ MHz	
		0			non excité	par le	laser			
1	1	0	37,9(0,5)	2,002(2)	119,9(1,6)		154,455(12)			$r_{OR_1}$ 4549,00 Å
		1	62,4(1,0)	2,002(2)	88,2(1,4)	191,247(12)	191,328(12)	191,411(12)	$V_{st}(m_N) = \frac{V_{st}^{B=0}}{2\sqrt{3}} \sqrt{(m_N + 3/2)^2 - (1/2)^2}$ $V_{st}^{B=0} = 91,1(1,6)$ MHz $a_{FC} = 83(2)$ MHz	
		2	91,3(0,5)	2,002(2)	91,3(0,5)	190,979(12)	191,063(12)	191,147(12)		
2	0	1 ou 2	41,1(0,7)	1,962(6)	71,2(1,3)	173,463(12)	173,551(12)	173,635(12)	$V_{st}(m_N) = \frac{V_{st}^{B=0}}{2\sqrt{3}} \sqrt{(5/2)^2 - (m_N - 1/2)^2}$ $V_{st}^{B=0} = 72,3(1,4)$ MHz $k_0 = 173,402(12)$ GHz $k_1 = -56,5(6,1)$ MHz $k_2 = 66,3(1,0)$ MHz	$r_{OR_2}$ 4548,93 Å
		0 ou 1	50,6(2,4)	1,994(20)	71,6(3,4)	173,322(12)	173,406(12)	173,492(12)		
		1 ou 0	51,7(1,9)	1,996(16)	73,1(2,7)	173,314(12)	173,399(12)	173,480(12)		
2	1	2 ou -1	42,2(0,7)	1,967(6)	73,1(1,1)	173,437(12)	173,520(12)	173,604(12)		$r_{OR_2}$ 4548,93 Å
		* -2	104,3(0,8)	2,002(2)	123,4(0,9)	144,667(12)	144,754(12)	144,840(12)	$V_{st}(m_N) = \frac{V_{st}^{B=0}}{742} \sqrt{(m_N - 7/2)^2 - (1/2)^2}$ $B_0$ $V_{st} = 123,3(0,5)$ MHz $k_0 = 144,915(14)$ GHz $a_{FC} = 82(5)$ MHz	
		-1	85,2(1,5)	2,002(3)	123,5(2,2)	144,799(12)	144,885(12)	144,967(12)		
3	0	0	65,7(0,8)	2,002(3)	122,9(1,5)	144,835(12)	144,912(12)	144,995(12)		$r_{OR_2}$ 4548,93 Å
		1	46,0(1,0)	2,002(3)	121,7(2,6)	144,890(12)	144,969(12)	145,046(12)		
		2	27,1(1,5)	2,002(3)	124,2(6,9)	144,992(12)	145,074(12)	145,155(12)		
3	-1	0	25,9(1,0)	2,002(3)	100,3(3,9)		199,552(12)		$V_{st}(m_N) = \frac{V_{st}^{B=0}}{730} \sqrt{(m_N + 5/2)^2 - (1/2)^2}$ $V_{st}^{B=0} = 101,8(2,3)$ MHz $k_0 = 199,758(16)$ GHz	$r_{OR_2}$ 4548,93 Å
		1	64,2(0,5)	2,002(3)	101,5(0,8)		199,966(12)			
		2	81,8(1,3)	2,002(3)	100,2(1,5)		200,063(12)			
3	0	-2 ou 3	25,2(0,9)	1,996(9)	50,4(1,9)		174,607(12)		$V_{st}(m_N) = \frac{V_{st}^{B=0}}{2\sqrt{6}} \sqrt{(7/2)^2 - (m_N - 1/2)^2}$ $V_{st}^{B=0} = 51,6(0,7)$ MHz $k_0 = 174,213(13)$ GHz $k_1 = -68,1(7,0)$ MHz $k_2 = 62,9(7,0)$ MHz	$r_{OR_2}$ 4548,93 Å
		-1 ou 2	32,6(1,2)	1,998(9)	50,6(1,9)		174,340(12)			
		0 ou 1	36,6(0,9)	1,996(8)	51,7(1,2)		174,218(12)			
3	1	1 ou 0	36,6(0,9)	1,996(8)	51,7(1,2)		174,218(12)			$r_{OR_2}$ 4548,93 Å
		2 ou -1	33,8(1,3)	1,997(9)	52,4(1,9)		174,326(12)			
		3 ou -2	25,7(1,2)	1,968(10)	51,4(2,5)		174,579(12)			
3	1	-3	106,9(0,6)	1,970(4)	121,2(0,7)		135,349(12)		$V_{st}(m_N) = \frac{V_{st}^{B=0}}{6\sqrt{2}} \sqrt{(m_N - 9/2)^2 - (1/2)^2}$ $V_{st}^{B=0} = 121,2(3,1)$ MHz $k_0 = 135,540(13)$ MHz	$r_{OR_2}$ 4548,93 Å
		-2	93,5(1,2)	1,982(6)	122,5(1,6)		135,482(12)			
		-1	78,9(1,5)	1,983(8)	122,3(2,2)		135,524(12)			
3	1	0	63,5(2,3)	1,982(10)	120,4(4,3)		135,540(12)			$r_{OR_2}$ 4548,93 Å
		1	48,9(1,0)	1,973(6)	119,8(3,0)		135,555(12)			
		2	33,9(1,0)	1,955(8)	115,6(3,5)		135,587(12)			
3	1	2	33,9(1,0)	1,955(8)	115,6(3,5)		135,587(12)			$r_{OR_2}$ 4548,93 Å
		3	18,2(0,9)	1,937(8)	109,3(5,4)		135,637(12)			

TABLEAU IX

Les valeurs de  $m_I$  assignées à chaque sous niveau hyperfin respectent la relation  $E_{hf} = a_{FC} m_I m_S$  dans laquelle la quantité  $a_{FC}$  est prise positive puisque c'est quelque chose comme une probabilité de présence,

On remarque aussi dans les tableaux VIII et IX, concernant les diagrammes d'anticroisements pour lesquels existe une branche centrale Q que pour les transitions  $\Delta N = 0$ , nous n'avons pas pu déterminer complètement la valeur de  $m_N$  à affecter à chacun des anticroisements ; pour les transitions  $\Delta N = \pm 1$  la détermination est aisée puisque l'élément de matrice varie continuellement avec  $m_N$  : figures 3 et 4, ce qui n'est pas le cas lorsque  $\Delta N$  est égale à zéro où il existe une symétrie de la courbe  $V_{st}(m_N)$  par rapport à l'axe  $1/2$ . Théoriquement, l'assignation de la valeur de  $m_N$  devrait être possible en comparant les positions relatives des mêmes sous niveaux  $m_{N_t}$  (dont on connaît l'assignation par exemple sur une transition  $\Delta N = +1$ ) lors de transitions  $\Delta N$  différentes, puisque ces positions relatives sont indépendantes de  $N_s$  mais dépendent seulement de  $N_t$  (voir figure 27) ; en effet, dans l'équation (74), les coefficients  $K_1, K_2$  ne dépendent que des nombres quantiques triplets : voir relations (86), (87) et (88).

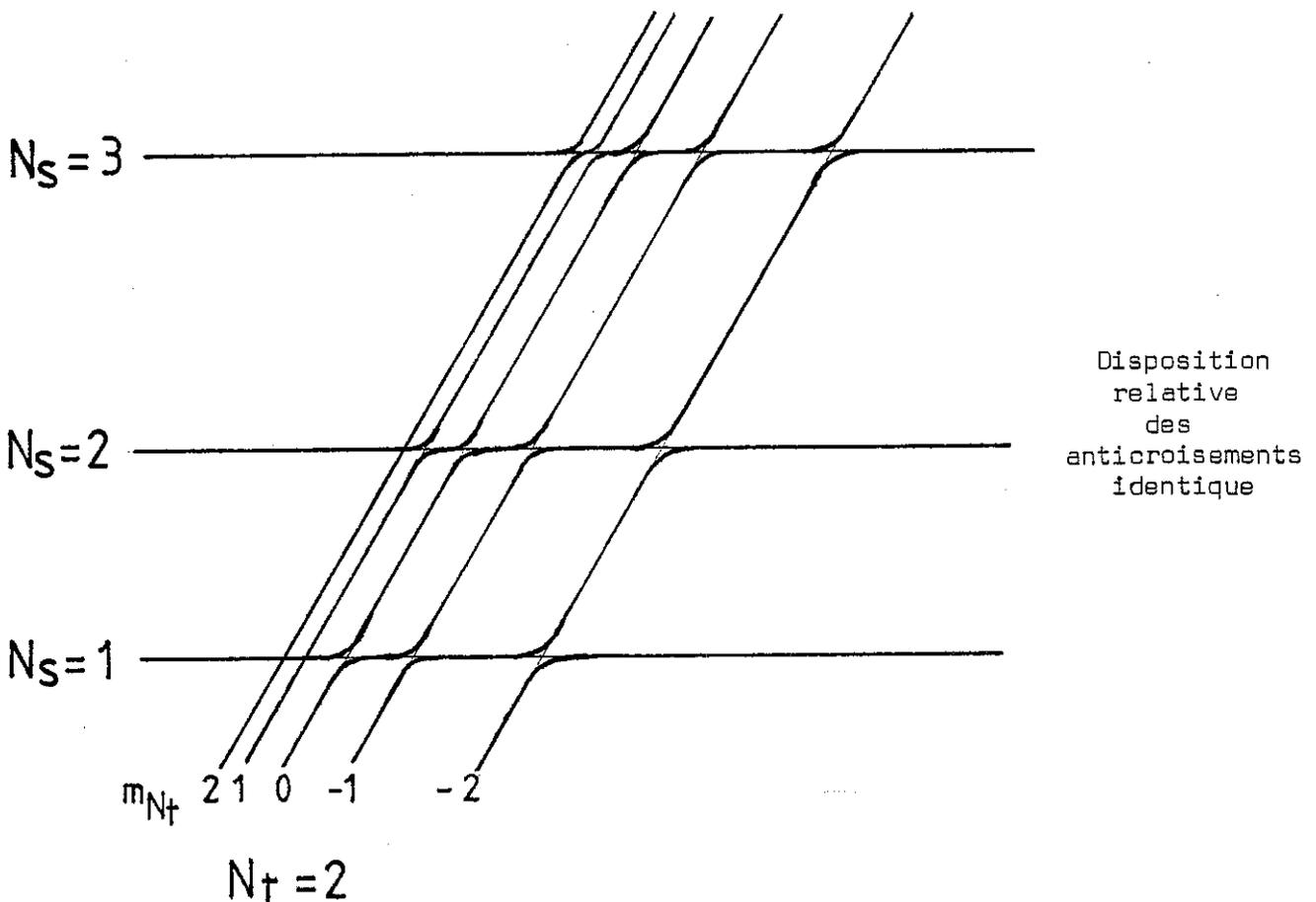


Figure 27

En pratique, comme on le verra dans un prochain paragraphe, il n'a pas été possible de raisonner ainsi, car les coefficients  $k_1$  et  $k_2$  (ou  $C_1$  et  $C_2$ ) obtenus expérimentalement auraient dû être identiques pour une même valeur de  $N_t$  que  $\Delta N$  vaille 0, +1 ou -1 et cela n'a pas été le cas.

Les incertitudes figurant entre parenthèses dans les tableaux, lorsqu'elles portent sur les positions en énergie des niveaux, sont de l'ordre de 12 MHz. Elles sont liées à l'inhomogénéité spatiale du champ magnétique ; en effet, d'un jour à l'autre, les conditions expérimentales peuvent évoluer légèrement : la sonde à résonance magnétique de protons, le faisceau laser, le jet supersonique, le dispositif d'observation n'occupent pas nécessairement la même position. Ceci entraîne un écart entre les différentes mesures de champ d'un même niveau triplet.

Les incertitudes portant sur les valeurs obtenues par des fits, dans l'ensemble des tableaux sont égales à 2,5 fois l'écart quadratique moyen fourni par le fit (erreur standard).

#### V.3.4 - Discussion concernant la valeur de $g_S$ :

Le fit de la relation (195) nous a donné un certain nombre de valeurs de  $g_S$  différentes de celles de l'électron libre ( $g_S = 2,0023$ ) : voir tableaux VII, VIII et IX ; nous allons, dans ce paragraphe, tenter d'apporter quelques explications plausibles à ce phénomène que le magnétisme nucléaire ne peut seul expliquer ( $g_N \sim 10^{-4}$ ).

Nous remarquons d'abord que la valeur de  $g_S$  ne diffère de celle de l'électron libre que pour les éléments de matrice couplant le mode vibrationnel singulet  $\nu_0$  et que d'ailleurs ces éléments de matrice sont, en règle générale, 2 à 3 fois supérieurs que ceux couplant le mode vibrationnel  $\nu_8$  et pour lesquels la valeur de  $g_S$  observée est bien celle attendue. On peut donc penser que les plus forts couplages existant entre les états triplets et les niveaux du mode vibrationnel singulet  $\nu_0$  provoquent de plus importantes perturbations, à l'origine d'une valeur de  $g_S$  différente de 2, que ne le font les couplages existant entre les états triplets et le mode vibrationnel singulet  $\nu_8$ . D'autre part, on connaît la forte densité de

niveaux triplets ( $\sim 1$  par  $\text{cm}^{-1}$ ) ; il est donc assez probable que puissent exister des couplages triplet-triplet, ou bien encore, qu'à cause de forts couplages entre états singulet et triplet (que l'on ne voit pas forcément), un état que l'on considère singulet pur ne le soit en fait pas, mais qu'il soit un peu mélangé avec un état triplet. Si ces couplages perturbateurs singulet triplet ou triplet triplet devenaient importants, l'hypothèse d'un système à deux états serait totalement à revoir (système à 3 états au moins). Ceci pourrait expliquer un certain nombre de faits expérimentaux qui ont pour conséquence que certaines lignes des tableaux VIII et IX sont restées vides car nous n'avons pas pu mesurer les termes de couplage.

Pour expliquer quantitativement ce phénomène, on peut raisonner à l'aide du schéma de la figure 28 sur lequel on considère l'existence d'un état triplet interagissant fortement avec un état singulet dont on observe le couplage avec un autre état triplet. La résolution complète de ce système à trois niveaux est difficile algébriquement : elle nécessite la diagonalisation de la matrice 3x3 :

$$\begin{array}{l}
 \langle s | \\
 \langle t_2 | \\
 \langle t_1 |
 \end{array}
 \begin{pmatrix}
 |s\rangle & |t_2\rangle & |t_1\rangle \\
 0 & V_{st_2}^* & V_{st_1}^* \\
 V_{st_2} & g_S \mu_B (B - B_{02}) & 0 \\
 V_{st_1} & 0 & g_S \mu_B (B - B_{01})
 \end{pmatrix}
 \quad (196)$$

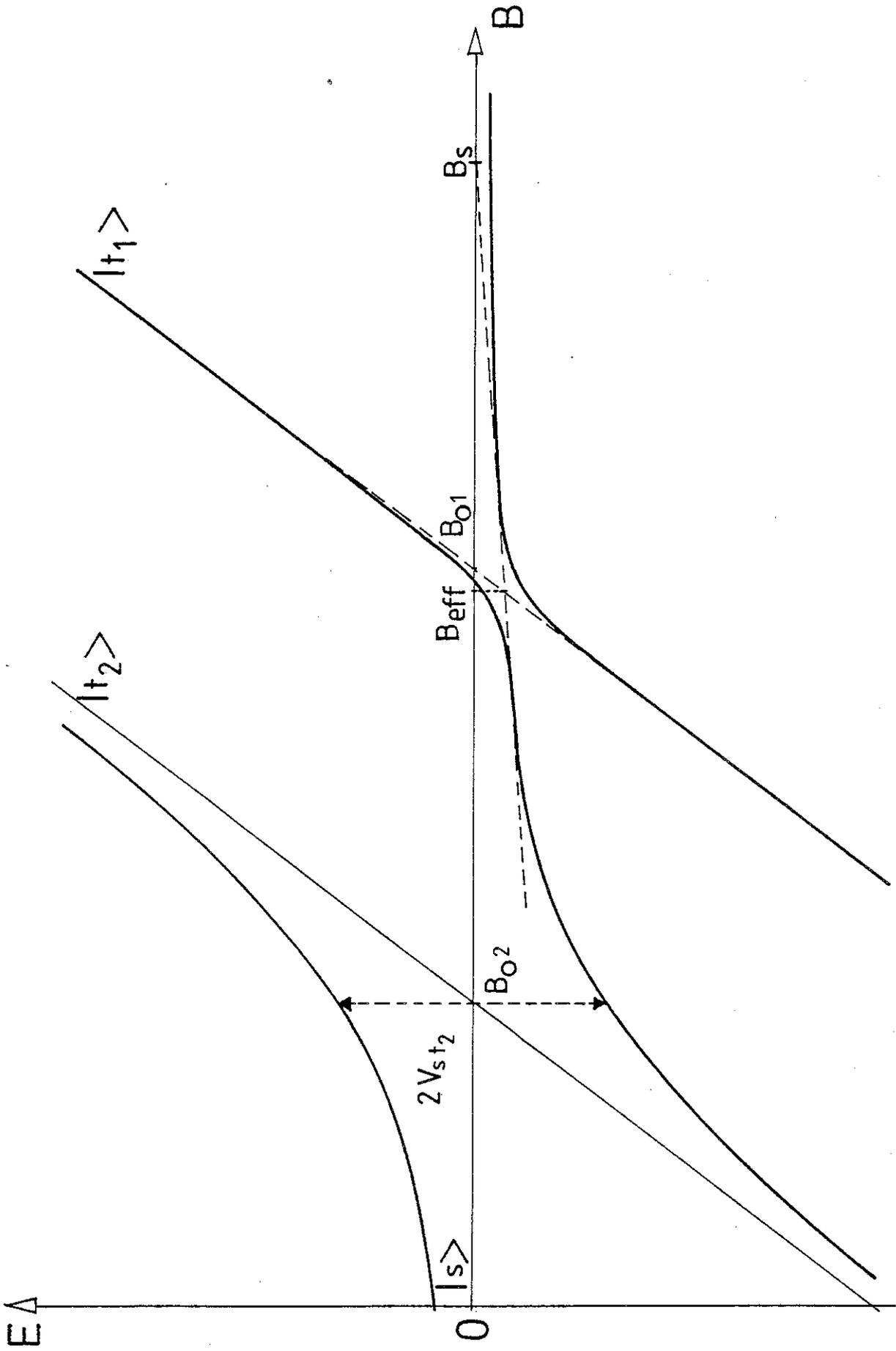
Pour solutionner ce problème, on peut se placer dans le cas où

$$V_{st_1} \ll V_{st_2} \quad (197)$$

et

$$V_{st_2} \ll g_S \mu_B (B_{01} - B_{02}) \quad (198)$$

pour lequel l'effet du fort couplage  $V_{st_2}$  n'a que peu d'effet sur le couplage des états  $|s\rangle$  et  $|t_1\rangle$ . On peut alors commencer par diagonaliser la matrice 2x2 :



