

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET DES TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ

par

Claire MARLIERE

*

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE QUELQUES RADICAUX LIBRES EN SPECTROSCOPIE HERTZIENNE



Soutenue le 2 Février 1973 devant la Commission d'examen

Membres du Jury

M. WERTHEIMER	<i>Président</i>
M. JOURNEL	<i>Rapporteur</i>
M. BECART	<i>Examineur</i>
M. CHARRU	<i>Membre invité</i>

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

M. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et
Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIEF,
DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE,
LAMPE DE FERRET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE,
MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE,
SQUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT de l'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. DEFRETIN René

Professeur de Biologie Marine,
Directeur de l'Institut de
Biologie Maritime et Régionale de
Wimereux

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M. DEFRETIN René	Biologie Marine
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
M. GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. JOLY Robert	Biologie (Amiens)
M. LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie

PROFESSEURS TITULAIRES (suite)

M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	Informatique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. FLATRES Pierre	Géographie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. PRUDHOMME Rémy	Droit et Sciences Economiques
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LACOSTE Louis	Biologie
M. LANDAIS Jean	Chimie
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. AUBIN Thierry	Mathématiques
M. BART André	Biologie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions) suite

M. PERTUZON Emile	Biologie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislas	Physique
Mme RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Biologie
M. SALMER Georges	Radio Electricité Electronique
M. SEGUIER Guy	Electronique
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie
Mle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. THERY Pierre	Calais
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique
M. WERNER Georges	Informatique (I.U.T.)
M. WATERLOT Michel	Géologie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

INTRODUCTION

Les radicaux libres sont des molécules instables, généralement paramagnétiques. De nombreux travaux leur ont été consacrés au cours de ces dernières années, et parmi les techniques employées, la spectroscopie hertzienne est bien adaptée à ce type d'étude.

Par leur présence dans les phases transitoires des réactions chimiques, les radicaux libres ont un rôle essentiel dans les mécanismes réactionnels.

Leur mise en évidence dans l'espace interstellaire à partir de leur spectre d'émission hertzien explique l'intérêt porté à l'étude systématique de leurs spectres.

Enfin, la spectroscopie hertzienne permet l'étude des niveaux électroniques avec une très grande résolution, précieuse pour la vérification des récentes théories moléculaires.

Le but de ce travail est d'une part de nous familiariser avec les techniques de production et d'observation des radicaux libres, d'autre part de rassembler quelques éléments théoriques concernant la structure fine et hyperfine des niveaux électroniques d'une molécule diatomique.

Les problèmes particuliers liés à l'instabilité et à la grande réactivité chimique des radicaux libres nous ont amené à construire un spectromètre spécialement conçu pour leur étude. La description de ce spectromètre et de ses performances fait l'objet du premier chapitre.

Le second chapitre est consacré aux rappels théoriques concernant la structure fine et hyperfine des niveaux électroniques nécessaires à l'interprétation des spectres observés.

Dans le troisième chapitre, nous présentons nos résultats expérimentaux concernant les radicaux libres SO, NS, CS et OH. Les rappels théoriques du chapitre précédent y sont appliqués à l'identification des spectres observés.

Un programme de calcul de toutes les transitions hertziennes du radical hydroxyl nous a permis d'étendre notre étude, et d'identifier un certain nombre de transitions encore jamais observées jusqu'à présent.

- I - APPAREILLAGE

La mise au point de l'appareillage met en jeu deux types de problèmes essentiellement différents : les uns liés à la spectrométrie hertzienne, les autres à la production des radicaux libres.

Pour résoudre les problèmes liés à la spectroscopie hertzienne, nous bénéficions dans le laboratoire de techniques depuis longtemps éprouvées, et les spectromètres déjà mis au point ont pu servir de base à notre réalisation.

Les problèmes liés à la production des radicaux libres, par contre, sont entièrement neufs pour nous.

I - LES PROBLEMES LIES A LA PRODUCTION DES RADICAUX LIBRES.

La présence de métal favorisant de façon considérable la recombinaison des molécules instables, la cellule d'absorption et les circuits d'entrée des gaz sont réalisés en pyrex, les parties métalliques susceptibles d'être en contact avec les radicaux libres étant recouvertes de Teflon. Afin d'augmenter au maximum la durée de vie des espèces instables, une précaution supplémentaire consiste à rincer soigneusement toute la verrerie avec une solution d'acide fluorhydrique.

La cellule d'absorption est un cylindre de pyrex de 12,5 cm de diamètre, long de 1m. Ce cylindre comporte 8 embouts horizontaux de type S.V.L. 22, répartis face à face sur toute la longueur, et un orifice vertical situé à mi-longueur. Cet orifice est relié au système de pompage, alors que les 8 embouts peuvent recevoir des cannes de verre permettant l'introduction des molécules étudiées. Il est également possible de n'utiliser que les 4 embouts situés d'un même côté de la cellule pour introduire les gaz, les 4 autres étant reliés au système de pompage et l'orifice supérieur simplement bouché.

Les figures (1) présentent un plan de la cellule, et des différentes possibilités d'utilisation.

Les méthodes de production des radicaux libres que nous avons employées sont de deux types :

- Dissociation d'un gaz ou d'un mélange de gaz.
- Réaction chimique, à l'intérieur même de la cellule, entre une molécule stable et un gaz monoatomique.

CELLULE D'ABSORPTION—SCHEMA GENERAL

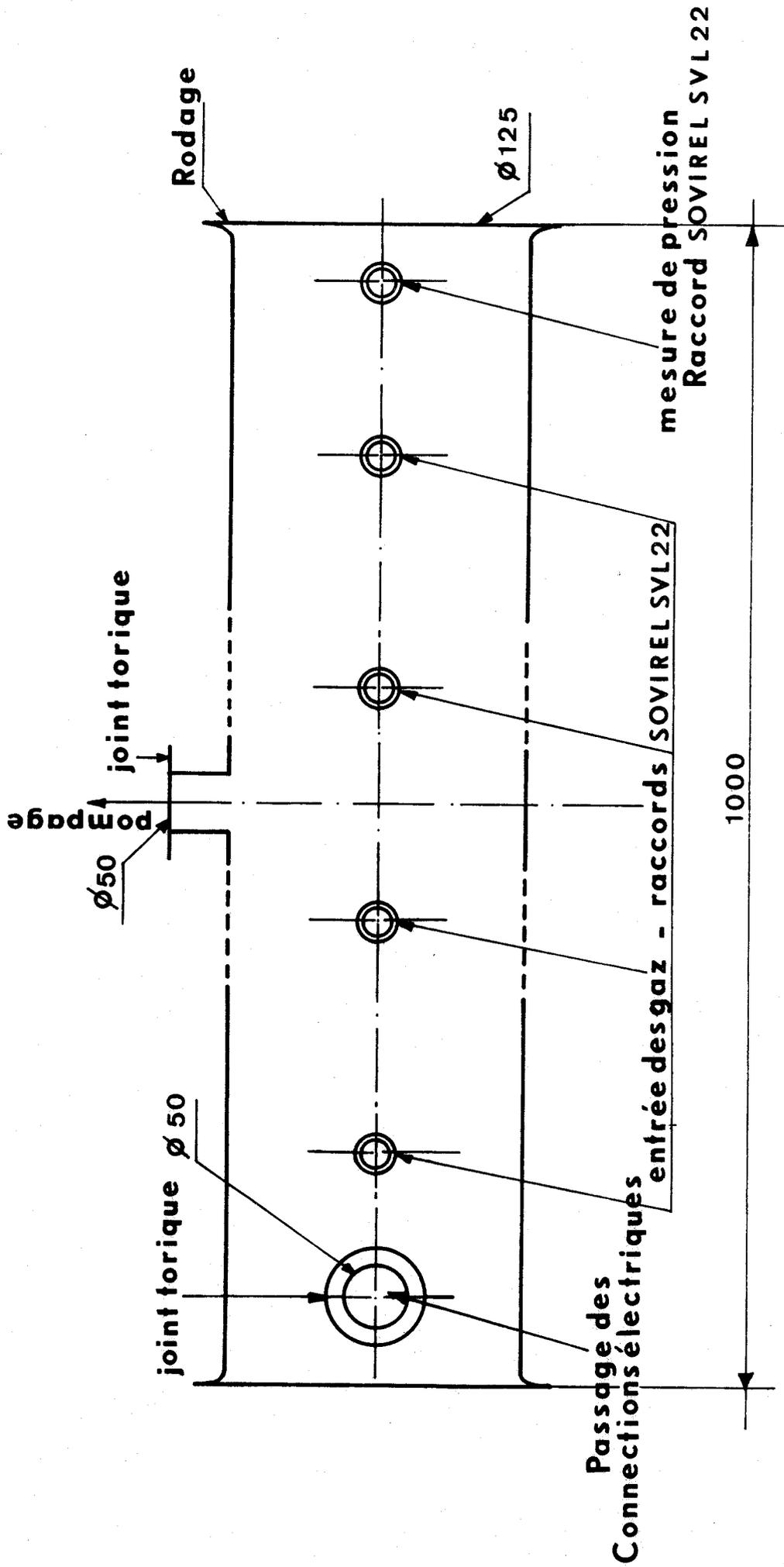


FIGURE - 1 a -

CELLULE D'ABSORPTION

Coupe

pompage

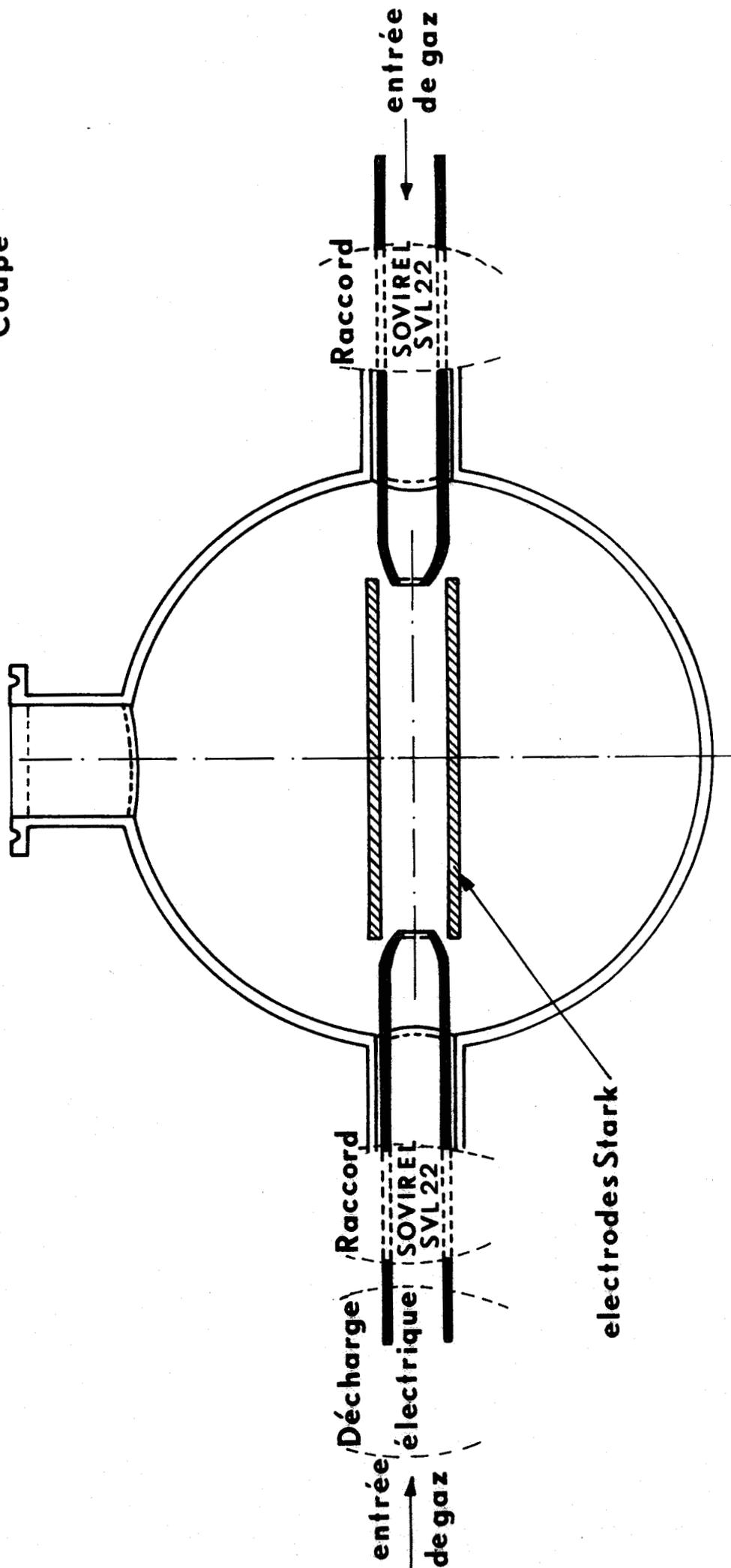


FIGURE - 1 b -



Dans les deux cas, l'énergie nécessaire à l'excitation ou à la dissociation des molécules est fournie par une décharge électrique.

A) DIFFÉRENTS TYPES DE DECHARGE ELECTRIQUE

1) Nous disposons de 4 oscillateurs reliés à une même alimentation, délivrant une puissance de 150 W à une fréquence de 40 MHz. Les décharges électriques dans le gaz utilisé s'effectuent au niveau d'ampoules de pyrex situées dans les bobines des oscillateurs. Un étranglement à la sortie de chaque ampoule permet d'y maintenir une légère surpression. Avec cette méthode, les radicaux libres peuvent être injectés simultanément par 4 orifices dans la cellule.

Etant donné la fréquence des oscillateurs, ce dispositif a pour inconvénient majeur d'émettre un rayonnement électromagnétique parasite très difficile à éliminer malgré un blindage électrique soigneux.

2) D'autres essais ont été réalisés en employant une cavité hyperfréquence à 2450 MHz excitée par un magnétron d'une puissance de 200 W.

Le courant gazeux traverse la cavité dans un tube de quartz, le pyrex s'échauffant rapidement par pertes diélectriques, au point de fondre.

Compte tenu du matériel dont nous disposons, nos essais sont limités à une seule entrée de gaz. Il s'avère cependant que ce type de décharge présente de nombreux avantages, et les décharges radio - fréquence ont été rapidement abandonnées au profit de cette décharge micro-onde.

B) DIFFÉRENTES MÉTHODES DE PRODUCTION

1) Dissociation d'un gaz ou d'un mélange de gaz

Dans ce type d'expérience, les gaz sont introduits d'un côté de la cellule, le pompage s'effectuant indifféremment face aux entrées de gaz, ou par le dessus de la cellule, sans que l'une ou l'autre des deux techniques paraisse nettement préférable.

Dans cette méthode, le nombre de chocs entre molécules est sans influence. Il est alors possible de travailler à basse pression, ce qui permet d'obtenir une bonne résolution.

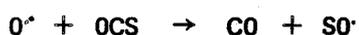
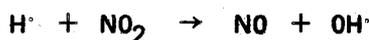
Cette technique donne d'excellents résultats dans l'étude du monoxyde de soufre SO, obtenu par décomposition de l'anhydride sulfureux SO₂.

Elle a également permis l'observation d'un certain nombre de transitions du radical NS, obtenu par décharge électrique dans un mélange d'azote et de monochlorure, ou dichlorure de soufre, ainsi que du monosulfure de carbone CS, obtenu par décharge dans le sulfure de carbone CS₂.

2) Réaction chimique entre une molécule stable et un gaz monoatomique.