Effet d'un fort terme de couplage  $V_{st2}$  sur l'anticroisement  $V_{st1}$

Figure 28

$$\begin{array}{l}
 |s\rangle \\
 \langle s| \\
 |t_2\rangle \\
 \langle t_2|
 \end{array}
 \begin{pmatrix}
 & |t_2\rangle \\
 0 & V_{st_2}^* \\
 V_{st_2} & g_S \mu_B (B - B_{0_2})
 \end{pmatrix}
 \quad (199)$$

Les résultats de cette prédiagonalisation ont déjà été donnés dans le paragraphe II.1.1.

Soit  $|s'\rangle$  le nouvel état propre singulet :

$$|s'\rangle = \alpha |s\rangle + \beta |t_2\rangle \quad (200)$$

et

$$E_{s',s'} = \frac{g_S}{2} \mu_B (B - B_{0_2}) - \sqrt{\left[ \frac{g_S}{2} \mu_B (B - B_{0_2}) \right]^2 + |V_{st_2}|^2} \quad (201)$$

Compte tenu des relations (197) et (198), la formule (201) peut être linéarisée autour de  $B_{\text{eff}}$  :

$$E_{s',s'} = g_S \mu_B (B - B_s) \quad (202)$$

avec

$$g_s = \frac{1}{2g_S} \left[ \frac{V_{st_2}}{\mu_B (B_{\text{eff}} - B_{0_2})} \right] \quad (203)$$

et

$$B_s = 2 B_{\text{eff}} - B_{0_2} + \frac{2 |V_{st_2}|^2}{(g_S \mu_B)^2 (B_{\text{eff}} - B_{0_2})} \quad (204)$$

Pour étudier les effets du couplage dû à  $V_{st_1}$  au voisinage de  $B_{\text{eff}}$ , on peut se placer dans la base des états perturbés ( $|s'\rangle$ ,  $|t_1\rangle$ ) dans laquelle porte la mesure expérimentale du terme de couplage  $V_{s't_1}$  :

$$\begin{array}{l}
 |s'\rangle \\
 \langle s'| \\
 |t_1\rangle \\
 \langle t_1|
 \end{array}
 \begin{pmatrix}
 & |t_1\rangle \\
 g_S \mu_B (B - B_s) & V_{s't_1}^* \\
 V_{s't_1} & g_S \mu_B (B - B_{0_1})
 \end{pmatrix}
 \quad (205)$$

La diagonalisation de cette matrice donne pour énergie propre (chapitre IV de la référence [32]) :

$$E = \frac{1}{2} \mu_B [g_s(B-B_s) + g_S(B-B_{O_1})] \pm \frac{1}{2} \sqrt{\mu_B^2 [g_s(B-B_s) - g_S(B-B_{O_1})]^2 + 4 V_{s't_1}^2} \quad (206)$$

et en calculant l'écart d'énergie entre les deux niveaux :

$$\Delta E = \sqrt{\mu_B^2 [(g_s - g_S)B + g_s B_s - g_S B_{O_1}]^2 + 4 V_{s't_1}^2} \quad (207)$$

En posant :

$$B'_{\text{eff}} = \frac{g_s B_{O_1} - g_S B_s}{g_S - g_s} \quad (208)$$

On obtient pour (207) :

$$\Delta E = \sqrt{[(g_S - g_s) \mu_B (B - B'_{\text{eff}})]^2 + 4 V_{s't_1}^2} \quad (209)$$

En comparant la formule (209) à la formule (156) du paragraphe II.2.1, on en déduit que la valeur de  $B_0$  mesurée expérimentalement est égale à  $B'_{\text{eff}}$  et que l'on mesure le terme de couplage  $V_{s't_1}$  et non  $V_{st_1}$  mais aussi que la valeur  $g_S$  mesurée ( $g_{Sm}$ ) n'est pas celle de  $g_S$  mais celle de  $g_S - g_s$ . Il est clair que l'on a l'égalité  $B_{\text{eff}} = B'_{\text{eff}}$ . On montre alors que :

$$V_{st_1} = \frac{V_{s't_1}}{\alpha} = g_S \frac{V_{st_m}}{g_{Sm}} \quad (210)$$

$$g_{Sm} = g_S - g_s \quad (211)$$

$$g_{Sm} < g_S \quad (\alpha = 1 - \frac{g_s}{g_S})$$

$$V_{st_m} = V'_{st_1} \quad (212)$$

Cette démonstration permet, nous pensons de bien comprendre, que l'on puisse obtenir expérimentalement des valeurs de  $g_s$  différentes de celle de l'électron libre, liées au fait que le niveau triplet, dont on observe l'interaction, est couplé à un état singulet non pur mais mélangé dont l'énergie est fonction du champ magnétique.

Un raisonnement analogue peut aussi être développé en considérant un cas de couplage tel que celui de la figure 29 où l'on observe le couplage d'un état singulet avec un état triplet non pur mais mélangé à un autre état triplet  $|t'\rangle$  ( $m_S = 0$ ) : perturbation due à un couplage triplet triplet intense.

De façon analogue à (197) et (198), on a :

$$V_{tt'} \ll g_S \mu_B (B_{ot'} - B_{ot})$$

$$V_{st} \ll V_{tt'}$$

La valeur expérimentale que l'on obtient pour  $g_S$  est là aussi, inférieure à celle de l'électron libre : c'est évident sur la figure 29.

Remarque concernant l'opérateur couplant les états  $|t\rangle$  et  $|t'\rangle$  : cet opérateur doit nécessairement être symétrique dans l'échange des deux électrons ; on peut vérifier que l'opérateur portant sur les parties spino-rielles :  $s_{1+} + s_{2+}$  ou  $s_{1-} + s_{2-}$  possède des éléments de matrice non nuls entre les états  $|S = 1 \ m_S = +1\rangle$  et  $|S = 0 \ m_S = 0\rangle$  ou  $|S = 1 \ m_S = -1\rangle$  et  $|S = 0 \ m_S = 0\rangle$  et peut donc être à l'origine du couplage décrit.

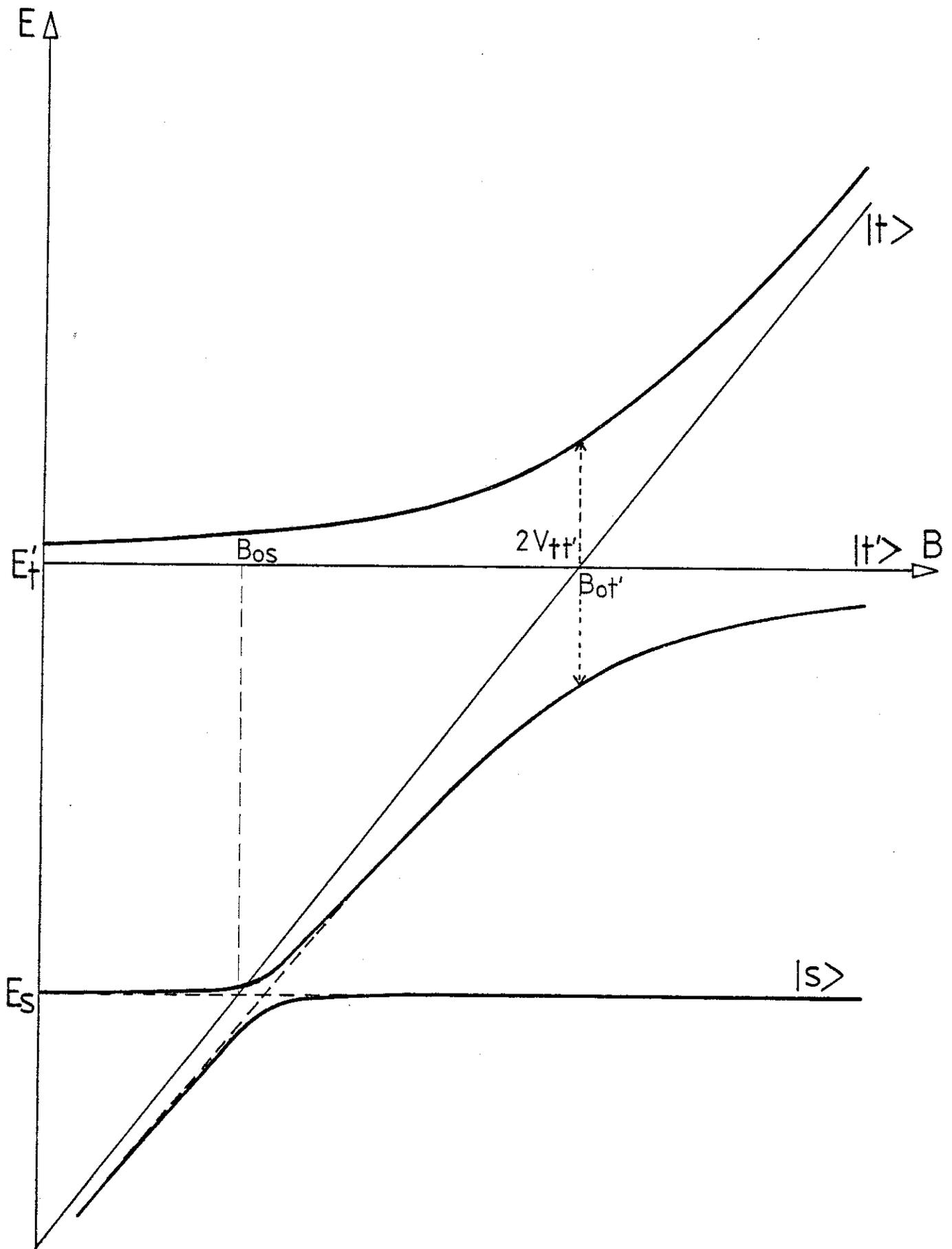
Ce dernier type de couplage triplet triplet est d'ailleurs plus réaliste que celui décrit sur la figure 28 pour deux raisons : la première est que la densité de niveaux triplets est importante ( $\sim 1$  niveau par  $\text{cm}^{-1}$ ), la seconde est que les couplages d'un même état singulet avec deux niveaux triplets différents tels qu'ils sont décrits sur la figure 28 doivent normalement donner naissance à deux anticroisements, certes de largeur très différente mais pas très éloignés en position, ce que nous n'avons pas vraiment observé.

### V.3.5 - Loi de variation des éléments de matrice :

#### V.3.5.1 - Détermination du terme de couplage en champ nul :

Connaissant la valeur de  $N$  et de  $\Delta N$  pour chacun des "gros" anticroisements ( $2N + \Delta N$  anticroisements de structure fine), ainsi que le terme de couplage de chacun des anticroisements de structure fine  $V_{st}(m_N)$ , on peut déterminer la valeur de  $V_{st}^{B=0}$  à l'aide des relations (59).





Effet d'un couplage triplet-triplet  $V_{tt}$  sur un anticroisement singulet singulet

Figure 29

Les tableaux VI, VII, VIII et IX donnent dans la colonne " $V_{st}^{B=0}$ " la valeur de ce terme pour chacun des sous niveaux en appliquant un facteur multiplicatif, tiré des formules (59), à chacune des valeurs de  $V_{st}(m_N)$ . On effectue ensuite une moyenne en tenant compte des incertitudes sur chacune des valeurs et la valeur alors déduite pour  $V_{st}^{B=0}$  figure dans les colonnes "paramètres" des tableaux VI, VII, VIII et IX (il apparaît aussi dans ces colonnes la loi de variation de  $V_{st}(m_N)$ ).

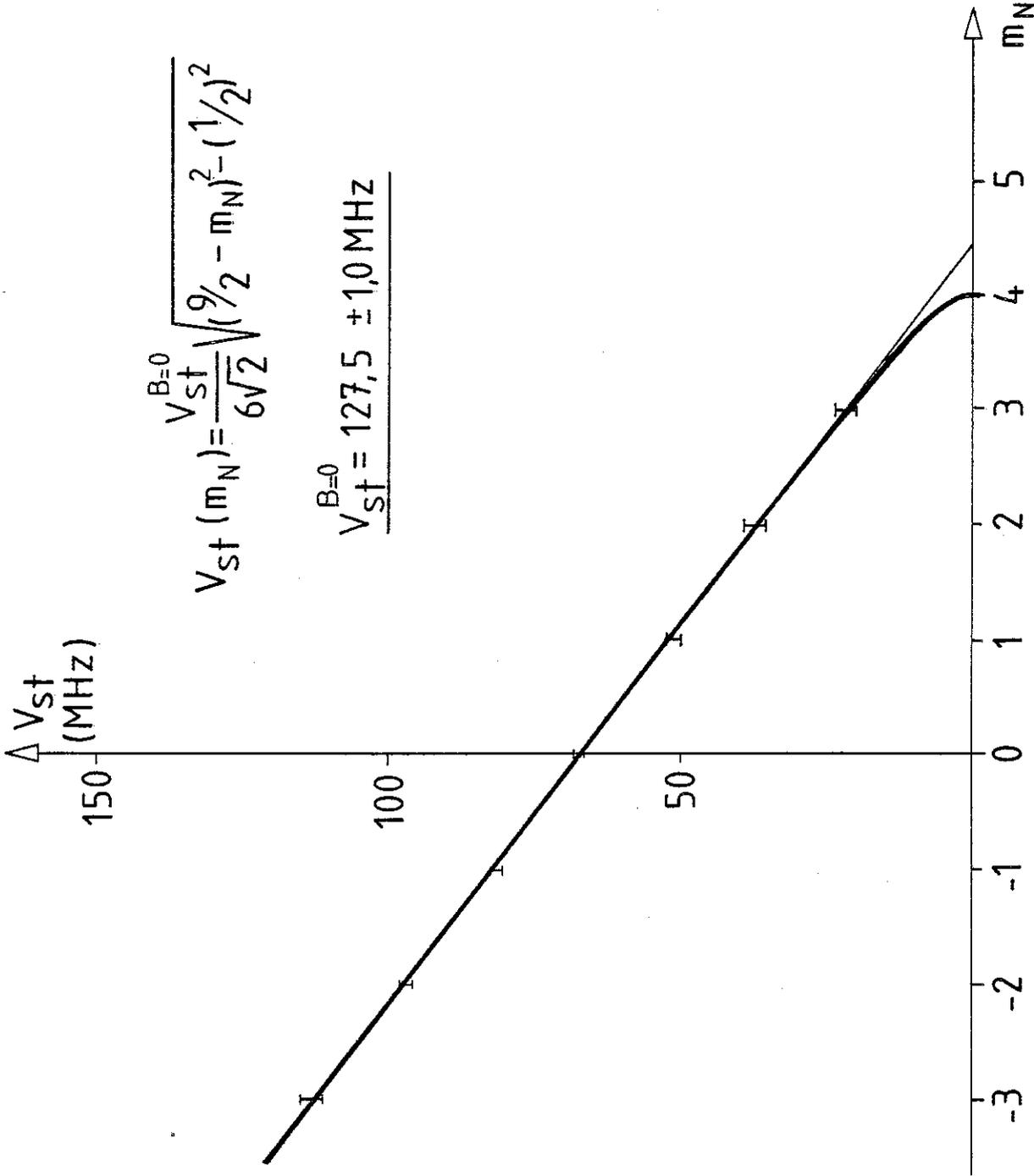
Nous avons extirpé de ces tableaux trois exemples (pour trois valeurs de  $\Delta N$  différentes) permettant de comparer la courbe théorique de variation de  $V_{st}(m_N)$  une fois que l'on a déterminé  $V_{st}^{B=0}$  avec les points expérimentaux. Ces courbes sont dessinées sur les figures 30, 31 et 32. On y observe le bon accord des résultats expérimentaux et du modèle théorique qui ne fait pas intervenir la nature de l'hamiltonien de couplage.

V.3.5.2 - Loi de variation du terme de couplage  $V_{st}^{B=0}$  en fonction des nombres quantiques rotationnels : comparaison au modèle théorique de couplage par un hamiltonien spin-orbite vibronique :

Nous arrivons là au coeur de notre étude puisque nous avons déterminé les termes de couplage en champ nul  $V_{st}^{B=0}$  de 4 diagrammes différents mais dont 2 concernent à priori le couplage des mêmes états vibroniques singulet et triplet (tableaux VII et IX). Pour montrer que l'origine des couplages entre états singulet et triplet réside dans l'efficacité d'un hamiltonien spin orbite vibronique, nous allons tenter de montrer que les termes  $V_{st}^{B=0}$  suivent en fonction des nombres quantiques rotationnels les lois établies théoriquement dans le paragraphe I.4.2. Ainsi, d'après l'équation (139) :

$$V_{st}^{B=0}(N,K,\Delta N,\Delta K) = \mathcal{U}(N,K,\Delta N,\Delta K) V_{st}^{ev}(\Delta K)$$

Pour un même diagramme, K et  $\Delta K$  sont des constantes et la valeur du terme  $V_{st}^{ev}(\Delta K)$  doit pouvoir être déduite.

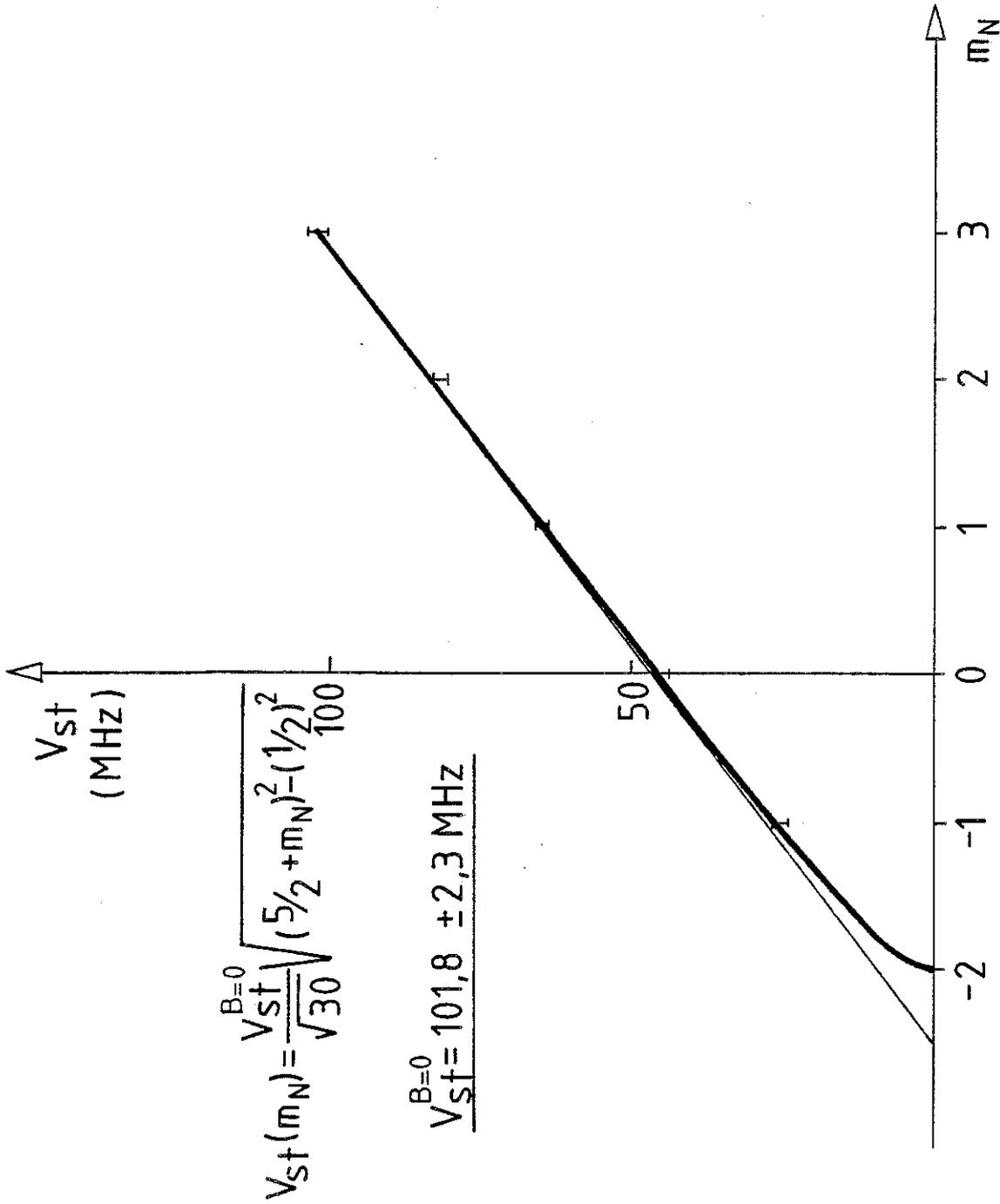


$$V_{st}^{B=0}(m_N) = \frac{V_{st}^{B=0}}{6\sqrt{2}} \sqrt{9/2 - m_N^2 - (1/2)^2}$$

$$V_{st}^{B=0} = 127,5 \pm 1,0 \text{ MHz}$$

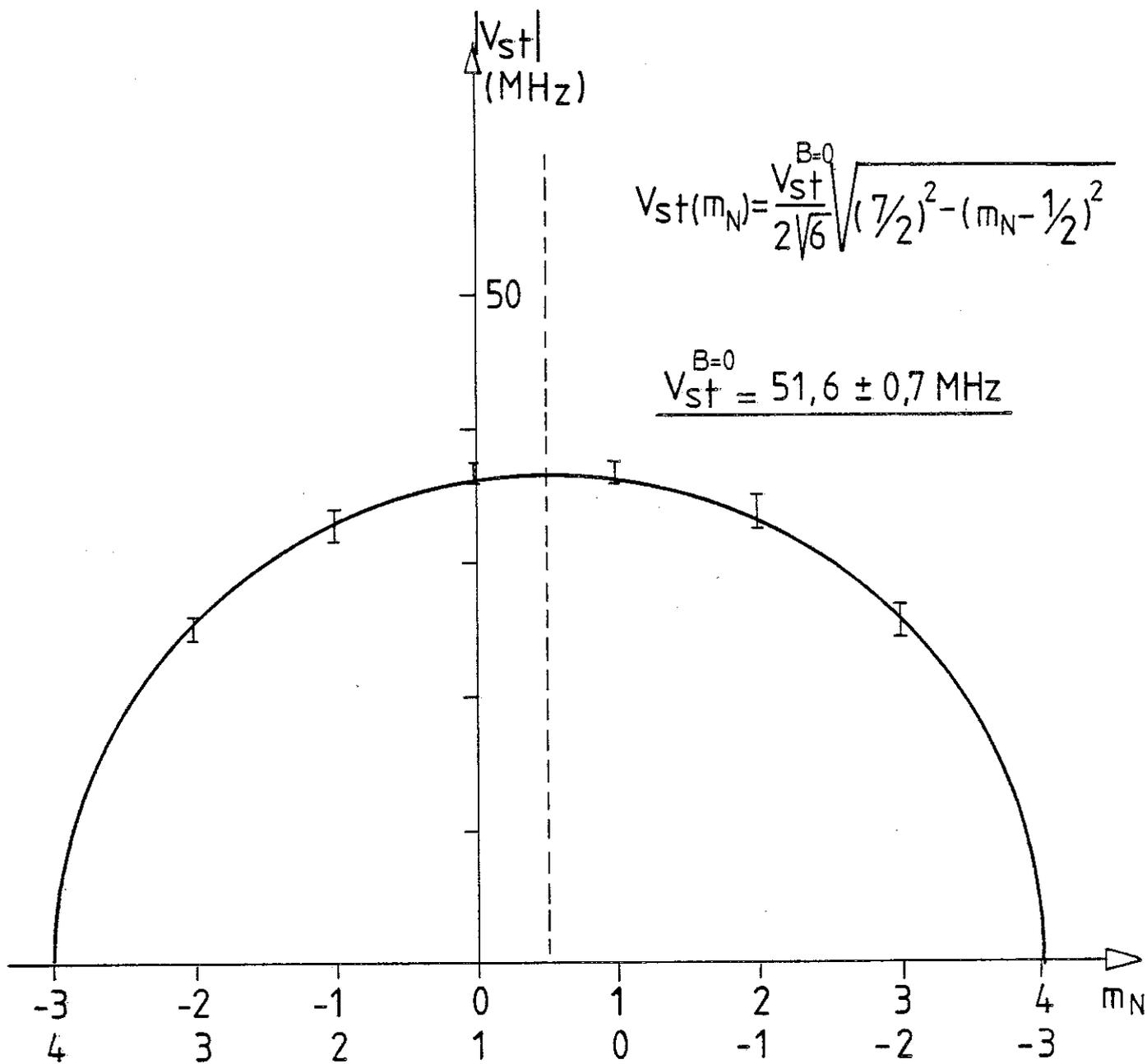
$0^\circ$     $N=3$     $K=0$     $I=1$   
 $\Delta N=1$     $\Delta K=0$     $m_S=+1$

Figure 30



$0^\circ$      $N=3$      $K=1$      $I=0$   
 $\Delta N=1$      $\Delta K=0$      $m_S=+1$

Figure 31



$0^\circ$      $N = 3$          $K = 1$          $I = 0$   
 $\Delta N = 0$      $\Delta K = 0$          $m_S = +1$

Figure 32

Pour chacun des diagrammes, les résultats expérimentaux de  $V_{st}^{B=0}$  extraits des tableaux VI, VII, VIII et IX sont reportés sur les quatre familles de courbes des figures respectives 33, 34, 35 et 36. Les courbes tracées en traits pleins sont déduites de la valeur du paramètre  $V_{st}^{ev}$  permettant d'ajuster au mieux les valeurs de  $V_{st}^{B=0}(N,K,\Delta N,\Delta K)$  avec les lois théoriques du tableau I (minimisation de l'écart quadratique moyen). On obtient alors :

pour le mode vibrationnel  $\nu_8 - K = 0$   $\underline{V_{st}^{ev}(\Delta K=0) = 73,2 \pm 0,9 \text{ MHz}}$

le mode vibrationnel  $\nu_0 - K = 0$   $\underline{V_{st}^{ev}(\Delta K=0) = 171,4 \pm 2,4 \text{ MHz}}$

-  $K = 1$   $\underline{V_{st}^{ev}(\Delta K=0) = 169,4 \pm 3,0 \text{ MHz}}$

-  $K = 0$   $\underline{V_{st}^{ev}(\Delta K=1) = 513,9 \pm 6,4 \text{ MHz}}$

Ces résultats paraissent très satisfaisants puisque les valeurs expérimentales se placent bien sur les courbes théoriques obtenues par minimisation de l'écart quadratique. De plus, la précision des résultats reste toujours inférieure à 2% et pour le mode vibrationnel  $\nu_0$  on obtient bien le résultat escompté, à savoir l'égalité des termes  $V_{st}^{ev}$  pour deux valeurs de K (0 et 1).

Ce résultat concernant la nature de l'hamiltonien de couplage inter-systèmes dans la molécule de glyoxal diffère de celui publié par Brand et Stevens concernant la molécule de formaldéhyde [5]. Leurs résultats portant sur des valeurs élevées de N (10 à 20) leur avaient permis d'établir une préférence pour un mécanisme de couplage singulet triplet du type spin orbite spin rotation. Rappelons cependant que leurs résultats expérimentaux sont basés sur l'observation (sur deux modes vibrationnels) de déplacements de raies de fluorescence induits par une perturbation due à la présence d'un état triplet proche.