Cette méthode permet de réaliser deux types de montage :

— Les gaz peuvent être introduits face à face dans la cellule, le pompage s'effectuant par le dessus (1). Ils passent dans des cannes de pyrex aux extrémités légèrement effilées, aboutissant dans la zone d'irradiation. Cette méthode est utilisée avec succès pour produire le radical hydroxyl, ou le monoxyde de soufre, à partir des réactions suivantes :



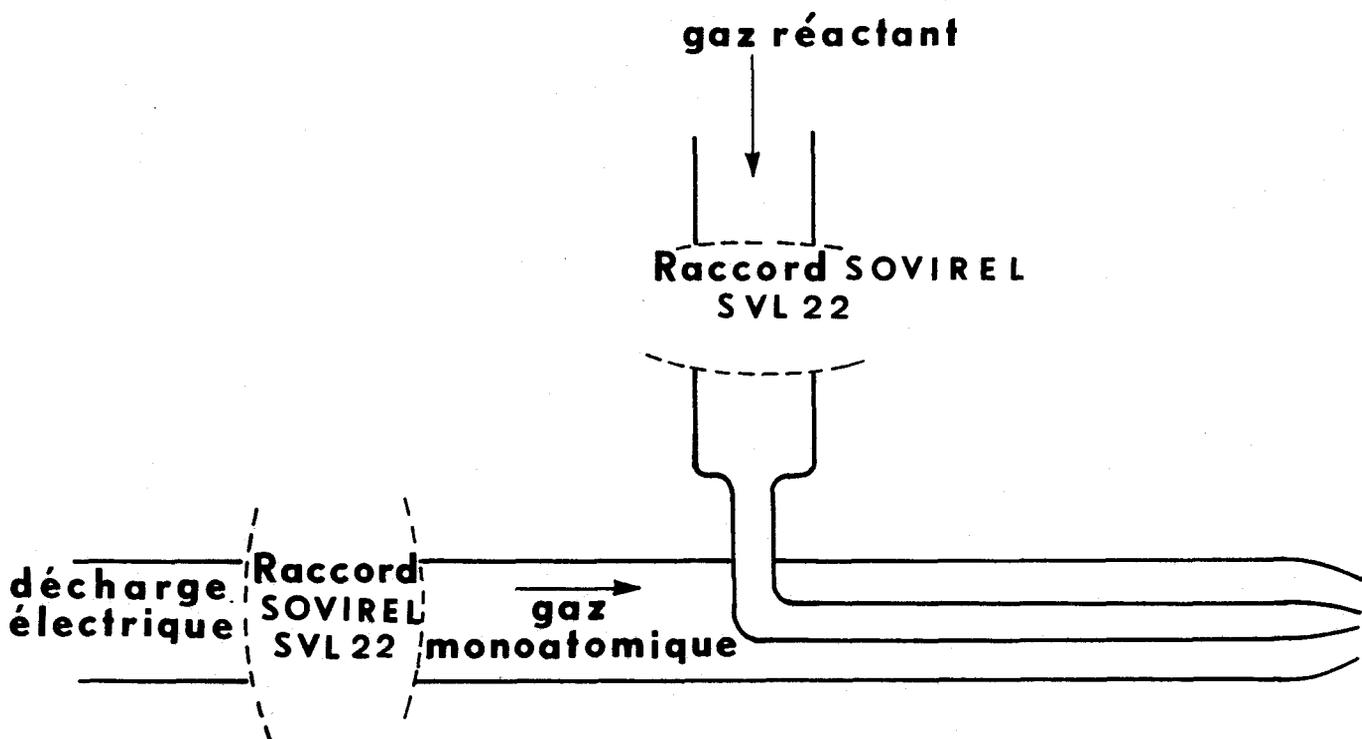
La réaction chimique ayant lieu par chocs entre molécules, il n'est pas possible, par cette méthode, de travailler à très basse pression.

— Les gaz peuvent également être introduits d'un même côté de la cellule, par l'intermédiaire de « tubes à réaction », dont la figure (2) présente le schéma, et qui aboutissent eux aussi dans la zone d'irradiation (2).

Jusqu'à présent, cette méthode ne nous a donné aucun résultat satisfaisant.

II — LES PROBLEMES LIÉS A LA SPECTROMETRIE

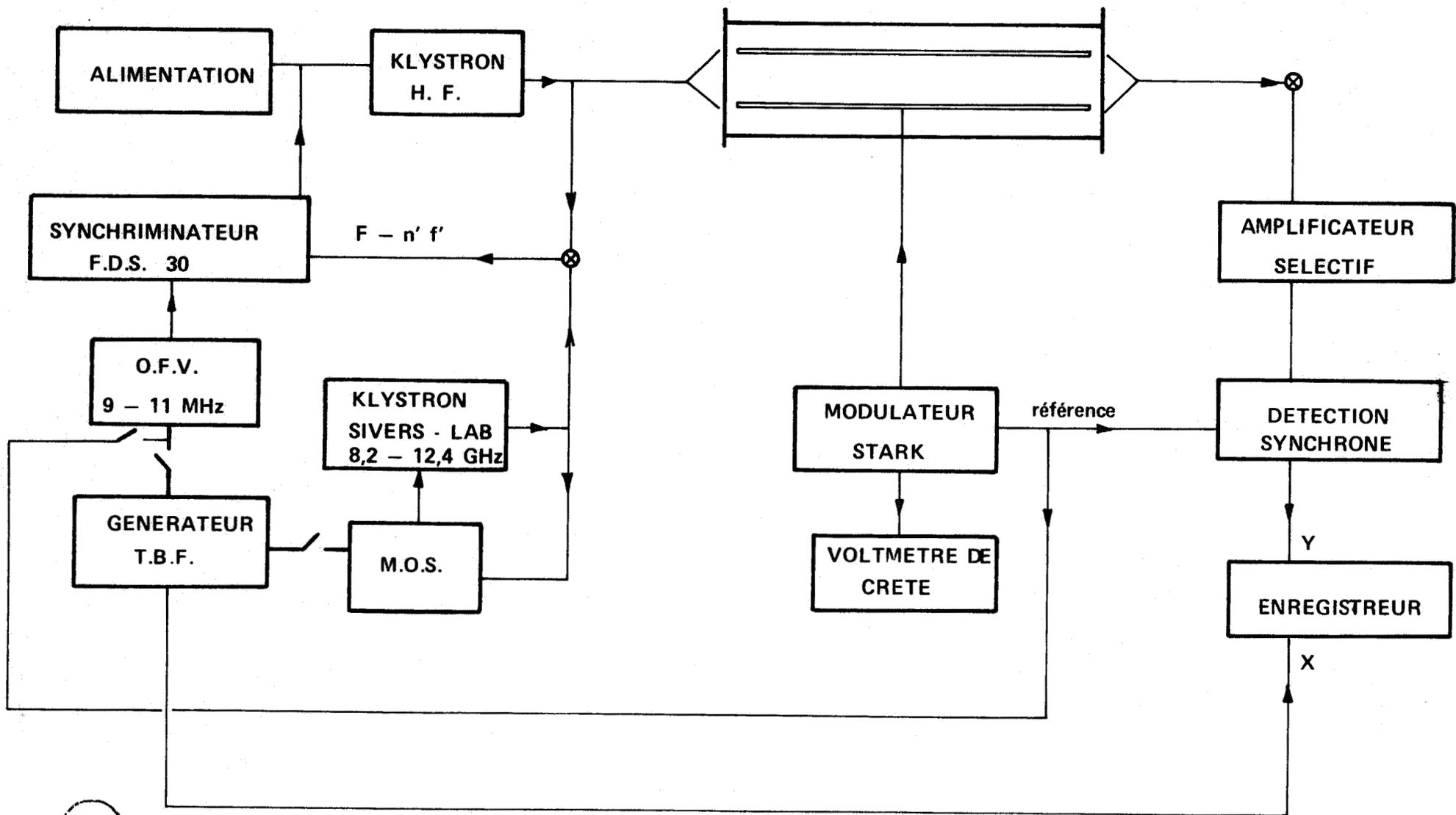
Le spectromètre permet l'utilisation de diverses techniques, la plus employée étant la modulation par effet Stark. La chaîne de traitement du signal étant très classique (3), nous en rappelons simplement un schéma synoptique (Figure 3), et nous nous limitons à présenter les modifications apportées à l'appareillage habituel.



TUBE A REACTION

FIGURE - 2 -





505
505
505

FIGURE - 3 -

A) LA CELLULE

Elle est du type "plans parallèles". Les électrodes sont constituées de deux plaques de cuivre, longues d'1 m, larges de 8 cm, planes, parallèles, espacées de 1,5 cm, recouvertes de Téflon.

Leur parallélisme est assuré par des cales de verre calibrées. Elles sont maintenues par des brides de leucoflex. Afin de faciliter la pénétration entre les plaques de l'énergie électromagnétique lorsque la longueur d'onde est de l'ordre de grandeur de leur écartement, leurs extrémités sont biseautées (4). La cellule est fermée par deux flasques de leucoflex, percées de fenêtres de diélectrique Fenwick sans atténuation notable pour les ondes hyperfréquence. L'étanchéité est assurée par des joints toriques.

Le choix de ce type de cellule est motivé non seulement par les problèmes déjà évoqués concernant la nature des parois, mais aussi par la nécessité d'étendre la gamme du spectromètre : les radicaux étudiés, généralement fort légers, présentent souvent un spectre décalé vers les hautes fréquences et la cellule à plateaux plans parallèles est plus adaptée que la cellule en guide classique à cette gamme de fréquence.

B) LES DISPOSITIFS DE COUPLAGE HYPERFREQUENCE

L'énergie hyperfréquence est transmise dans la cellule par l'intermédiaire de cornets. La présence de ces cornets d'une part, des fenêtres de diélectrique d'autre part, provoque des phénomènes parasites liés à la présence d'un taux élevé d'ondes stationnaires. Pour éliminer ces phénomènes, les couplages d'entrée et de sortie de la cellule peuvent être optimisés par déplacement de la tête hyperfréquence et du détecteur.

La tête hyperfréquence est placée sur un plateau à 6 degrés de liberté, construit de la manière suivante :

Un chariot est mobile entre deux glissières parallèles à l'axe de la cellule et placées sur 3 vis calantes.

Ce système permet un réglage grossier de la distance entre la tête hyperfréquence et la fenêtre de diélectrique.

Il fournit en outre les possibilités de translation verticale, de rotations autour de l'axe de la cellule, et autour d'un axe horizontal perpendiculaire à celui-ci.

Sur ce chariot sont fixées deux platines de translation croisées et un plateau tournant, permettant toute translation dans le plan horizontal, et une rotation d'axe vertical.

L'ensemble est surmonté d'une plaque qui supporte la tête hyperfréquence.

Le détecteur est fixé sur un cadre métallique mobile, autorisant les rotations autour d'un axe vertical et d'un axe horizontal, tous deux perpendiculaires à celui de la cellule. Ce cadre est monté sur un système composé d'une équerre et de deux platines de translation, l'une verticale, l'autre parallèle à l'axe de la cellule.

De tels dispositifs permettent d'obtenir le maximum de signal détecté même aux plus hautes fréquences de la gamme étudiée, lorsque l'ordre de grandeur de la longueur d'onde exige une grande précision de réglage.

C) LA CHAÎNE DE STABILISATION DE FRÉQUENCE

L'extension de la gamme du spectromètre aux hautes fréquences nécessite l'utilisation d'une stabilisation à 2 étages.

La phase du signal émis par le klystron « haute fréquence » est verrouillée sur celle d'un harmonique issu d'un klystron Sivers Lab. 8 - 12 GHz, par l'intermédiaire d'un synchriminateur Schomandl F.D.S. 30.

Le signal issu du klystron Sivers Lab. est lui-même verrouillé en phase à l'aide d'un signal obtenu par multiplication de la fréquence d'un oscillateur de référence du type M.O.S.

Le balayage de la source est obtenu par tirage de la fréquence du M.O.S. ou par déplacement de la fréquence intermédiaire du synchriminateur F.D.S. 30.

L'oscillateur de référence M.O.S., ou la fréquence intermédiaire du synchriminateur, est compté en permanence à l'aide d'un fréquencemètre ROCHAR A 1439.

Une levée de plume de l'enregistreur au changement de chiffre de l'une des décades du compteur permet un marquage en fréquence (5).

D) LE DISPOSITIF DE DOUBLE MODULATION

Lorsque l'effet Stark est de l'ordre de grandeur de la largeur de raie, ce type de modulation perd toute efficacité.

Une modification de la chaîne de stabilisation permet alors l'emploi d'une double modulation. Pour cela, la fréquence intermédiaire du synchriminateur F.D.S. 30 est modulée par un signal carré à 5 kHz. Ce signal est appliqué au synchriminateur par l'intermédiaire d'un oscillateur à fréquence variable (O.F.V), le balayage lent de la source s'effectuant alors par tirage de la fréquence du M.O.S. .

Une étude préalable montre que l'amplitude du signal observé croît de façon pratiquement linéaire avec le taux de modulation jusqu'à ce que l'amplitude de l'excursion en fréquence soit égale à la largeur à mi - hauteur du phénomène étudié, puis elle demeure à peu près stationnaire lorsque le taux de modulation continu à croître.

Dans nos conditions expérimentales, nous devons tenir compte de deux phénomènes : d'une part, l'absorption du gaz, d'autre part les phénomènes parasites liés à l'existence d'ondes stationnaires, toujours beaucoup plus larges.

Ces derniers peuvent en fait être éliminés : en optimisant les positions de la tête hyperfréquence et du détecteur, il est en effet possible d'obtenir un niveau de puissance stationnaire dans une petite zone de fréquence autour de la transition étudiée.

L'amplitude de l'excursion en fréquence susceptible de donner les meilleurs résultats est donc de l'ordre de la largeur à mi-hauteur des transitions étudiées.

En pratique, nous sommes limités par la capacité du synchriminateur à fonctionner correctement lorsque sa fréquence de référence est modulée rapidement : Il semble difficile de dépasser une excursion de 100 kHz au niveau de l'O.F.V., ce qui correspond à 300 kHz au niveau de la fréquence du klystron.

Cette amplitude ne correspond à la largeur de raie qu'aux faibles pressions mais donne cependant des résultats satisfaisants.

III - PERFORMANCES DU SPECTROMETRE

A) HOMOGENEITE DU CHAMP STARK

La cellule « plans parallèles » permet d'obtenir un champ électrique beaucoup plus homogène qu'avec une cellule classique à électrode centrale.

Cette qualité est illustrée sur la figure (4) qui présente un enregistrement des composantes Stark de la transition $16_{1,15} \rightarrow 16_{2,14}$ de l'anhydride sulfureux SO_2 à une pression de 2μ . La largeur à mi-hauteur de la composante la plus éloignée est de 350 kHz, alors que la largeur à mi-hauteur de la raie non perturbée est, pour une même pression, de 320 kHz. Compte tenu des erreurs expérimentales, l'élargissement des composantes liés aux inhomogénéités de champ électrique est pratiquement négligeable.

B) SENSIBILITÉ

Les cellules de ce type sont susceptibles de donner de bons résultats pour les hautes fréquences.

Comme on pouvait s'y attendre, la sensibilité de ce spectromètre en basse fréquence est assez médiocre.

Pour des longueurs d'onde de l'ordre de 1,25 cm, des transitions ayant un coefficient d'absorption de 10^{-7} cm^{-1} ont été observées à l'oscilloscope. Le rapport signal sur bruit peut être amélioré par l'emploi de vitesses de balayage très lentes et de constantes de temps très élevées, en utilisant un enregistreur.

Dans la gamme 125 - 160 GHz, la sensibilité du spectromètre a été testée à l'aide de l'anhydride sulfureux SO_2 . Des transitions présentant un coefficient d'absorption de 10^{-7} cm^{-1} ont été observées (Figure 5) sans que la limite de sensibilité du spectromètre soit atteinte.