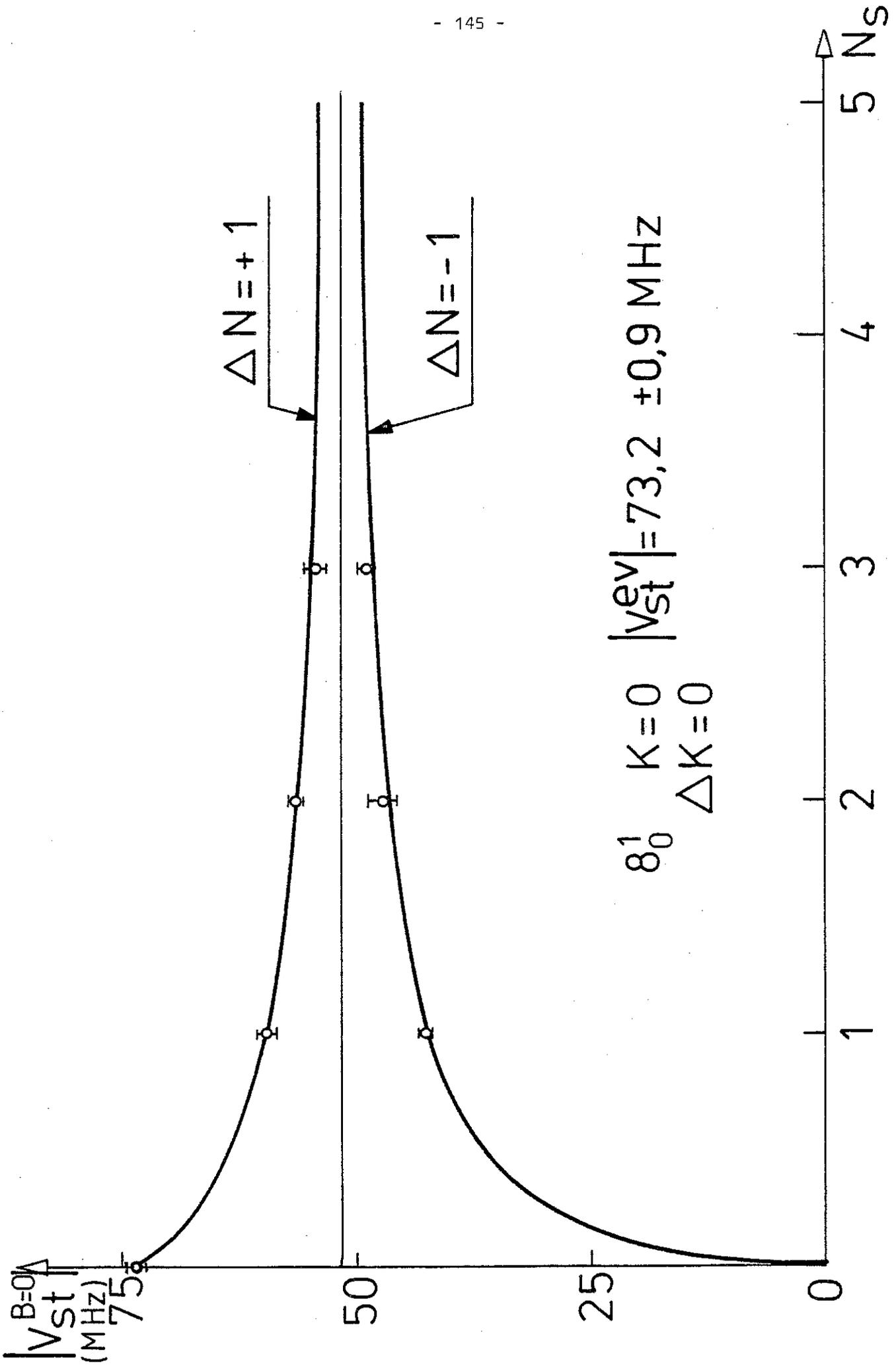


Figure 33

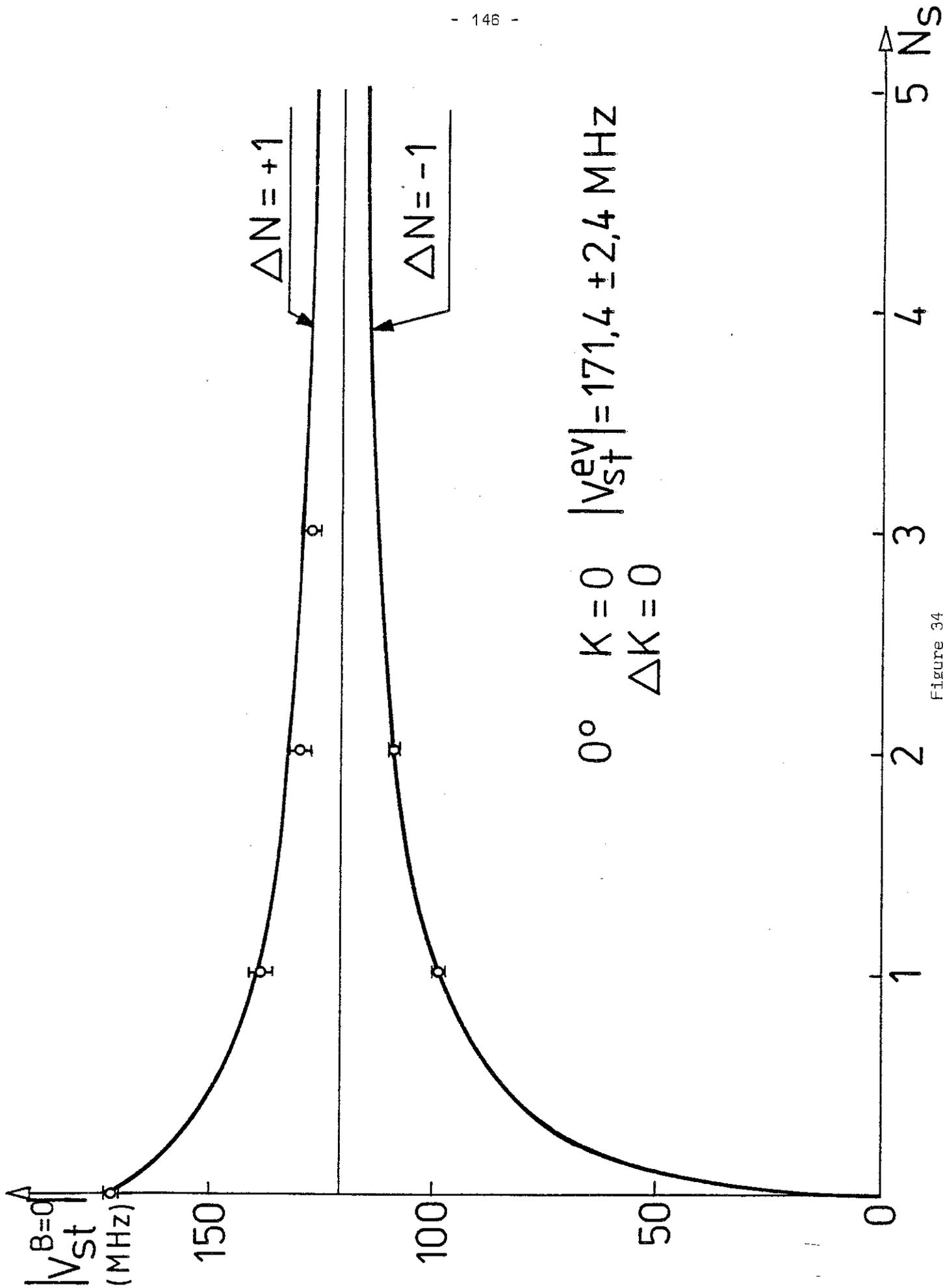


Figure 34

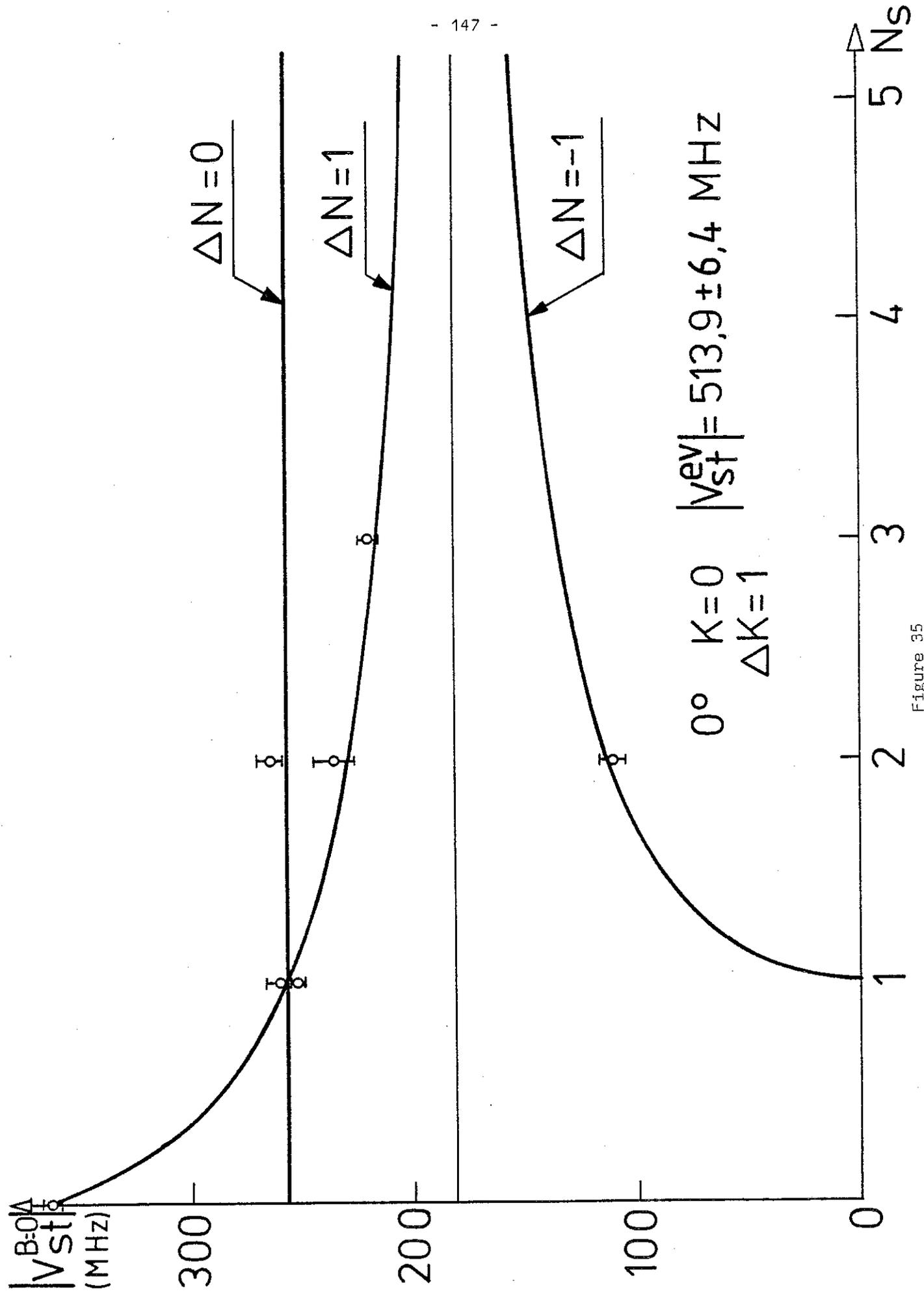


Figure 35

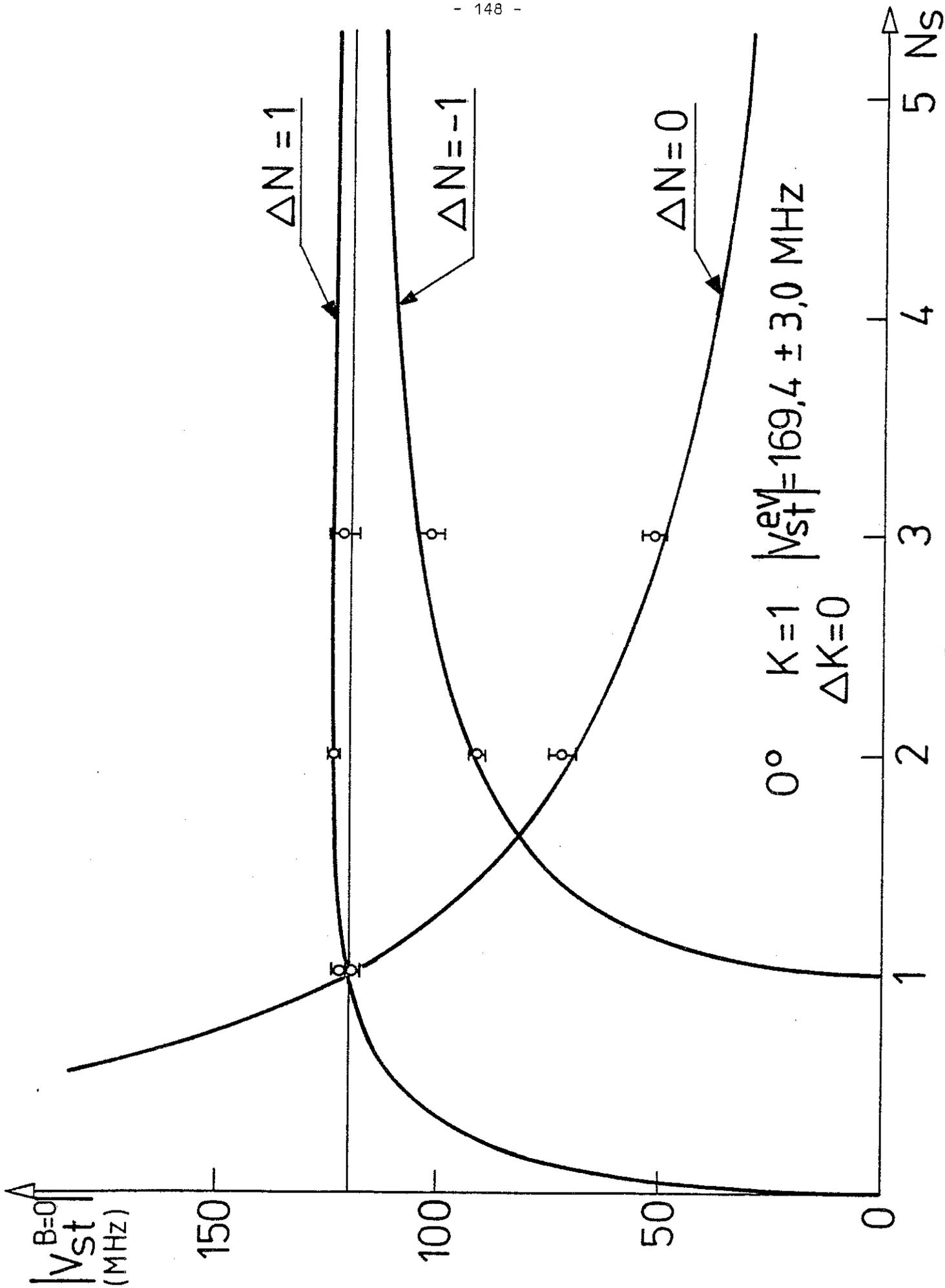


Figure 36

V.3.6 - Paramètres déduits de la position des anticroisements :

Les paramètres que nous allons déduire de l'étude de la position en énergie des anticroisements se présentent plutôt comme un produit annexe de notre étude des termes de couplage singulet triplet dont le but était de déterminer la nature de l'hamiltonien de couplage. Ces paramètres sont uniquement liés à la structure des états triplets et sont indépendants du type de couplage.

V.3.6.1 - Paramètres de structure fine :  $k_0, C_1, C_2$  :

Nous avons vu dans le chapitre IV comment variait la position des anticroisements dans le champ magnétique B avec les nombres quantiques rotationnels singulet et triplet sans tenir compte du découplage de la structure fine des niveaux : équation (175). Par contre, dans le chapitre I, nous avons vu qu'elle était la disposition en énergie des sous niveaux rotationnels triplets sans expliciter l'énergie rotationnelle : équation (74). Il nous faut donc maintenant rassembler ces deux résultats pour pouvoir extraire complètement l'information contenue dans la position en énergie  $B_0(m_N)$  de chacun des sous niveaux qui figurent dans les tableaux VI, VII, VIII et IX.

D'après la relation (72), l'énergie d'un état singulet ( $S = 0, m_S = 0$ ) est indépendante de  $m_N$ , et d'après la relation (170) :

$$E_s = E_{ev}^s + E_R^s \quad (211)$$

Par contre, pour un état triplet, d'après les relations (74) et (169) :

$$E_t(m_{Ns}) = E_{ev}^t + E_R^t + g_S \mu_B m_S B + K'_0 + K_1 m_{Ns} m_S + K_2 m_{Ns}^2 \quad (212)$$

avec

$$K'_0 = K_0 - C_0 N_t (N_t + 1) S_t (S_t + 1) \quad (213)$$

La relation (213) provient du fait que, dans l'équation (66), le terme  $C_0 \vec{N}^2 \vec{S}^2$  regroupe tous les opérateurs, invariants par rotation dans chacun des sousespaces  $|N m_N\rangle$  et  $|S m_S\rangle$  tels que l'énergie vibronique et l'énergie de rotation que l'on a introduit explicitement dans l'équation (212).

Le centre des anticroisements est donné par l'égalité entre  $E_s$  et  $E_t$  : relation (171), d'où :

$$g_S \mu_B m_S B_0(m_N) = E_{ev}^s - E_{ev}^t + E_R^s - E_R^t - \kappa'_0 - \kappa_1 m_N m_S - \kappa_2 m_N^2 \quad (214)$$

En l'absence de structure fine, c'est-à-dire lorsque  $\kappa'_0 = \kappa_1 = \kappa_2 = 0$  on retrouve la formule (175) et toute la discussion concernant l'énergie rotationnelle d'une toupie légèrement asymétrique. On réécrit donc (214) :

$$g_S \mu_B m_S B_0(m_N) = g_S \mu_B m_S B_0(N,K) - \kappa'_0 - \kappa_1 m_N m_S - \kappa_2 m_N^2 \quad (215)$$

où  $B_0(N,K)$  est défini par les équations (175) et (176).

On pose :

$$k_0 = g_S \mu_B m_S B_0(N,K) - \kappa'_0 \quad (216a)$$

$$k_1 = -\kappa_1 \quad (216b)$$

$$k_2 = -\kappa_2 \quad (216c)$$

Ainsi, on obtient :

$$g_S \mu_B m_S B_0(m_N) = k_0 + k_1 m_S m_N + k_2 m_N^2 \quad (217)$$

Les valeurs de  $B_0(m_N)$  sont déterminées expérimentalement (voir tableaux VI, VII, VIII et IX). A partir de celles-ci, pour une même valeur de  $N$ ,  $\Delta N$ ,  $K$  et  $\Delta K$ , on en tire par une méthode de fit, chaque fois que cela est possible, les valeurs de  $k_0$ ,  $k_1$  et  $k_2$  qui figurent dans ces mêmes tableaux dans la colonne "paramètres". Lorsque les valeurs de  $k_0$ ,  $k_1$  et  $k_2$  n'y figurent pas, c'est que le fit n'a pas été possible, soit que nous disposions d'un nombre de valeurs de  $B_0(m_N)$  inférieur à 3, soit que les valeurs de  $B_0(m_N)$  ne permettent pas un fit correct.

Remarque : Pour les transitions  $\Delta N = 0$  figurant dans les tableaux VIII et IX,  $k_1$  et  $k_0$  peuvent prendre deux valeurs différentes, cela provient de la double assignation possible des sous niveaux  $m_N$  : voir remarque de la fin du paragraphe V.3.3.

Des valeurs de  $k_1$  et  $k_2$ , on déduit ensuite les valeurs des paramètres  $C_1$  et  $C_2$  : coefficients des produits tensoriels d'ordre 1 et 2 : équation (65) ; pour cela, on s'aide des relations (76), (77) et (216). Ces valeurs sont reportées dans les tableaux X, XI, XII et XIII

$$C'_2 = -\frac{k_2}{3} \quad (218)$$

$$C_1 = -2k_2 - k_1 \quad (219)$$

Pour des raisons identiques à celles évoquées dans la précédente remarque, la valeur de  $C_1$  dans les tableaux XII et XIII peut prendre deux valeurs. Le choix entre ces deux valeurs devrait d'ailleurs pouvoir être effectué si les valeurs de  $C_1$  étaient bien identiques pour les différentes valeurs de  $\Delta N$  (pour une même valeur de  $N_t$ ), ce qui n'est, hélas, pas le cas.

La détermination de  $C_1$  et  $C'_2$  permet ensuite celle de  $\kappa'_0$ , d'après la relation (75) :

$$\kappa'_0 = -C_1 + C'_2 |3 - N_t(N_t + 1)| \quad (220)$$

Puis, connaissant la valeur de  $k_0$ , on en déduit celle de  $B_0(N,K)$  d'après la relation (216a) :

$$g_S \mu_B m_S B_0(N,K) = \kappa'_0 + k_0 \quad (221)$$

La détermination à peu près complète des valeurs de  $C_1$ ,  $C'_2$  et  $B_0(N,K)$  n'a, en fait, été possible que pour le mode vibrationnel  $\nu_8$ , ces résultats figurant dans le tableau X.

MODE VIBRATIONNEL  $\nu_8$   $K_s = 0$   $K_t = 0$   $m_s = -1$

$N_s$	$N_t$	$I$	$V_{st}^{B=0}$ (MHz) <sup>1)</sup>	$a_{FC}$ (MHz) <sup>2)</sup>	$-k_0$ (GHz) (cm <sup>-1</sup> ) <sup>3)</sup>	$C_1$ $\frac{a-a_0}{a_0}$ (MHz) <sup>4)</sup>	$C'_2$ (MHz) <sup>4)</sup>	$\alpha$ (MHz) <sup>5)</sup>	$\frac{C_2}{6}$ (MHz) <sup>6)</sup>	$-B_0(N,K)$ (MHz) (cm <sup>-1</sup> ) <sup>7)</sup>
0	1	1	72,9 (1,0)	83(2)	70,760 (13) 2,3575(4)				-103,2(7,4)	70 848,5 (14,0) 2,36043 (47)
1	2	0	59,0 (0,8)		80,012 (12) 8) 2,6657 (4)				-24,6(1,8)	79 924 (12) 8) 2,66279 (49)
	0	0	42,8(0,5)		8) 52,385 (50) 1,8684 (18)				-172 (12)	52 916 (14) 1,76298 (47)
2	3	1	56,5 (0,8)	84(2)	89,079(12) 2,9678(4)	-17,9(5,0)	-10,1(2,1)	-452(94)	-11,5(0,8)	88 961(13) 2,96387(43)
	1	1	47,3(1,1)	83(2)	43,925(12) 1,4634(4)	-13,9(4,0)	-107,7(8,0)	-539(40)	-103,2(7,4)	44 013,5(13,0) 1,466 38(43)
3	4	0	54,7 (1,3)		98,297(12) 3,2749(4)	-18,2(5,0)	-6,9(1,3)	-534(97)	-6,7(0,5)	98 168,5(13,0) 3,27064(43)
	2	0	49,0(1,1)		35,288(12) 1,1757(4)	-8,8(4,0)	-25,7(4,0)	-540(84)	-24,6(1,8)	35 199,5(13,0) 1,172 73(43)

1) Valeurs de  $V_{st}^{B=0}$  extraites du tableau VI : obtenues par fit de l'équation (195)

2) Terme de contact de Fermi (constante de l'hamiltonien hyperfin)

3) Valeurs de  $k_0$  extraites du tableau VI : obtenues par fit de l'équation (217)

4)  $C_1$  et  $C'_2$  sont les coefficients respectifs des tenseurs produits :  $\vec{N}_t \vec{S}_t$  et  $N_t N_t T^2$  ,  $S_t S_t T^2$  (hamiltonien effectif) équation (63). Ils sont tirés des valeurs de  $k_1$  et  $k_2$  du tableau VI et des équations (218) et (219).

D'après les formules (96) et (97) lorsque  $K_s = K_t = 0$  :  $C_1 = a - a_0$   $C'_2(N_t) = \frac{-\alpha}{(2N_t-1)(2N_t+3)}$  ( $a - a_0 = -14,7 (3,8)$  MHz)

5) Valeur de  $\alpha$  : paramètres de l'hamiltonien de Van Vleck déduit de  $C'_2$  et des valeurs de  $N_t$   
La valeur moyenne donne :  $\alpha = 516 \pm 37$  MHz ( $0,0172 \pm 12$  cm<sup>-1</sup>)

6) Valeur de  $\frac{C_2}{6}$  recalculée à partir de  $\alpha = 516 \pm 37$  MHz

7)  $B_0(N,K) = k_0 - C_1 + C_2 [3 - N_t(N_t + 1)]$  : d'après les formules (220) et (221)

8) Les valeurs de  $k_0$  et  $B_0(N,K)$  ont été déterminées à partir des valeurs expérimentales de  $B_0$  du tableau VI et des coefficients  $C_1$  et  $C_2$  calculés à partir de la valeur de  $\alpha$

TABLEAU X

MODE VIBRATIONNEL :  $\nu_0$   $K_s = 0$   $K_t = 0$   $m_s = 1$

$N_s$	$N_t$	I	$V_{st}^{B=0}$ (MHz) 1)	$a_{FC}$ (MHz) 2)	$k_0$ (GHz) (cm <sup>-1</sup> ) 3)	$C_1$ (MHz) 4)	$C_2'$ (MHz) 4)
0	1	0	171,0(1,0)		164,217(12) 5,4711(4)		
1	2	1	138,6(2,4)	83(2)	155,050(12) 5,1657 (4)	72 (8)	-22,9(3,5)
	0	1	99,0(0,6)	85(4)			
2	3	0	130,2(1,9)		145,745(16) 4,8557 (5)		
	1	0	108,8(1,0)		191,145(16) 6,3683(5)	-31 (6)	-162 (19)
3	4	1	127,5(1,0)	83(3)	136,704 (14) 4,5545 (5)	47,2(7,0)	-13,5(3,0)

1) Valeurs de  $V_{st}^{B=0}$  extraites du tableau VII, obtenues par fit de l'équation (195)

2) Terme de contact de Fermi (constante de l'hamiltonien hyperfin)

3) Valeurs de  $k_0$  extraites du tableau VII, obtenues par fit de l'équation (217)

4)  $C_1$  et  $C_2'$  sont les coefficients respectifs des tenseurs produits  $\vec{N}_t \vec{S}_t$  et  $N_t N_t T^2 \cdot S_t S_t T^2$  (hamiltonien effectif) équation (63). Ils sont tirés des valeurs de  $k_1$  et  $k_2$  du tableau VII et des équations (218) et (219) lorsque cela a été possible.

D'après les formules (96) et (97)  $C_1$  et  $C_2$  ne dépendent que de  $N_t$ .

TABEAU XI

MODE VIBRATIONNEL :  $\nu_0$   $K_s = 0$   $K_t = 1$   $m_s = 1$

$N_s$	$N_t$	I	$V_{st}^{B=0}$ (MHz) 1)	$a_{FC}$ (MHz) 2)	$k_0$ (GHz) (cm <sup>-1</sup> ) 3)	$C_1$ (MHz) 4)	$C_2'$ (MHz) 4)
0	1	0	362,6(1,0)		147,312(13) 4,9079(4)		
1	2	1	259,4(8,5)	83(3)	138,390(12) 4,6107(4)	-202(11)	-4,2(1,5)
	1	1	252,7(4,2)	81(3)	* 156,995(15) 5,2305(5) ou 156,843(15) 5,2255(5)		
2	3	0	237,4(8,3)		128,960(15) 4,2965(5)		
	2	0	265,5(7,0)		157,233(13) 5,2385(43)	* -217(12) ou -205(10)	-70,5(4,8)
	1	0	111,6(2,3)				
3	4	1	220,0(1,1)	80(2)	119,348(13) 3,9763(4)	-113,8(5,5)	8,4(3,1)

1) Valeurs de  $V_{st}^{B=0}$  extraites du tableau VIII, obtenues par fit de l'équation (195)

2) Terme de contact de Fermi (constante de l'hamiltonien hyperfin)

3) Valeurs de  $k_0$  extraites du tableau VIII, obtenues par fit de l'équation (217)

4)  $C_1$  et  $C_2'$  sont les coefficients respectifs des tenseurs produits  $\vec{N}_t \vec{S}_t$  et

$N_t N_t \tau^2, S_t S_t \tau^2$  (hamiltonien effectif) équation (63). Ils sont tirés des valeurs de  $k_1$  et  $k_2$  du tableau VIII et des équations (218) et (219) lorsque cela a été possible. D'après les formules (96) et (97)  $C_1$  et  $C_2$  ne dépendent que de  $N_t$ .

\* Antic croisements  $\Delta N=0$  pour lesquels il n'a pas été possible d'assigner la valeur de  $m_N$  à chacun des antic croisements de structure fine (2 valeurs possibles). Les 2 valeurs de  $C_1$  proviennent des 2 valeurs de  $k_1$  du tableau VIII.

TABLEAU XII

MODE VIBRATIONNEL :  $\nu_0$   $K_s = 1$   $K_t = 1$   $m_s = 1$

$N_s$	$N_t$	I	$V_{st}^{B=0}$ (MHz) 1)	$a_{FC}$ (MHz) 2)	$k_0$ (GHz) (cm <sup>-1</sup> ) 3)	$C_1$ (MHz) 4)	$C_2'$ (MHz) 4)
1	2	1	118,9(0,8)				
	1	0	121,8(0,8)		173,052(16) 5,7655(5)		
2	3	1	123,3(0,5)	82(4)	144,915(14) 4,8281(5)		
	2	1	72,3(1,4)	85(3)	173,402(12) 5,7772(4)	*-56,6(6,0) ou -76,0(8,0)	-22,1(4,0)
	1	1	91,1(1,6)	83(2)			
3	4	0	121,2(3,1)		135,540(13) 4,5157(4)		
	3	0	51,6(0,7)		174,213(13) 5,8042(4)	*-57,7(7,0) ou -68,1(7,0)	-31(5)
	2	0	101,8(2,3)		199,758(16) 6,6552(5)		

1) Valeurs de  $V_{st}^{B=0}$  extraites du tableau IX, obtenues par fit de l'équation (195)

2) Terme de contact de Fermi (constante de l'hamiltonien hyperfin)

3) Valeurs de  $k_0$  extraites du tableau IX, obtenues par fit de l'équation (217)

4)  $C_1$  et  $C_2'$  sont les coefficients respectifs des tenseurs produits  $\vec{N}_t \vec{S}_t$  et

$N_t N_t T^2, S_t S_t T^2$  (hamiltonien effectif) équation (63). Ils sont tirés des valeurs

de  $k_1$  et  $k_2$  du tableau IX et des équations (218) et (219) lorsque cela a été possible. D'après les formules (96) et (97)  $C_1$  et  $C_2$  ne dépendent que de  $N_t$ .

\* Anticroisements  $\Delta N=0$  pour lesquels il n'a pas été possible d'assigner la valeur de  $m_N$  à chacun des anticroisements de structure fine (2 valeurs possibles). Les 2 valeurs de  $C_1$  proviennent des 2 valeurs de  $k_1$  du tableau IX.

TABLEAU XIII

V.3.6.2 - Paramètres de Van Vleck et constantes rotationnelles :

Les coefficients  $C_1$  et  $C'_2$  ne sont fonction que des nombres quantiques triplets ; ils peuvent être exprimés en fonction des paramètres dits "paramètres de Van Vleck" :  $a$ ,  $a_0$ ,  $\alpha$  : voir equations (96) et (97). Pour  $K = 0$ , on en déduit :

$$C_1 = a - a_0 \quad (222)$$

$$C'_2 = \frac{\alpha}{(2N_t - 1)(2N_t + 3)} \quad (223)$$

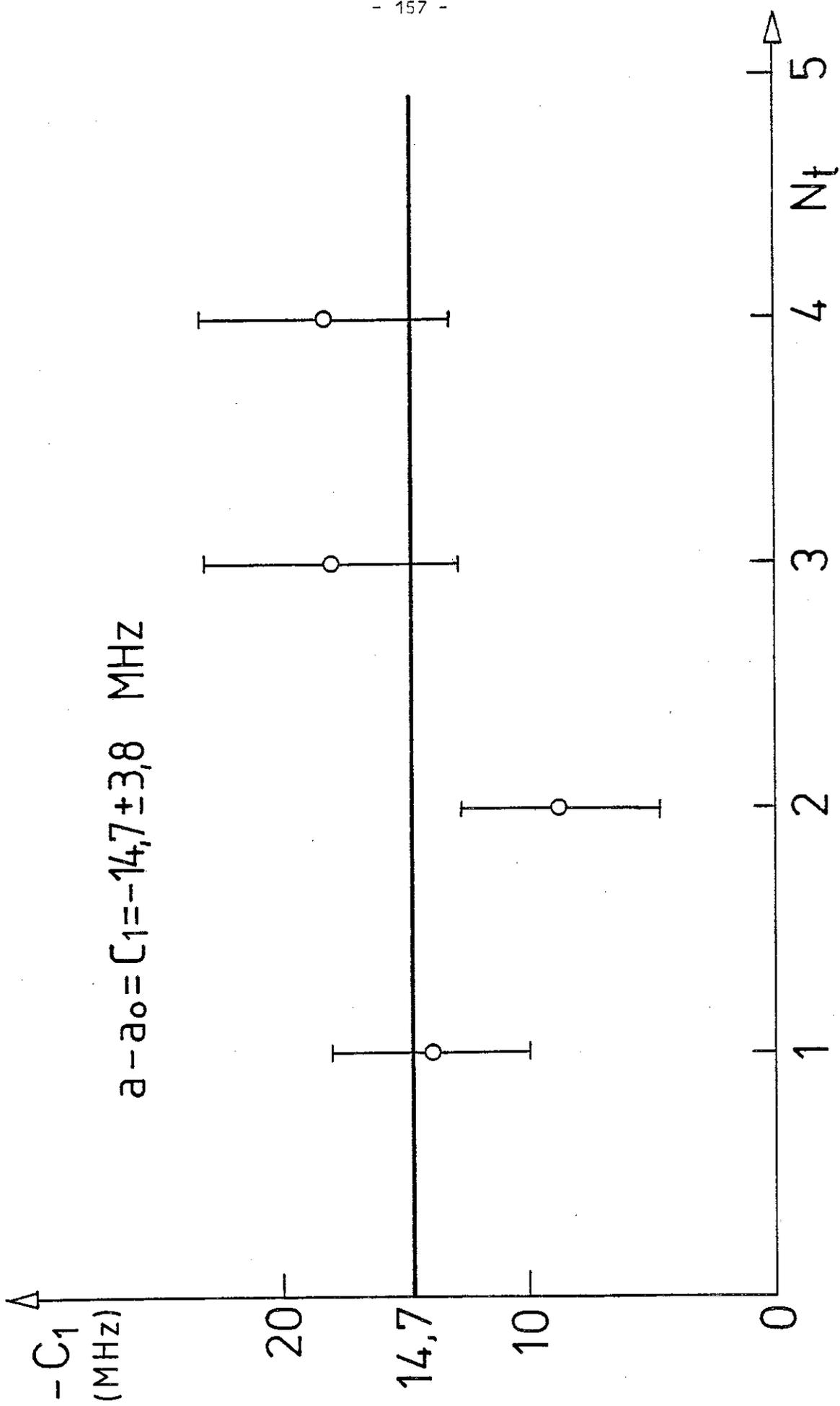
Pour le mode vibrationnel  $\nu_8$ , les valeurs de  $C_1$  et  $C'_2$  permettent de déduire :

$$a - a_0 = -14,7 \pm 3,8 \text{ MHz}$$

$$\alpha = -516 \pm 37 \text{ MHz}$$

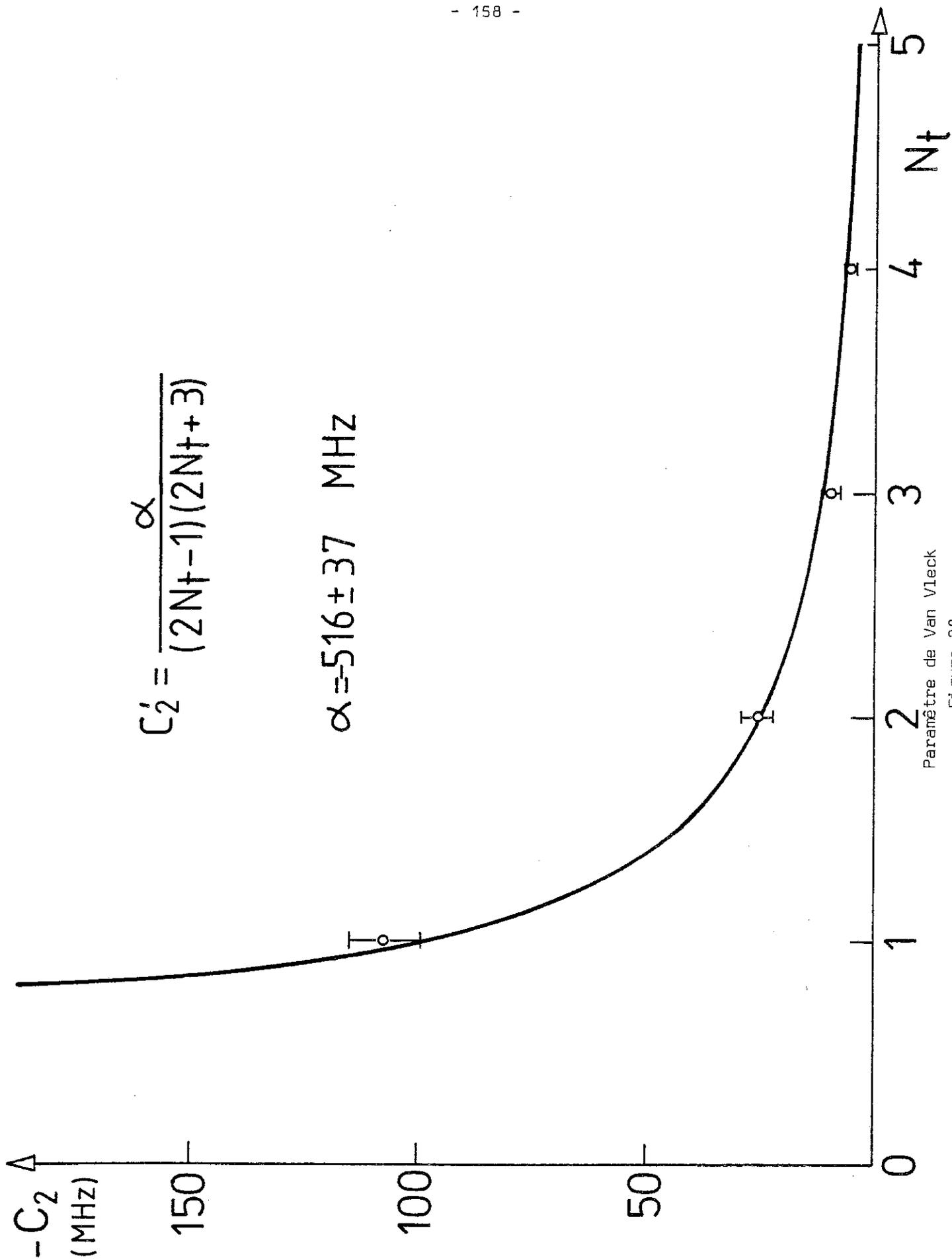
Les courbes  $C_1(N_t)$  et  $C_2(N_t)$  sont tracées sur les figures 37 et 38 (valeurs tirées du tableau X). Il est clair que le nombre restreint de valeurs de  $N_t(4)$  ne permet pas une confiance absolue quant aux résultats (incertitude de 26% sur la valeur de  $a - a_0$  et de 7% sur celle de  $\alpha$ ). Pour accroître la précision des résultats, il aurait fallu posséder, notamment, les valeurs de  $C_1$  et  $C'_2$  pour une autre valeur de  $K_t$ . Les résultats sont cependant significatifs et ils permettent d'associer des valeurs aux paramètres spin rotation et spin-spin dipolaire [10-11], ce qui n'avait jamais été fait auparavant.