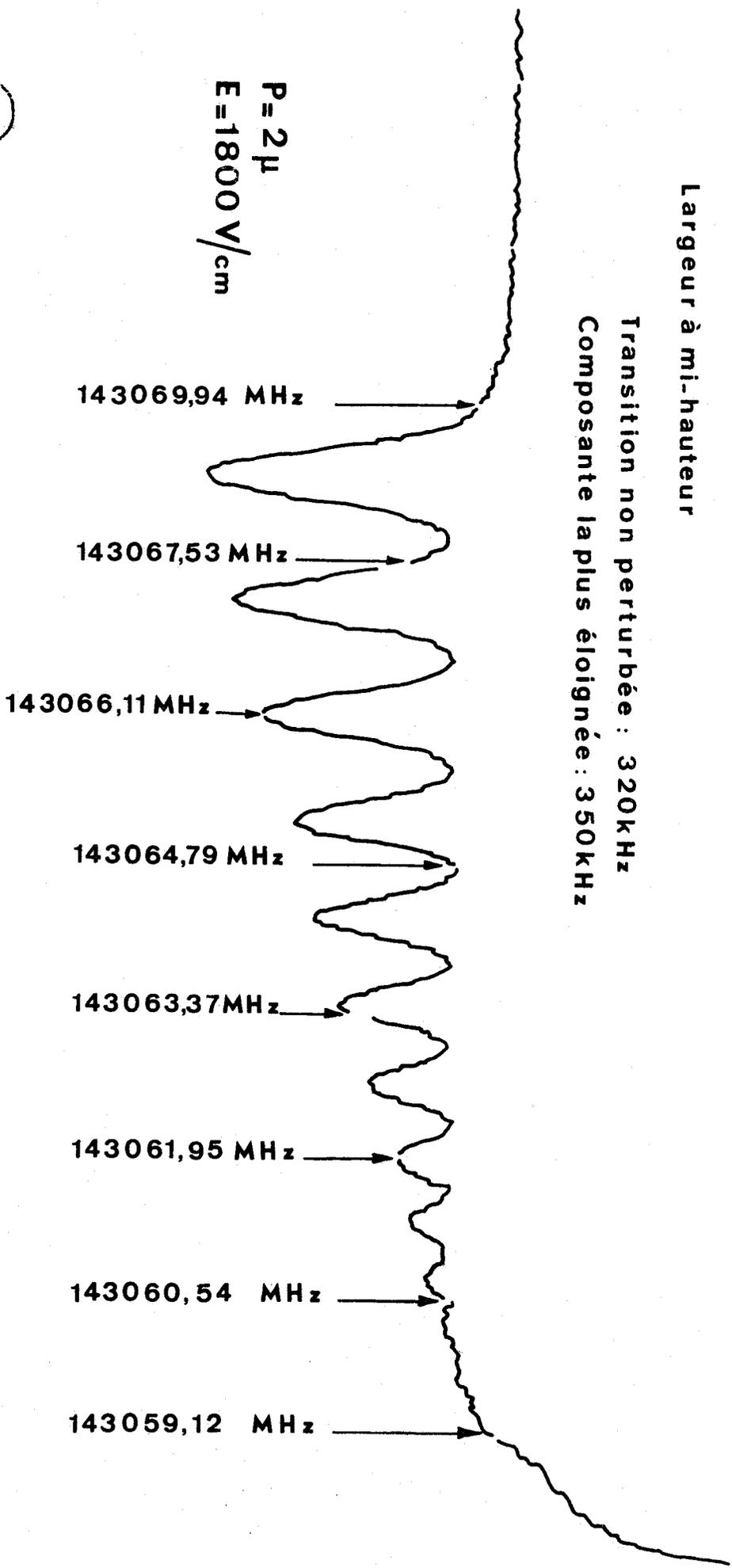
Le spectromètre ainsi réalisé n'est pas très performant sur le plan de la sensibilité. Cette sensibilité ne peut guère être améliorée en augmentant la longueur de la cellule, à cause de la faible durée de vie des radicaux libres. Cette solution ne pourrait être envisagée que s'il était possible de disposer d'un nombre suffisant de sources de radicaux pour injecter les molécules étudiées tout au long de la cellule.

SO₂ Transition 16-1-15 - 16-2-14

f=143057,70 MHz

Largeur à mi-hauteur

Transition non perturbée : 320kHz
Composante la plus éloignée : 350kHz



P = 2 μ
E = 1800 V/cm



FIGURE - 4 -

SO₂

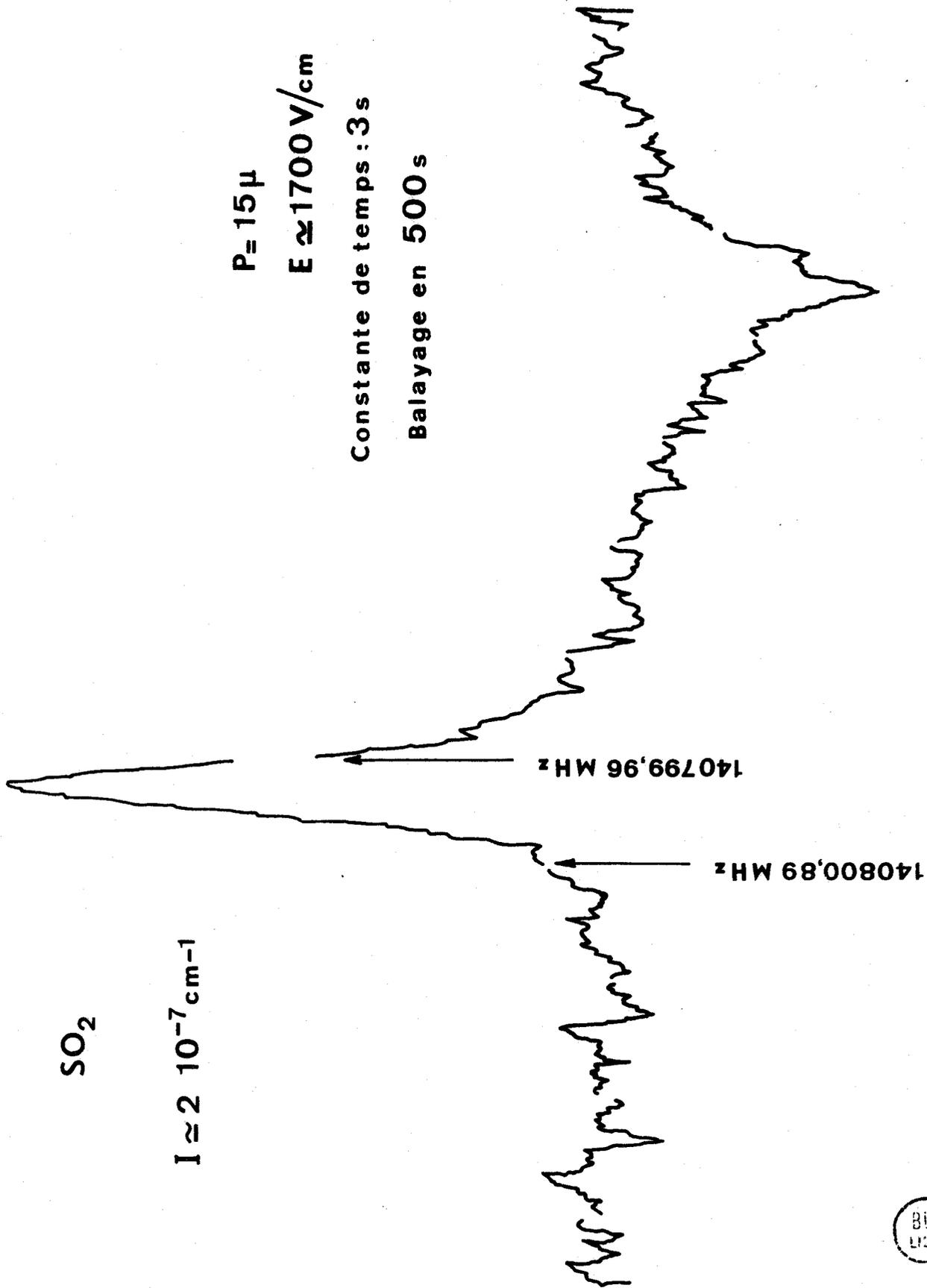
$I \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$

$P = 15 \mu$

$E \approx 1700 \text{ V/cm}$

Constante de temps : 3 s

Balayage en 500 s



140799,96 MHz

140800,89 MHz



FIGURE - 5 -

IV — LE DISPOSITIF DE MODULATION ZEEMAN

La modulation Stark présente de nombreux avantages, en particulier sa commodité d'emploi. Son usage est limité par l'impossibilité, dans certains cas, de produire un champ électrique suffisamment intense pour moduler complètement l'absorption. Dans la gamme de pression utilisée, le potentiel disruptif est en effet rapidement atteint.

La double modulation ne possède pas cet inconvénient. D'autre part, elle permet l'utilisation d'une cellule à propagation libre, bien supérieure à la cellule plan parallèle (6) surtout dans le domaine des basses fréquences. Par contre, son emploi est beaucoup moins aisé que la modulation Stark.

Les radicaux libres étant paramagnétiques, ils possèdent généralement un fort moment magnétique. Nous pouvons donc utiliser la modulation Zeeman (2). Elle nous permet de bénéficier des avantages de la double modulation en gardant la commodité de la modulation Stark.

Le champ magnétique, créé dans un solénoïde obtenu en bobinant du fil peu résistant autour de la cellule, est dirigé suivant l'axe de la cellule, et permet l'observation des transitions $\Delta M = \pm 1$.

La réalisation d'un générateur de signal carré capable de fournir un courant assez intense dans une bobine d'induction pose des problèmes techniques difficiles à résoudre.

Nos exigences concernant les temps de montée et de descente nous interdisent l'emploi d'une fréquence de modulation élevée.