Dans le tableau X, nous avons reporté les valeurs de  $C_1 = a - a_0$  et de  $C'_2$ , ainsi que celle de  $\alpha$  calculée à l'aide de la relation (223) et des valeurs de  $C'_2$ , puis, dans l'avant dernière colonne figurent les valeurs de  $\frac{C_2}{B}$  recalculées à partir de  $\alpha = -516 (37) \text{ MHz}$  et qui doivent être comparées à celle de  $C'_2$ .



Paramètre de Van Vleck

Figure 37



Paramètre de Van Vleck

Figure 38

Les derniers résultats à tirer de cette étude concernant l'emplacement des anticroisements sont ceux ayant trait aux constantes rotationnelles. Nous avons vu comment on pouvait déterminer ces constantes dans le paragraphe V.2 à partir de grands balayages en champ (0 - 8 Tesla), mais l'on peut, à nouveau, déterminer ces constantes avec une plus ample précision puisque les centres des anticroisements du mode vibrationnel  $\nu_0$  ont été déterminés par une mesure de champ en RMN (beaucoup plus précise) et on peut même s'affranchir de la structure fine pour les niveaux couplés au mode vibrationnel  $\nu_8$  puisque les coefficients  $C_1$  et  $C_2$  sont connus (voir dernière colonne du tableau X) et que l'on a pu en tirer les nouvelles valeurs de  $B_0(N,K)$  avec une assez grande précision : voir la fin du paragraphe précédent.

Ces résultats figurent dans le tableau XIV où ils sont encadrés, ce qui permet de les comparer à ceux issus des tableaux III et V (non encadrés). On rappelle que pour le mode vibrationnel  $\nu_0$  d'après la référence [44] :  $\bar{B}_s = 0,14931(4) \text{ cm}^{-1}$  obtenue par le fit d'un très grand nombre de valeurs de niveaux rotationnels de valeurs de N assez élevées. Notre détermination (indirecte) de  $\bar{B}_s$  reste 20 fois moins précise, sauf pour le mode vibrationnel  $\nu_8$ , non publié par Ramsay, pour lequel notre détermination n'est que dix fois moins précise :  $\bar{B}_s = 0,1494 \pm 0,0004 \text{ cm}^{-1}$ . On note dans nos résultats un accroissement de la précision de la valeur de  $\bar{B}_s$  d'un facteur de l'ordre de 2 grâce à la mesure du centre des anticroisements par une méthode de R.M.N. et encore d'un facteur 2 lorsque l'on tient compte de la structure fine. Par contre, pour la constante  $\bar{B}_t$ , le gain de précision est d'environ un facteur 3 par mesure du champ par R.M.N. et encore d'un facteur 3 en tenant compte de la structure fine.

Au vu des nouvelles valeurs de  $\mathcal{C}(K,\Delta K)$  figurant dans le tableau V, on peut aussi calculer de la même manière dont cela a déjà été fait dans le tableau IV, les valeurs de la constante  $A_t$  et de l'écart singulet triplet  $E_{ev}^s - E_{ev}^t$  pour le vibrationnel  $\nu_0$

$$A_t = 1,961 \pm 0,006 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_{ev}^s - E_{ev}^t = 5,7728 \pm 0,0020 \text{ cm}^{-1}$$

De même, pour le mode vibrationnel  $\nu_8$  :

$$E_{ev}^s - E_{ev}^t = -2,0619 \pm 0,0004 \text{ cm}^{-1}.$$

Excited vibrational modes	Rotational quantum numbers		$1\Gamma_{ev}$ 1) singlet vibronic symmetry	$n_s$	$\bar{B}_t$ 2) (cm <sup>-1</sup> )	$l_t$ 2) (cm <sup>-1</sup> )	$\epsilon_t$	$l_s$ 2) (cm <sup>-1</sup> )	$\epsilon_s$	$\mathcal{C}(K, \Delta K)$ 3) (cm <sup>-1</sup> )	$3\Gamma_{ev}$ 1) triplet vibronic symmetry	$3\Gamma_v$ 1) triplet vibrational symmetry	$\bar{B}_s$ 4) (cm <sup>-1</sup> )	Assignments	$\nu_{st}^{ev}$ (MHz)
	$K_s$	$K_t$													
$\nu_0$	0	0	$1A_u$	1	0,1505(12)	0	0	0	0	5,771(3)	$3B_u$	bg	0,1505(16)	a sur la	
			$1A_u$	1	0,1502(4)	0	0	0	0	5,7707(10)	$3B_u$	bg	0,1496(7)	fig.18	171,4(2,4)
	0	1	$1A_u$	1	0,1507(13)	-0,0031(12)	+	0	0	5,241(3)	$3A_u$	ag	0,1507(16)	b sur la	
			$1A_u$	1	0,1503(4)	-0,0034(12)	+	0	0	5,2303(22)	$3A_u$	ag	0,1500(9)	fig.18	513,9(6,4)
	1	1	$1A_u$	1	0,1505(12)	-0,0032(12)	+			5,784(11)	$3B_u$	bg	0,1500(20)	a sur la	
			$1A_u$	1	0,1501(4)	-0,0035(4)	+	$^+ 0,0024(9)$	-	5,7791(10)	$3B_u$	bg	0,1498(9)	fig.19	169,4(3,0)
$\nu_8$	0	0	$1B_u$	-1	0,1500(8)	0	0	0	0	-2,062(3)	$3A_u$	ag	0,1500(12)	a sur la	
			$1B_u$	-1	0,1498(4)	0	0	0	0	-2,0632(16)	$3A_u$	ag	0,1493(7)	fig.22	
			$1B_u$	-1	$^* 0,14975(12)$	0	0	0	0	$^* -2,0619(4)$	$3A_u$	ag	$^* 0,14940(38)$		73,2(0,9)

1)  $\Gamma_{ev} = \Gamma_e \Gamma_v$  ( $1\Gamma_e = 3\Gamma_e = Au$ )

2)  $\bar{B}_t = \frac{B_t + C_t}{2}$

$1 = \epsilon \frac{b}{2} (A - \bar{B}) = \epsilon \frac{C - B}{2}$

$\epsilon = \pm 1$  pour  $K = 1$

$\epsilon = 0$  pour  $K \neq 1$

( $^+ 1_s = 0,00204(2)$  d'après la référence [44])

3)  $\mathcal{C}(K, \Delta K) = \epsilon_{ev}^s - \epsilon_{ev}^t - (A_t - \bar{B}_t)(\Delta K)^2 - 2 \Delta K(A_t - \bar{B}_t)K + [A_s - A_t - (\bar{B}_s - \bar{B}_t)] K^2$

Ces valeurs sont obtenues par fit de l'équation (191)

4)  $\bar{B}_s = \frac{B_s + C_s}{2}$

Ces valeurs sont déduites de la valeur de  $\Delta \bar{B}$  (équation (175)) et de celle de  $\bar{B}_t$ . Pour le mode vibrationnel  $\nu_0$  :  $\bar{B}_s = 0,14931(4) \text{ cm}^{-1}$  d'après la référence [44].

Les résultats, figurant dans ce tableau, qui ne sont pas encadrés sont extraits des tableaux III et V ; ceux qui sont encadrés ont été obtenus de mesures du champ magnétique par sonde à R.N.N. et ceux qui possèdent un astérisque ont été obtenus en tenant compte de la structure fine : équation (215).

Les nombres entre parenthèses indiquent l'incertitude sur le résultat. Ils sont égaux à 2,5 fois la déviation standard exprimés avec la même unité que les derniers chiffres de la valeur donnée.

TABLEAU XIV

#### V.4 - DUREE DE VIE DES ETATS ROTATIONNELS TRIPLETS

La durée de vie des états triplets est une chose assez mal connue et est généralement assimilée à celle des phénomènes de phosphorescence qui sont connus pour se recombiner dans des temps de l'ordre de la milliseconde : transitions interdites  $T_1 \rightarrow S_0$  (voir figure 1). Or, nous avons ici la possibilité d'évaluer la durée de vie d'états triplets couplés au niveau singulet excité puisque l'équation (152) donne la largeur à mi-hauteur des anticroisements ( $\delta$ ) exprimée en fonction du terme de couplage ( $V_{st}$ ) et des durées de vie des états singulet et triplet ( $\tau_s$  et  $\tau_t$ ), voir § II.1.3. L'expression de  $\tau_t$  en fonction des paramètres  $\tau_s$ ,  $V_{st}$  et  $\delta$  peut être obtenue à partir de l'équation (152) mais nécessite la résolution d'une équation du 3ème degré ; aussi, on peut préférer l'expression simplifiée tirée de la relation (154)

$$\tau_t = \frac{\tau_s}{\frac{1}{2} \left[ \frac{\delta g_S \mu_B}{2 V_{st}} \right]^2 - 1 - \frac{\delta g_S \mu_B}{2 V_{st}} \sqrt{\left[ \frac{\delta g_S \mu_B}{4 V_{st}} \right]^2 - 1}} \quad (224)$$

Pour se fixer les idées, nous prendrons comme seul exemple l'anticroisement de la figure 10 qui concerne le niveau rotationnel singulet  $K = 0$ ,  $N = 1$  du mode vibrationnel  $\nu_g$  couplé à un état vibronique triplet tel que  $K_t = 0$ ,  $N_t = 2$  ( $I = 0$ ). Nous avons choisi cet exemple car les deux sous-niveaux (sur trois : voir § V.3.2) de l'anticroisement que l'on observe sont très bien résolus et l'on peut effectuer une reconstitution (par fit) des deux lorentziennes (en fait, il y en a 5) qui nous intéressent pour en déterminer avec une bonne précision la largeur à mi-hauteur (voir figure 39). On obtient :

$$\delta(m_N = -1) = 1,806 \pm 0,019 \text{ mT}$$

$$\delta(m_N = +1) = 3,843 \pm 0,042 \text{ mT}$$

Or, d'après le tableau VI :

$$V_{st}(m_N = -1) = 18,3 \pm 0,3 \text{ MHz}$$

$$V_{st}(m_N = +1) = 46,2 \pm 0,5 \text{ MHz}$$

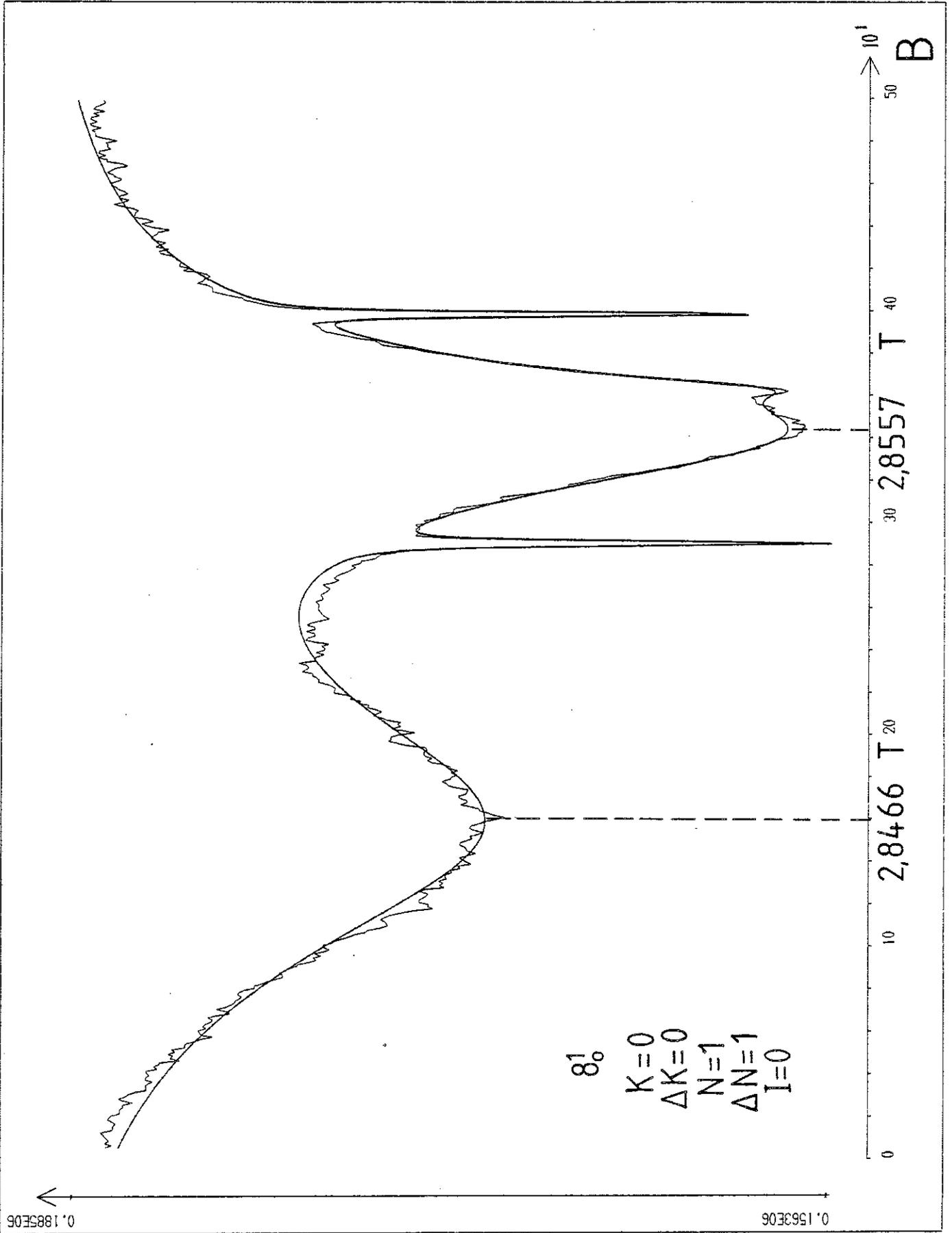


Figure 39

D'après la référence [46] pour le mode vibrationnel  $\nu_8$ , on a :

$$\tau_s = 0,87 \pm 0,03 \mu\text{s} \text{ (pour le mode vibrationnel } \nu_0 : \tau_s = 2,41 \pm 0,06 \mu\text{s)}$$

On en déduit :

$$\tau_t(m_N = -1) = 4,75 \pm 0,45 \mu\text{s}$$

$$\tau_t(m_N = +1) = 2,70 \pm 0,26 \mu\text{s}$$

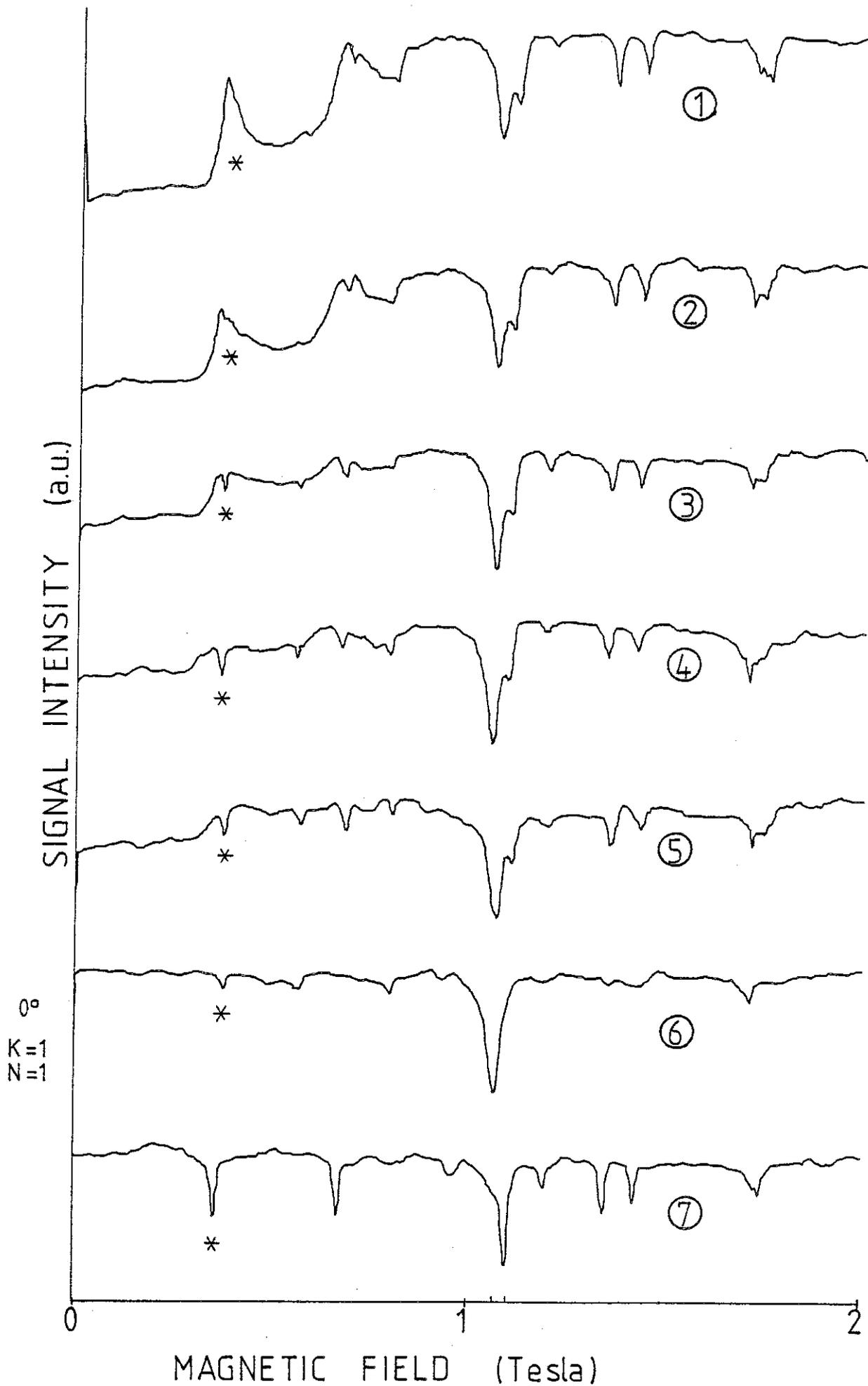
Nous ne savons quelle interprétation donner à ces durées de vie très courtes et qui diffèrent entre elles d'un facteur 2) qui sont beaucoup plus proches d'une durée de vie de fluorescence que de celle d'un phénomène de phosphorescence (relaxation vibrationnelle ?). Ces résultats sont à rapprocher de résultats aussi étonnants obtenus par M. Lombardi et A. Tramer sur des expériences de battements quantiques [9] toujours sur la molécule de glyoxal au voisinage immédiat d'un anticroisement de niveaux.

#### V.5 - PHENOMENES DE SATURATION A CHAMP FAIBLE

Dans ce paragraphe, nous allons tenter de donner un début d'explication qualitative aux étonnants phénomènes se produisant à bas champ pour les faibles valeurs du nombre quantique rotationnel  $N$ , qui sont très visibles sur les figures 18, 19, 20 et 21. Nous ne voulons pas, ici, en faire la théorie, même pas un commencement.

Pour mieux comprendre le phénomène, nous allons commenter les différentes courbes de la figure 40 obtenues en excitant le niveau  $K = 1$ ,  $N = 1$  du mode vibrationnel  $\nu_0$  (figure 19) et en effectuant des balayages en champ entre 0 et 2 Tesla.

Les courbes (1), (2), (3), (4) et (5) sont tracées pour 5 intensités du laser variant respectivement dans les rapports 1, 3/4, 1/2, 1/4 et 1/10. On voit nettement que le phénomène tente à disparaître lorsque l'intensité du laser décroît. Il se produit aussi, lorsque l'intensité laser est importante (courbe (1)), un renversement des anticroisements très visible pour celui marqué d'un astérisque, qui apparaît, d'une manière nette sur les courbes (3), (4) et (5), à peine sur la courbe (2) et présente un maximum d'intensité sur la courbe (1). Ceci fait penser à un effet de saturation.



Effet de saturation à faible champ

Figure 40

La courbe (6) a été obtenue en plaçant sur le faisceau laser une lame quart d'onde permettant de ne garder qu'une seule des deux polarisations des photons laser ( $\sigma_+$  ou  $\sigma_-$ ) (l'intensité laser totale est voisine de celle avec laquelle a été tracée la courbe (1)). La courbe (7) a été obtenue en plaçant sur le faisceau laser une lame demi-onde supplémentaire, ce qui a permis de ne garder que la polarisation complémentaire ( $\sigma_-$  ou  $\sigma_+$ ) qui avait été éliminée sur la courbe (6). La comparaison des courbes (6) et (7) avec la courbe (4), par exemple, montre que les anticroisements absents sur la courbe (6) sont présents sur la courbe (7) et inversement, que les anticroisements absents sur la courbe (7) sont présents sur la courbe (6). Ceci s'explique par le fait qu'en excitant le niveau  $K = 1$ ,  $N = 1$  par une transition optique  $^{\text{a}}R_0$ , en lumière circulaire  $\sigma_+$  ou  $\sigma_-$  (courbes (6) ou (7)) un seul sous niveau  $m_N = +1$  ou  $m_N = -1$  soit peuplé alors qu'ils le sont tous les deux en lumière  $\sigma_{\pm}$  rectiligne (courbes (1), (2), (3), (4) et (5)). On remarque aussi, qu'en polarisation circulaire, tous les effets "anormaux" ont disparu.

L'explication du phénomène est qu'il s'agit d'une "saturation croisée". Pour un champ de l'ordre de 1 Tesla, ou plus, les niveaux rotationnels singulets sont séparés soit par effet Zeeman nucléaire ( $g_N \ll g_S$ ), soit par un très faible couplage singulet triplet résiduel, facteur de Landé résiduel typique  $\sim 10^{-4}$ . Cette séparation, pour un champ de 1 Tesla est de l'ordre du MégaHertz, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur de la largeur de raie naturelle du niveau (durée de vie  $\sim 2,5 \mu\text{s}$ ) et de la largeur de raie instantanée du laser monomode. La lumière laser, à polarisation rectiligne, perpendiculaire à l'axe du champ magnétique, peut être considérée comme la superposition cohérente de deux lumières  $\sigma_+$  et  $\sigma_-$ . Lorsque les niveaux singulets sont splittés pour un champ supérieur à 1 Tesla, ces deux composantes pompent deux classes de vitesses différentes correspondant, pour une transition  $R_0$ , aux transitions  $m_N = 0 \rightarrow m_N = +1$  et  $m_N = 0 \rightarrow m_N = -1$  (voir appendice) et on obtient une saturation indépendante pour chacune des classes. Si l'on réduit le champ, ces deux classes de vitesse viennent se confondre et l'on obtient la saturation d'une seule classe de vitesse, ce qui a comme conséquence une diminution de l'intensité de fluorescence par rapport à celle que l'on observe en champ plus élevé ; ceci explique le phénomène d'ensemble et sa disparition en lumière laser circulaire. On peut aussi expliquer le phénomène de retournement des anticroisements

par le fait qu'un splitting des sous niveaux singulets entraîne une désaturation, à faible champ : un anticroisement de niveaux peut être à l'origine d'un tel splitting puisque l'énergie d'un état singulet mélangé dépend du champ magnétique. Un anticroisement du sous niveaux  $m_N = +1$  déplace ce niveau, ce qui éloigne les composantes des sous niveaux restants. La saturation de la somme des deux composantes de l'anticroisement est la même que celle du niveau singulet de départ, mais la saturation croisée entre  $m_N = +1$  et  $m_N = -1$  disparaît, ce qui conduit à une augmentation de l'intensité de fluorescence, éventuellement jusqu'à la valeur de base des courbes en fort champ qui correspond à la disparition totale de la saturation croisée. Ces anticroisements retournés sont beaucoup plus larges que les anticroisements ordinaires car on obtient une désaturation importante dès que le déplacement des niveaux par l'anticroisement est de l'ordre du MegaHertz, alors que la largeur normale correspond à un déplacement de l'ordre de l'élément de matrice  $V_{st}$  et qui peut être beaucoup plus grand.

Cette description du phénomène de saturation croisée pour  $N = 1$  peut être reconduite pour les valeurs de  $N$  supérieures à 1 mais on comprend très bien que la multiplicité des niveaux la fasse disparaître.

## C O N C L U S I O N

Notre désir de déterminer la nature de l'hamiltonien couplant les états singulet et triplet de la molécule de glyoxal nous a conduits à considérer un certain nombre de modèles d'hamiltonien : du premier ordre (spin orbite), du second ordre (spin orbite vibronique, spin orbite orbite rotation, ...) parmi lesquels les résultats expérimentaux nous ont permis d'effectuer un choix ; de toute évidence, le couplage par un hamiltonien spin orbite vibronique rend tout à fait compte des résultats que nous avons obtenus. Nous avons donc d'abord développé un modèle théorique puis choisi une méthode expérimentale nous permettant de confronter notre modèle aux phénomènes physiques que nous voulions mettre en évidence. Nous avons ainsi obtenu la détermination des quantités  $V_{st}^{ev}$  (élément de matrice d'une combinaison d'opérateurs moments cinétiques pris entre états vibroniques singulet et triplet) pour 4 séries d'anticroisements ( $V_{st}^{ev}$  :  $73,2 \pm 0,9$  MHz ;  $169,4 \pm 3,0$  MHz ;  $513,9 \pm 6,4$  MHz ;  $171,4 \pm 2,4$  MHz) dont deux sont identiques car ces séries concernent en fait les mêmes états vibroniques singulet et triplet. La méthode permet de déterminer la densité de niveaux triplets, située au voisinage d'un niveau singulet, pour laquelle nous avons obtenu :  $\rho_t \sim 1$  niveau par  $\text{cm}^{-1}$  au voisinage du mode vibrationnel  $\nu_0$  (densité conforme à celle prévue théoriquement). Des valeurs des termes de couplage  $V_{st}$  nous avons alors pu déterminer la valeur du produit :  $\rho_t \cdot V_{st}$  ( $\sim 10^{-2}$ ) qui s'est trouvée être 20 fois plus faible que celui déduit, de la théorie [48], à partir des sections efficaces de transfert singulet triplet.

L'étude des éléments de matrice a été effectuée à partir de deux modes vibrationnels singulets différents  $\nu_0$  et  $\nu_8$  sur lesquels nous ne nous sommes intéressés qu'aux couplages les plus intenses. Nous avons d'ailleurs observé que les couplages impliquant le mode vibrationnel  $\nu_8$

étaient assez nettement plus faibles que ceux impliquant le mode  $\nu_0$ . Nos résultats montrent aussi clairement l'effet des couplages vibroniques sur les fonctions d'onde électronique. Nous avons d'ailleurs pu en déduire un certain nombre d'informations concernant les symétries vibrationnelles triplet des états couplés.

La mesure des termes de couplage par la méthode des doubles résonances magnéto-optiques a mis en évidence un certain nombre d'irrégularités quant à la valeur du facteur  $g$  des états triplets couplés au mode vibrationnel  $\nu_0$  que nous avons interprétées comme étant des conséquences de forts couplages ( $V_{st} > 1$  GHz) probablement entre états triplets.

L'étude de la position des centres des anticroisements a conduit à la détermination de l'énergie relative de chacun des sous niveaux fins et hyperfins ainsi qu'à celle de l'écart singulet triplet ( $E_{ev}^s - E_{ev}^t$ ) en champ nul. Nous en avons tiré des résultats concernant :

- La structure hyperfine qui est identique quel que soit le niveau rovibrationnel singulet excité, ce dont nous avons déduit la prédominance dans l'hamiltonien hyperfin du terme de contact de Fermi attaché à la présence des électrons sur les protons ( $a_{FC} = 83 \pm 3$  MHz). Nous pensons d'ailleurs avoir observé des anticroisements induits par transitions hyperfines ( $\Delta I = 0$ ) dont le terme de couplage est manifestement très faible de l'ordre ou inférieur à 5 MHz (nous n'avons pas étudié ces anticroisements ; ceci pourrait faire l'objet de travaux futurs).

- Les constantes rotationnelles, notamment les constantes rotationnelles triplets  $\bar{B}_t$  et les coefficients d'asymétrie triplets. Nous avons aussi pu remonter jusqu'aux constantes rotationnelles  $\bar{B}_g$  de l'état singulet, principalement celle du mode vibrationnel  $\nu_0$  (avec une précision inférieure à 0,3 %) qui n'a jamais été publiée. Ces résultats ont montré que toutes les constantes d'inertie observées étaient proches de celles que l'on connaissait déjà pour le mode vibrationnel  $\nu_0$  ce qui fait dire que le glyoxal dans ces états triplets conserve une structure tout à fait proche de celle qu'il possède dans ces états singulets faiblement excités, malgré la densité de niveaux élevée.

- Les valeurs des paramètres de l'hamiltonien de Van Vleck tels que les coefficients d'interaction spin spin dipolaire ou spin orbite rotation dont on ne sait que peu de choses.

- Enfin, les durées de vie d'états triplets qui sont bien inférieures à ce que l'on attendait (2 à 4  $\mu$ s).

Pour conclure, je dirai que ces expériences dont les résultats n'étaient pas évidents à priori, même si elles n'ont pas apporté de grandes surprises, permettent, tout de même, de mieux comprendre les phénomènes de transferts singulet triplet. Elles ont aussi montré que les techniques de spectroscopie atomique déjà appliquées aux molécules diatomiques sont toutes aussi utilisables pour l'étude des molécules polyatomiques intermédiaires malgré la complexité accrue par le nombre de niveaux vibrationnels et fournissent des résultats tout à fait interprétables. J'ajouterai que la suite qui paraît logique à cette étude semble être la transposition des résultats que nous avons obtenus sur la molécule de glyoxal à d'autres molécules polyatomiques. Nous avons des projets précis sur des molécules comme le formaldéhyde, l'acétylène ou encore le méthylglyoxal sur lesquelles nous pensons appliquer nos méthodes de spectroscopie sous champ magnétique intense.



A P P E N D I C E

TRANSITIONS DIPOLAIRES ELECTRIQUES ET EFFET HERZBERG TELLER (CAS DU GLYOXAL)

Les transitions dipolaires électriques sont induites par l'opérateur dipolaire  $H_{dip}$  entre l'état fondamental  $|f\rangle$  et l'état excité  $|ex\rangle$  (cet opérateur n'agit pas dans l'espace des spins:  $\Delta S = 0$ ).

$$H_{dip} = -e \vec{E} \cdot \vec{r} = -e \sum_i E_i r_i \quad i = x, y, z \quad (1)$$

$\vec{E}$  : vecteur champ électrique  
 $-e\vec{r}$  : moment dipolaire électrique de l'électron

Les états  $|f\rangle$  et  $|ex\rangle$  sont des états rovibroniques analogues à ceux définis dans le paragraphe I.2.1 (on se place dans le cas d'une approximation de Born Oppenheimer).

$$|f\rangle = |e \ v \ K \ N \ m_N\rangle \quad (2)$$

$$|ex\rangle = |e' \ v' \ K' \ N' \ m_{N'}\rangle \quad (3)$$

On calcule le couplage entre les deux états :

$$\langle f | H_{dip} | ex \rangle \propto \sum_i \langle e \ v \ K \ N \ m_N | r_i | e' \ v' \ K' \ N' \ m_{N'} \rangle \quad (4)$$

Les composantes  $r_i$  du vecteur  $\vec{r}$  peuvent être exprimées en fonction des composantes standards  $d_j$  d'un opérateur tensoriel irréductible d'ordre 1 :

$$r_z = d_0^{(1)}$$

$$\frac{r_x}{y} = \frac{d_+^{(1)} \mp d_-^{(1)}}{\sqrt{2}}$$

Les composantes  $r_j$  sont les composantes d'un vecteur, exprimées dans le référentiel du laboratoire, de la même manière que nous l'avons fait au paragraphe I.4.2.2 ; on doit exprimer cet opérateur en fonction des coordonnées du référentiel moléculaire possédant l'axe  $z$  comme axe de quantification (figure 6) :

$$d_j^{(1)} = \sum_{M=-1}^{+1} D_M^{(1)}(\alpha, \beta, \gamma) D_M^{(1)} \quad (5)$$

$D_M$  opérateur "moment dipolaire" du référentiel moléculaire.