Le générateur est capable de fournir, dans un solénoïde de self inductance égale à 160 μH , un courant d'intensité réglable entre 0 et 15 A sous forme de signal carré à la fréquence de 1 kHz. Les temps de montée et de descente représentent environ 10 % de la période totale.

Le champ magnétique, de l'ordre de 1 Gauss par Ampère, est suffisant pour moduler l'absorption dans la plupart des cas.

La sensibilité du spectromètre ainsi modifié n'a pas encore été évaluée de façon quantitative ; d'après nos premiers résultats, elle paraît tout à fait satisfaisante.

Par contre, l'inhomogénéité du champ magnétique dans la cellule provoque un élargissement des transitions en présence de champ, et interdit toute étude quantitative de l'effet Zeeman.

- II - ETUDE THEORIQUE

L'allure des spectres des molécules possédant un ou plusieurs électrons non appariés est totalement différente de celle des spectres des molécules diamagnétiques. Alors que, dans le domaine que nous étudions, ces dernières présentent un spectre de transitions de rotation pure, les niveaux d'énergie des molécules paramagnétiques sont profondément modifiés par différents types d'interaction dépendant des spins.

L'étude de ces niveaux d'énergie nécessite l'introduction d'un certain nombre de moments cinétiques, dont le tableau 1 présente les notations normalisées (8).

Pour expliciter le problème, nous introduisons deux systèmes d'axes, l'un, $G X Y Z$, galiléen lié au centre de gravité de la molécule, l'autre, généralement non galiléen, lié à la molécule, Gz étant suivant l'axe internucléaire et orienté de façon que Λ soit positif.

I - LES NIVEAUX ELECTRONIQUES NON PERTURBES

Tant que l'on néglige le mouvement des noyaux, et les interactions dépendant des spins, les électrons sont considérés comme des charges ponctuelles se déplaçant dans le champ d'un potentiel coulombien. Ce champ a la symétrie de révolution autour de l'axe Gz , et les deux sens de rotation autour de cet axe sont équivalents.

L'ensemble de ces opérations, rotation et symétrie par rapport à un plan passant par l'axe forme le groupe $C_{\infty v}$ de notre espace. Il lui correspond un groupe isomorphe d'opérateurs agissant dans l'espace des états, et commutant avec le hamiltonien.

L'espace des états électroniques peut alors être décomposé en représentations irréductibles à une ou deux dimensions de ce groupe, caractérisées par les différentes valeurs de Λ et telles qu'à chaque représentation irréductible soit attachée une valeur propre de l'énergie.

Un état électronique non perturbé peut donc être représenté par $| E_e ; \Lambda \rangle$, où E_e est la valeur propre de l'énergie.

Les moments cinétiques dans la molécule diatomique
et leur notation normalisée

Opérateur	Nombre quantique associé au module	Valeur propre de la projection sur GZ (galiléen)	Valeur propre de la projection sur Gz axe internucléaire orienté pour avoir $\Lambda > 0$
Moment cinétique de rotation des noyaux \vec{R}	R	M_R	0
Moment cinétique orbital électronique \vec{L}	L	M_L	Λ
Moment cinétique total excluant les spins $\vec{R} + \vec{L} \equiv \vec{N}$	N	M_N	Λ
Moment de spin électronique \vec{S}	S	M_S	Σ
Moment cinétique électronique $\vec{L} + \vec{S} \equiv \vec{P}$	P	M_P	Ω
Moment cinétique total excluant les spins nucléaires $\vec{R} + \vec{L} + \vec{S} \equiv \vec{J}$	J	M	Ω
Moment de spin nucléaire \vec{I}	I	M_I	Ω_I
Moment cinétique total \vec{F}	F	M_F	Ω_F

TABLEAU - 1 -



Le tableau 2 présente la notation symbolique d'un état électronique, suivant la valeur de Λ .

Lorsque les perturbations liées au spin électronique et aux mouvements nucléaires restent faibles devant l'écart entre niveaux électroniques non perturbés, il est possible de se limiter aux termes du premier ordre de la théorie des perturbations stationnaires, c'est-à-dire aux termes diagonaux en Λ .

En particulier, les opérateurs L_x, L_y , dont les seuls éléments de matrice non nuls sont du type $\Delta\Lambda = \pm 1$, n'apportent qu'une contribution très faible, et peuvent être négligés dans l'expression du hamiltonien.

Dans un premier temps nous utiliserons cette approximation. Cependant elle apparaît parfois comme insuffisante. Il faut alors tenir compte des termes de couplage de la forme $\Delta\Lambda = \pm 1$.

Leur effet se manifeste de différentes manières, la plus importante étant le «
dédoublé-
ment Λ » qui se traduit par une levée de dégénérescence entre états correspondant à $\pm \Lambda$.

II - FORME GÉNÉRALE DU HAMILTONIEN

Avec les notations du tableau 1, le hamiltonien de perturbation peut se mettre sous la forme :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_R + \mathcal{H}_{SA} + \mathcal{H}_{hf} + \mathcal{H}_Q \quad , \quad \text{où :}$$

$$- \mathcal{H}_R = B [\vec{J} - \vec{L} - \vec{S}]^2 = B \vec{R}^2 \quad \text{est le hamiltonien de rotation pure.}$$

$$\rightarrow \mathcal{H}_{SA} \quad \text{est le hamiltonien d'interaction spin - axe , constituée principalement par l'interaction spin - orbite : } \mathcal{H}_{SO} = A \vec{L} \cdot \vec{S}$$

- Cependant, pour les états Σ , ce terme se limite à :

$$\mathcal{H}_{SO} = A (L_x S_x + L_y S_y)$$

terme négligeable tant que l'on considère les états Σ et Π comme bien séparés.

L'interaction spin - orbite n'ayant alors pas de contribution au 1^{er} ordre, il faut tenir compte d'autres types d'interaction, susceptibles d'amener une correction au premier ordre :

Représentation d'un niveau électronique (7)

$2S + 1$



X symbolise la valeur de Λ

Λ	0	1	2	3	
X	Σ	Π	Δ	Φ	

$2S + 1 =$ Multiplicité de l'état électronique.

TABLEAU - 2 -



- L'interaction spin - rotation : $\mathcal{H}_{SR} = \mu \vec{R} \cdot \vec{S} = \mu [\vec{J} - \vec{L} - \vec{S}] \cdot \vec{S}$

- L'interaction spin - spin entre électrons non appariés :

$$\mathcal{H}_{SS} = \frac{2\lambda}{3} (3 S_z^2 - |\vec{S}|^2)$$

- \mathcal{H}_{hf} et \mathcal{H}_Q sont les hamiltoniens de structure hyperfine, respectivement magnétique et quadripolaire électrique, liés à l'existence d'un spin nucléaire. Leur effet est faible devant les autres termes, et ils peuvent être traités indépendamment de ceux-ci.

III - DIFFERENTS TYPES DE COUPLAGE

Les interactions liées au spin et la rotation des noyaux étant des perturbations des niveaux électroniques dont les ordres de grandeur sont très variables, le problème consiste à classer ces deux perturbations l'une par rapport à l'autre.

Hund a envisagé un certain nombre de cas limites, dont les principaux sont les cas (a) et (b).

Le cas (a) correspond à des molécules pour lesquelles le couplage spin - orbite est beaucoup plus important que la rotation pure. La base est choisie pour que \mathcal{H}_{SO} y soit diagonal au premier ordre (c'est-à-dire en négligeant les termes en L_x et L_y). Compte tenu des rapports gyromagnétiques, dès que l'interaction spin - orbite comporte des termes diagonaux, ceux-ci sont plus importants que les termes d'interaction spin - rotation, et représentent à eux seuls la part prépondérante de l'interaction spin - axe. Le mouvement des noyaux n'apparaît que comme une perturbation.

Dans le cas (b), il n'est plus possible de considérer le mouvement nucléaire comme une perturbation de l'interaction spin - axe. Il faut donc tenir compte simultanément des deux phénomènes.

Dans la plupart des cas, les ordres de grandeur des différentes perturbations ne sont pas suffisamment différents pour que l'on puisse négliger les termes non diagonaux. Avec l'avènement des ordinateurs, la diagonalisation directe du hamiltonien, dans un sous espace judicieusement choisi, ne pose d'ailleurs plus de problème. Les cas de Hund gardent cependant le mérite de rappeler les ordres de grandeur des phénomènes physiques, et, pour l'expérimentateur, de faciliter le dépouillement des spectres par un classement préliminaire suivant leur allure générale.