Ainsi, (4) devient :

$$\langle f | H_{\text{dip}} | ex \rangle \propto \sum_{j=-1}^{+1} E' j \begin{pmatrix} N & 1 & N' \\ -m_N & j & m_{N'} \end{pmatrix} \sum_{M=-1}^{+1} \begin{pmatrix} N & 1 & N' \\ -K & M & K' \end{pmatrix} \langle v | v' \rangle \langle e | D_M^{(1)} | e' \rangle \quad (6)$$

Le premier coefficient  $3 j$  donne deux règles de sélection :

$$- \Delta N = 0, \pm 1 \quad (0 \leftrightarrow 0)$$

$$- \Delta m_N = j \quad (j = 0, \pm 1)$$

Les transitions  $\Delta m_N = \pm 1$  (dénommées transitions  $\sigma_{\pm}$ ) sont induites par les composantes  $r_x$  et  $r_y$  (moment dipolaire électrique perpendiculaire à l'axe de quantification qui est l'axe de notre montage expérimental : axe du champ magnétique) alors que les transitions  $\Delta m_N = 0$  (dénommées transitions  $\pi$ ) sont induites par la composante  $r_z$  (moment dipolaire électrique dirigé le long de l'axe de quantification). Le champ électromagnétique ne possédant pas de composante longitudinale ne peut induire dans notre montage que des transitions  $\Delta m_N = \pm 1$ .

Le second coefficient  $3 j$  engendre une règle de sélection sur  $\Delta K$  ( $\Delta K = M$ ) de laquelle découle une règle entre les symétries des états électroniques  $|e\rangle$  et  $|e'\rangle$ . En effet, le terme  $\langle e | D_M^{(1)} | e' \rangle$  doit, en terme de théorie des groupes, se transformer selon la représentation totalement symétrique, c'est-à-dire posséder la symétrie  $A_g$  dans le groupe du glyoxal ( $C_{2h}$ ). Ainsi, pour une molécule centrosymétrique (c'est-à-dire possédant un centre d'inversion), seules sont permises les transitions  $u \leftrightarrow g$ .

D'après le tableau de caractères de la figure 6 :

- les transitions  $\Delta K = 0$  sont induites par un moment dipolaire électrique parallèle à l'axe de quantification de la molécule : symétrie Bu
- les transitions  $\Delta K = \pm 1$  sont induites par un moment dipolaire électrique perpendiculaire à l'axe a : symétrie Au et Bu.

Pour le glyoxal, l'état électronique  $|e\rangle$  est l'état  $|S_0\rangle$  qui possède la symétrie Ag (état fondamental) alors que l'état  $|e'\rangle$  est l'état électronique  $|S_1\rangle$  de symétrie Au. On en déduit que les seules transitions dipolaires permises sont induites par la composante  $d_c$  perpendiculaire à l'axe de quantification (de symétrie Au) et l'on observera ainsi que des transitions  $\Delta K = \pm 1$  (transitions de type c pour lesquelles il n'existe pas de branche q). Les transitions  $0^\circ$  du glyoxal sont l'illustration parfaite de ces considérations.

Cependant, on observe expérimentalement des transitions telles que les transitions  $8_0^1$  (8 représente le numéro du mode vibrationnel excité - oscillateurs harmoniques -, 1 signifie que ce mode possède un quanta d'excitation dans l'état électronique excité et 0 signifie que le mode  $\nu_8$  n'est excité par aucun quanta dans l'état électronique fondamental) qui possèdent des branches q.

Ce phénomène peut être expliqué en restant dans le cadre de l'approximation de Born Oppenheimer (qui ne fait pas intervenir de couplage entre les parties électronique et vibrationnelle des fonctions d'ondes : les coordonnées des noyaux ne sont pas considérées comme étant des variables dynamiques) si l'on sait qu'au-dessus du premier état électronique  $S_1$  de symétrie Au, existe un second état excité de symétrie Bu [22]. Le mélange de ces deux fonctions d'onde électroniques permet alors, par interaction "Herzberg Teller" provenant des modes vibrationnels excités, l'existence de transitions induites par les composantes  $d_a$  et  $d_b$  de l'opérateur moment dipolaire électrique de symétrie Bu ( $\Delta K = 0, \pm 1$ ) : transitions de type (a,b).

Ainsi :

$$|\psi_{e Au}(Q)\rangle = |\psi_{e Au}^{\circ}\rangle + \alpha(Q)|\psi_{e Bu}^{\circ}\rangle \quad (7)$$

où  $\psi_{Au}(Q)$  est la fonction d'onde électronique corrigée au premier ordre de l'état  $S_1$  (diffère de la fonction d'onde vibronique de l'équation (112)).

$|\psi_{e Au}^{\circ}\rangle$  et  $|\psi_{e Bu}^{\circ}\rangle$  sont les fonctions d'onde électroniques respectives des états Au et Bu à l'ordre zéro (pas de mouvement des noyaux) de l'hamiltonien électronique  $H_e$  ne dépendant que des coordonnées électroniques explicitement (les coordonnées des noyaux pouvant être considérées comme des paramètres). Le couplage étant faible, on peut se limiter au premier ordre de l'hamiltonien perturbateur  $\left. \frac{\partial H_e}{\partial Q_k} \right|_{Q_0} \times Q_k$  (voir § I.4.1).

Alors :

$$\alpha(Q) = \sum_k Q_k \frac{\langle \psi_{e Bu}^{\circ} | \left. \frac{\partial H_e}{\partial Q_k} \right|_{Q_0} | \psi_{e Au}^{\circ} \rangle}{E_{Au}^{\circ} - E_{Bu}^{\circ}} \quad (8)$$

Pour que  $\alpha(Q)$  soit non nul, il faut que les éléments de matrices

$\langle \psi_{e Bu}^{\circ} | \left. \frac{\partial H_e}{\partial Q_k} \right|_{Q_0} | \psi_{e Au}^{\circ} \rangle$  soient totalement symétriques (Ag), or  $\left. \frac{\partial H_e}{\partial Q_k} \right|_{Q_0}$  possède

la symétrie de  $Q_k$ , seul donc un mode de symétrie  $g$ , tel que le mode  $\nu_8$  (pour des transitions à nombre de quanta impair) peut convenir et ainsi introduire un mélange de fonction d'onde de symétrie Bu à la fonction d'onde  $\psi_{e Au}^{\circ}$  de l'état  $S_1$ . Ceci permet d'expliquer l'observation de transitions optiques  $S_0^1$ .

Pour le glyoxal [23] dans l'état excité  $S_1$ , le mode vibrationnel

$\nu_0$	(0 $\text{cm}^{-1}$ )	est de symétrie	ag
$\nu_1$	(2809 $\text{cm}^{-1}$ )	" "	ag
$\nu_2$	(1391 $\text{cm}^{-1}$ )	" "	ag
$\nu_3$	(1300 $\text{cm}^{-1}$ )	" "	ag
$\nu_4$	(955 $\text{cm}^{-1}$ )	" "	ag
$\nu_5$	(509 $\text{cm}^{-1}$ )	" "	ag

le mode vibrationnel

$\nu_6$	(718 $\text{cm}^{-1}$ )	est de symétrie	au
$\nu_7$	(233 $\text{cm}^{-1}$ )	" " "	au
$\nu_8$	(735 $\text{cm}^{-1}$ )	" " "	bg
$\nu_9$	(2835 $\text{cm}^{-1}$ )	" " "	bu
$\nu_{10}$	(1400 $\text{cm}^{-1}$ )	" " "	bu
$\nu_{11}$	(1300 $\text{cm}^{-1}$ )	" " "	bu
$\nu_{12}$	(380 $\text{cm}^{-1}$ )	" " "	bu

transitions	:	:	:
$ f\rangle \rightarrow  ex\rangle$	:	:	:
	$\Delta K = 0$	$\Delta K = \pm 1$	
	:	:	:
$Ag \rightarrow Au$	:	:	:
	interdites	permises	type (c)
	:	:	:
$Ag \rightarrow Bu$	:	:	:
	permises	permises	type (a,b)
	:	:	:



R E F E R E N C E S

R E F E R E N C E S

=====

- [1] J.C.D. BRAND, Trans. Faraday Soc. 50 (1954) 431
- [2] I.Y. CHAN and K.R. WALTON, Molec. Phys. 34 (1977) 65
- [3] R. JOST and M. LOMBARDI, C. MICHEL and A. TRAMER, Il nuovo cimento 63 (1981) 228
- [4] F. METZ, S. FRIEGRICH and G. HOHLNEICHER, Chem. Phys. Letters 16 (1972) 353
- [5] J.C.D. BRAND and C.G. STEVENS, J. Chem. Phys. 58 (1973) 3331
- [6] C.G. STEVENS and J.C.D. BRAND, J. Chem. Phys. 58 (1973) 3324
- [7] F. BITTER, Les Champs Magnétiques Intenses - Edition du CNRS - Grenoble (1966)
- [8] S.P. Mc GLYNN, T. AZUMI and M. KINOSHITA, Molecular Spectroscopy - Mc Graw-Hill New-York (1955)
- [9] M. LOMBARDI and A. TRAMER à paraître
- [10] J.H. VAN VLEK, Rev. Mod. Phys. 23 (1951) 213
- [11] W.T. RAYNES, J. Chem. Phys. 41 (1964) 3020
- [12] M. BORN and J.R. OPPENHEIMER, Ann. Phys. 84 (1927) 457
- [13] J. BAUDON, Notes de cours de DEA Physique Atomique et Moléculaire
- [14] P.R. BUNKER, Molecular Symmetry and Spectroscopy - Academic Press - New-York (1979)
- [15] A. CARRINGTON, D.H. LEVY and T.A. MILLER, Advances Chem. Phys. Vol XVIII - Editions I. Prigogine - (1970) 149
- [16] E.P. WIGNER, Group Theory - Academic Press - New-York (1959)
- [17] P. BARCHEWITZ, Spectroscopie Atomique et Moléculaire tome II - Masson - Paris

- [18] A.R. EDMONDS, Angular Momentum in Quantum Mechanics - Princeton University Press - Princeton New Jersey (1960)
- [19] L. LANDAU et E. LIFCHITZ, Mécanique Quantique tome III - Editions du Mir - Moscou (1967) 352
- [20] A. MESSIAH, Mécanique Quantique tome II - Dunod - Paris (1960)
- [21] A.A. WOLF, Am. J. Phys. 37 (1967) 531  
M. BOUTEN, Physica 42 (1969) 572
- [22] J.M. LECLERCQ, G. MIJOLE and P. YVAN, J. Chem. Phys. 64 (1976) 1464
- [23] N. HALBERSTADT, Thèse Paris (1982)
- [24] G. HERZBERG a) Spectra of Diatomic Molécules (1959)  
b) Infrared and Raman Spectra (1945)  
c) Electronics Spectra of Polymatomic Molécules (1966)  
Van Nostrand - New-York
- [25] B.R. JUDD, Angular Momentum Theory For Diatomic Molecules - Academic Press - New-York (1975)
- [26] M. WEISSBLUTH, Atoms and Molecules - Academic Press - New-York (1978)
- [27] C.H. TOWNES and A.L. SCHAWLOW Microwave Spectroscopy - Mc Graw-Hill - New-York (1955)
- [28] R. JOST, Thèse Grenoble (1978)
- [29] P.W. ATKINS, Molecular Quantum Mechanics - Clarendon Press - Oxford (1970)
- [30] R.S. MULLIKEN, Phys. Rev. 59 (1941) 873
- [31] M. BROYER, Thèse Paris (1977)
- [32] C. COHEN TANNOUDJI, B. DIU et F. LALOE, Mécanique Quantique tome I - Hermann - Paris (1973)

- [33] H. WIEDER and T.G. ECK, Phys. Rev. 153 (1967) 103
- [34] J. DEROUARD, Thèse Grenoble (1976)
- [35] J. DEROUARD, R. JOST and M. LOMBARDI, J.Phys. Letters 37 (1976) 135
- [36] C. MICHEL, Thèse Paris (1980)
- [37] a) M. LOMBARDI, R. JOST, C. MICHEL and A. TRAMER, Chem. Phys. 46 (1980) 273  
b) M. LOMBARDI, R. JOST, C. MICHEL and A. TRAMER, Chem. Phys. 57 (1981) 341  
c) M. LOMBARDI, R. JOST, C. MICHEL and A. TRAMER, Chem. Phys. 57 (1981) 355  
d) P. DUPRE, R. JOST, M. LOMBARDI, C. MICHEL and A. TRAMER à paraître dans Chem.Phys.
- [38] J. DEROUARD, M. LOMBARDI, R. JOST, J.Physique 41 (1980) 819
- [39] G.W. LOGE, C.S. PARMENTIER and B.F. RORDARF, Chem. Phys. Letters 74 (1980) 309
- [40] R. CAMPARGUE, Thèse Paris (1970)  
R. CAMPARGUE, J. Chem. Phys. 52 (1970) 1795  
D.H. LEVY, Ann. Rev. Phys. Chem. 31 (1980) 197
- [41] C. JOUVET, Thèse Paris (1980)
- [42] J. PALDUS, D.A. RAMSAY, Can. J. Phys. 45 (1967) 1389
- [43] J. CACHENAUT, C. MAN, P. CEREZ, A. BRILLET, F. STOECKEL, A. JOURDAN et F. HARTMAN  
Rev. Phys. Appl. 14 (1979) 685
- [44] F.W. BIRSS, J.H. BROWN, A.R.H. COLE, A. LOFTHUS, S.L.N.G. KRISHNAMACHARI,  
G.A. OSBORNE, J. PALDUS, D.A. RAMSAY and L. WATMAN, Can. J. Phys. 48 (1970) 1230
- [45] W. GOETZ, A.J.Mc HUGH and D.A. RAMSAY, Can. J. Phys. 48 (1970) 1
- [46] R.A. BEYER, P.F. ZITTEL and W.C. LINEBERGER, J. Chem. Phys. 62 (1975) 4016

- [47] C. MICHEL and C. TRIC, Chem. Phys. 50 (1980) 341
- [48] W.M. GELBART and K.F. FREED, Chem. Phys. Letters 18 (1973) 470  
K.F. FREED, Chem. Phys. Letters 37 (1976) 47
- [49] J. CHAIKEN, M. GURNICK and J.D. Mc DONALD, J. Chem. Phys. 74 (1981) 106
- [50] A.C. ALBRECHT, J. Chem. Phys. 38 (1963) 345



DERNIERE PAGE D'UNE THESE

3È CYCLE, DOCTEUR INGÉNIEUR OU UNIVERSITÉ

Vu les dispositions de l'arrêté du 16 avril 1974,

Vu les rapports de M. ZOMBARDI.....

M. ....

M. DUPRÉ Patrick..... est autorisé

à présenter une thèse en vue de l'obtention du grade de DOCTEUR 3<sup>e</sup>.....

cycle.....

Grenoble, le 25-6-83

Le Président de l'Université Scientifique  
et Médicale

M. TANCHE

B. Tanche





Auteur : DUPRE Patrick

Titre : ETUDE DES COUPLAGES SINGULET TRIplet DANS LA MOLECULE DE GLYOXAL  
PAR ANTICROISEMENTS DE NIVEAUX ET DOUBLES RESONANCES EN CHAMP  
MAGNETIQUE INTENSE.

Thèse : Doctorat de 3ème cycle

Mots clés : Anticroisement de niveaux, couplage singulet triplet  
Intersystem crossing - glyoxal - jet supersonique  
Hamiltonien spin orbite vibronique - constantes rotationnelles  
Structure hyperfine - hamiltonien de Van Vleck  
Résonances magneto-optiques - excitation laser

Résumé :

Par l'utilisation de techniques spectroscopiques modernes (pompage optique par laser à colorant fonctionnant dans le bleu, jet supersonique gelant les degrés de liberté moléculaires : température rotationnelle de 1 Kelvin) on a étudié les transferts d'excitation entre état singulet et triplet (intersystem crossing) de la molécule de glyoxal (CHOCHO). L'évaluation des couplages a été faite par l'observation d'anticroisements de niveaux alliés à une méthode de double résonance magnéto-optique en champ magnétique intense (0-8 Tesla) et homogène ( $\frac{\delta B}{B} \sim 10^{-5}$ ). On a montré, en suivant l'évolution des termes de couplage en fonction des nombres quantiques rotationnels  $K, N, m_N$  (pour deux modes vibrationnels) que l'interaction entre états singulet et triplet pouvait être expliquée par un couplage spin orbite :  $(\sum a_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i)$  pris entre états vibroniques. La mesure des termes de couplage  $V_{st}$  et de la densité de niveaux  $\rho_t$  a permis d'attribuer une valeur moyenne au produit  $\rho_t \cdot V_{st}$  ( $\sim 10^{-2}$ ) au voisinage du mode  $\nu_0$  de l'état  $S_1$ .

On a déduit de la position des anticroisements : la symétrie des états vibrationnels triplets couplés, les valeurs de constantes rotationnelles triplet et singulet, quelques valeurs de paramètres de l'hamiltonien de Van Vleck et la valeur du coefficient de contact de Fermi de l'hamiltonien hyperfin.