A) DEVELOPPEMENT DU HAMILTONIEN

Tant qu'il existe une contribution au premier ordre de l'interaction spin - orbite, celle-ci représente la part essentielle de l'interaction spin - axe.

Le hamiltonien s'écrit alors :

$$\mathcal{H} = B [\vec{J} - \vec{L} - \vec{S}]^2 + A \vec{L} \cdot \vec{S}$$

Dans cette expression, apparaissent des moments cinétiques ayant des comportements différents.

En effet, les règles de commutation des composantes du moment cinétique \vec{J} sont bien connues (9) . Si l'on se réfère à un système galiléen, elles s'écrivent : $[J_X ; J_Y] = i J_Z$.

Dans un repère non galiléen, elles deviennent :

$$[J_X ; J_Y] = - i J_Z .$$

En ce qui concerne les moments cinétiques \vec{L} et \vec{S} , le mouvement des noyaux n'étant toujours qu'une petite perturbation des mouvements électroniques, le système d'axes lié à la molécule peut être considéré comme galiléen, et les règles de commutation s'écrivent :

$$[L_X ; L_Y] = i L_Z$$

$$[S_X ; S_Y] = i S_Z$$

Les règles d'addition des moments cinétiques ne sont applicables que si les moments concernés ont tous le même comportement vis à vis des règles de commutation.

Il est alors nécessaire, suivant une méthode proposée par VAN VLECK (10), d'introduire de nouveaux opérateurs :

$$\vec{L}' = - \vec{L}$$

$$\vec{S}' = - \vec{S}$$

qui vérifient les mêmes règles de commutation que \vec{J} .

Avec ces nouvelles notations, le hamiltonien s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= B [\vec{J} + \vec{\tilde{L}} + \vec{\tilde{S}}]^2 + A \vec{\tilde{L}} \cdot \vec{\tilde{S}} \\ &= B [(J_x + \tilde{L}_x + \tilde{S}_x)^2 + (J_y + \tilde{L}_y + \tilde{S}_y)^2] + A [\tilde{L}_x \tilde{S}_x + \tilde{L}_y \tilde{S}_y + \tilde{L}_z \tilde{S}_z] \\ &= B [(|\vec{J}|^2 - J_z^2) + (|\vec{\tilde{L}}|^2 - \tilde{L}_z^2) + (|\vec{\tilde{S}}|^2 - \tilde{S}_z^2)] + A [\tilde{L}_x \tilde{S}_x + \tilde{L}_y \tilde{S}_y + \tilde{L}_z \tilde{S}_z] \\ &\quad + 2B [J_x \tilde{S}_x + J_y \tilde{S}_y + J_x \tilde{L}_x + J_y \tilde{L}_y + \tilde{L}_x \tilde{S}_x + \tilde{L}_y \tilde{S}_y] \end{aligned}$$

Le terme $(|\vec{\tilde{L}}|^2 - \tilde{L}_z^2)$ qui est constant (à l'approximation choisie) est généralement englobé dans l'énergie électronique E_e .

Le hamiltonien peut alors s'écrire : $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_\Lambda$ où :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 &= B [|\vec{J}|^2 - J_z^2 + |\vec{\tilde{S}}|^2 - \tilde{S}_z^2] + 2B [J_x \tilde{S}_x + J_y \tilde{S}_y] + A \tilde{L}_z \tilde{S}_z \\ \mathcal{H}_\Lambda &= (2B + A) (\tilde{L}_x \tilde{S}_x + \tilde{L}_y \tilde{S}_y) + 2B (J_x \tilde{L}_x + J_y \tilde{L}_y) \end{aligned}$$

\mathcal{H}_0 ne contient que des termes diagonaux en Λ , alors que \mathcal{H}_Λ ne contient que des termes de la forme $\Delta\Lambda = \pm 1$.

Dans un premier temps, notre étude peut donc se limiter à \mathcal{H}_0 .

Il est possible de déterminer un certain nombre d'observables compatibles avec le hamiltonien. C'est le cas de \tilde{L}_z (de valeur propre $-\Lambda$) ; $|\vec{\tilde{S}}|^2$; $|\vec{J}|^2$; J_z .

Dans chacun des cas de couplage, l'ensemble des vecteurs propres de ces opérateurs est complété pour former une base.

B) CAS (a) DE HUND.

Il correspond au cas où l'interaction spin - orbite est prépondérante. Cette interaction est considérée comme une perturbation du niveau d'énergie électronique, la rotation pure étant une perturbation de l'interaction spin - orbite.

La base est donc choisie de façon à ce que \tilde{S}_z y soit diagonal.

L'espace de configuration peut se décomposer en 3 sous espaces :

- Le sous espace du mouvement électronique non perturbé, est caractérisé par $|E_e; -\Lambda\rangle$
- Le sous espace des spins électroniques est défini par le module du spin résultant et sa projection sur l'axe z. Il est représenté par $|S; -\Sigma\rangle$.
- Le sous espace de rotation de l'ensemble, caractérisé par $|J; M\rangle$.

L'espace de configuration est donc le produit tensoriel de ces 3 sous espaces, soit :

$$|E_e; -\Lambda\rangle \otimes |S; -\Sigma\rangle \otimes |J; M\rangle$$

Les propriétés d'addition des moments cinétiques permettent de choisir la base définie par :

$$|E_e; -\Lambda; S; -\Lambda - \Sigma = -\Omega\rangle \otimes |J; M\rangle$$

notée $|\Lambda; S; \Omega; J; M\rangle$

Le hamiltonien \mathcal{H}_0 s'écrit alors : $\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_a + \mathcal{H}'_a$

où $\mathcal{H}_a = B [|\vec{J}|^2 - J_z^2 + |\vec{S}|^2 - S_z^2] + A \tilde{L}_z \cdot \tilde{S}_z$ est diagonal

et $\mathcal{H}'_a = + 2 B [J_x \tilde{S}_x + J_y \tilde{S}_y]$ ne contient que des termes de la forme $\Delta\Omega = \pm 1$.

C) CAS (b) DE HUND :

Il correspond au cas où l'interaction spin - axe et la rotation pure sont du même ordre de grandeur. C'est le cas en particulier des états Σ pour lesquels la contribution au premier ordre s'annule.

Il faut alors tenir compte des interactions spin - spin entre électrons non appariés, et spin rotation. Le hamiltonien s'écrit :

$$\mathcal{H}_0 = B [|\vec{J}|^2 - J_z^2 + |\vec{S}|^2 - S_z^2] + 2B (J_x \tilde{S}_x + J_y \tilde{S}_y) + A \tilde{L}_z \tilde{S}_z + \frac{2\lambda}{3} (3 S_z^2 - |\vec{S}|^2) - \mu (\vec{J} + \vec{L} + \vec{S}) \cdot \vec{S}$$

ou encore :

$$\mathcal{H}_0 = B [|\vec{N}|^2 - N_z^2] + A \tilde{L}_z \tilde{S}_z + \frac{2\lambda}{3} [3 S_z^2 - |\vec{S}|^2] - \mu \vec{N} \cdot \vec{S} - \mu (\tilde{L}_x \tilde{S}_x + \tilde{L}_y \tilde{S}_y + \tilde{L}_z \tilde{S}_z)$$

où $\vec{N} = \vec{J} + \vec{S}$.

L'interaction spin - axe étant faible, le sous espace des spins électroniques est défini cette fois par : $| S ; - M_S \rangle$.

Les deux perturbations envisagées étant du même ordre de grandeur, les sous espaces correspondant sont d'abord couplés :

$$| S ; - M_S \rangle \otimes | J ; M \rangle \equiv | S ; J ; N ; M \rangle$$

L'espace des états est le produit tensoriel :

$$| E_a ; - \Lambda \rangle \otimes | S ; J ; N ; M \rangle.$$

La base correspondante est notée : $| \Lambda ; N ; S ; J ; M \rangle$

$$\vec{N} = \vec{J} + \vec{S} \quad \text{Donc : } |\vec{N}|^2 = |\vec{J}|^2 + |\vec{S}|^2 + 2 \vec{J} \cdot \vec{S}$$

Dans cette base : $\vec{N} \cdot \vec{S} = -\frac{1}{2} [|\vec{J}|^2 - |\vec{N}|^2 - |\vec{S}|^2]$ est diagonal.

Le hamiltonien peut se mettre sous la forme :

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_b + \mathcal{H}_b' + \mathcal{H}_b'' \quad \text{avec :}$$

$$\mathcal{H}_b = B [|\vec{N}|^2 - N_z^2] - \frac{2\lambda}{3} |\vec{S}|^2 - \mu \vec{N} \cdot \vec{S} \quad \text{qui est diagonal.}$$

$$\mathcal{H}_b' = (A - \mu) \tilde{L}_z \tilde{S}_z + 2 \lambda \tilde{S}_z^2 \quad \text{qui peut être considéré comme une perturbation.}$$

$\mathcal{H}_b'' = -\mu (\tilde{L}_x \tilde{S}_x + \tilde{L}_y \tilde{S}_y)$ qui ne contient que des éléments non diagonaux en Λ , et peut être englobé dans le terme \mathcal{H}_Λ négligé jusqu'alors.

IV - ELEMENTS DE MATRICE DU HAMILTONIEN

A) CAS (a)

Les éléments diagonaux sont les valeurs propres de \mathcal{H}_a , soit :

$$E_a = B [J (J + 1) - \Omega^2 + S (S + 1) - \Sigma^2] + A \Lambda \Sigma$$

Les éléments de matrice de \mathcal{H}_a' se calculent en introduisant :

$$\left. \begin{aligned} J_{\pm} &= J_x \pm i J_y \\ \tilde{S}_{\pm} &= \tilde{S}_x \pm i \tilde{S}_y \end{aligned} \right\} \mathcal{H}'_a = B [J_+ \tilde{S}_- + J_- \tilde{S}_+]$$

J_{\pm} agit dans le sous espace défini par $| J ; \Omega \rangle$

\tilde{S}_{\pm} agit dans le sous espace défini par $| S ; -\Sigma \rangle$

Les éléments de matrice, donnés dans le tableau 3 permettent d'obtenir :

$$\begin{aligned} \langle S ; \Omega , J, M | \mathcal{H}'_a | S ; \Omega + 1 ; J ; M \rangle &= B \langle\langle \Omega | \otimes \langle -\Sigma | \left| J_+ \tilde{S}_- \right| | \Omega + 1 \rangle \otimes | -\Sigma - 1 \rangle \rangle \\ &= f (S ; \Sigma) \cdot f (J ; \Omega) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle S ; \Omega ; J, M | \mathcal{H}'_a | S ; \Omega - 1 ; J ; M \rangle &= B \langle\langle \Omega | \otimes \langle -\Sigma | \left| J_- \tilde{S}_+ \right| | \Omega - 1 \rangle \otimes | -\Sigma + 1 \rangle \rangle \\ &= f (S ; \Sigma - 1) \cdot f (J ; \Omega - 1) \end{aligned}$$

$$\text{où } f (a ; b) = \sqrt{ a (a + 1) - b (b + 1) } = \sqrt{ (a + b + 1) (a - b) }$$

Le hamiltonien s'exprime donc sous forme de pavés Φ_J diagonaux en J, de dimension $(2S + 1)$, où les seuls éléments non nuls sont de la forme $\Delta\Omega = 0 ; \pm 1$.

B) CAS b

Dans cette base, \mathcal{H}_b est diagonal, et ses valeurs propres sont :

$$E_b = B [N (N + 1) - \Lambda^2] - \frac{2\lambda}{3} S (S + 1) + \frac{\mu}{2} [J (J + 1) - N (N + 1) - S (S + 1)]$$

Le calcul des éléments de \mathcal{H}'_b s'effectue à partir des éléments de matrice de \tilde{S}_z .

Il est commode d'introduire \vec{k}_z , vecteur unitaire porté par l'axe z. Le calcul s'effectue alors en utilisant les relations de transformation des éléments de matrice des produits d'opérateurs tensoriels (9) :

Eléments de matrice des composantes du moment cinétique dans un repère non galiléen

\vec{J}	\vec{S}	\vec{L}
$\langle J; \Omega J_z J; \Omega \rangle = \Omega$	$\langle S; -\Sigma \tilde{S}_z S; -\Sigma \rangle = -\Sigma$	$\langle E_e; -\Lambda \tilde{L}_z E_e; -\Lambda \rangle = -\Lambda$
$\langle J; \Omega J_+ J; \Omega + 1 \rangle = i f(J; \Omega)$	$\langle S; -\Sigma \tilde{S}_+ S; -\Sigma + 1 \rangle = i f(S; -\Sigma)$	$\langle E_e; -\Lambda \tilde{L}_+ E_e; -\Lambda + 1 \rangle = 2i \langle \Lambda B_{ly} \Lambda - 1 \rangle$
$\langle J; \Omega J_- J; \Omega - 1 \rangle = -i f(J; \Omega - 1)$	$\langle S; -\Sigma \tilde{S}_- S; -\Sigma - 1 \rangle = i f(S; \Sigma)$	$\langle E_e; -\Lambda \tilde{L}_- E_e; -\Lambda - 1 \rangle = -2i \langle \Lambda B_{ly} \Lambda + 1 \rangle$

$$f(a; b) = \sqrt{a(a+1) - b(b+1)} = \sqrt{(a+b+1)(a-b)}$$

TABLEAU - 3 -



$$\langle N', S', J', M' | \vec{k}_z \vec{S} | N, S, J, M \rangle = (-1)^{N+S'+J} \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \left\{ \begin{matrix} J & S' & N' \\ 1 & N & S \end{matrix} \right\} \langle N' || k_z^{(1)} || N \rangle \langle S' || \tilde{S}^{(1)} || S \rangle$$

avec :

$$\langle N', M'_N | k_{z0}^{(1)} | N, M_N \rangle = \langle N', M'_N | k_{ZZ} | N, M_N \rangle = (-1)^{N'-M'_N} \begin{pmatrix} N' & 1 & N \\ -M'_N & 0 & M_N \end{pmatrix} \langle N' || k_z^{(1)} || N \rangle$$

$$\langle S', -M'_S | \tilde{S}_0^{(1)} | S, -M_S \rangle = \langle S', -M'_S | \tilde{S}_Z | S, -M_S \rangle = (-1)^{S'-M'_S} \begin{pmatrix} S' & 1 & S \\ -M'_S & 0 & M_S \end{pmatrix} \langle S' || \tilde{S}^{(1)} || S \rangle$$

où :

- $\langle N' || k_z^{(1)} || N \rangle$ et $\langle S' || \tilde{S}^{(1)} || S \rangle$ sont les éléments de matrice réduits des vecteurs \vec{k}_z et \vec{S} considérés comme tenseurs d'ordre 1 .

- $\delta_{JJ'}$; $\delta_{MM'}$ sont les symboles de Kronecker

- $\left\{ \begin{matrix} J & S' & N' \\ 1 & N & S \end{matrix} \right\}$ est un symbole 6 - J de Wigner

- $\begin{pmatrix} N' & 1 & N \\ -M'_N & 0 & M_N \end{pmatrix}$ et $\begin{pmatrix} S' & 1 & S \\ -M'_S & 0 & M_S \end{pmatrix}$ sont des symboles 3 - J de Wigner.

En utilisant les coefficients donnés dans le tableau (4), les éléments de matrice de \tilde{S}_z s'écrivent :

$$\langle N+1, S, J, M | \tilde{S}_z | N, S, J, M \rangle = + \frac{\sqrt{(N+1)^2 - \Lambda^2} f(J+N+1, S) f(S, N-J)}{2(N+1) \sqrt{(2N+1)(2N+3)}}$$

$$\langle N-1, S, J, M | \tilde{S}_z | N, S, J, M \rangle = + \frac{\sqrt{N^2 - \Lambda^2} f(J+N; S) f(S, N-J-1)}{2N \sqrt{(2N-1)(2N+1)}}$$

$$\langle N, S, J, M | \tilde{S}_z | N, S, J, M \rangle = \frac{-\Lambda [J(J+1) - S(S+1) - N(N+1)]}{2N(N+1)}$$

Les éléments de matrice de \tilde{S}_z^2 , qui s'en déduisent facilement, sont diagonaux en S, J, M, et tels que $\Delta N = 0 ; \pm 1 ; \pm 2$.

Eléments de matrice de \hat{S}_Z dans la base $|S; -M_S\rangle : \langle S'; -M'_S | \hat{S}_Z | S; -M_S \rangle = -\delta_{S'S'} \delta_{M'_S M_S} M_S$

Eléments de matrice de k_{ZZ} dans la base $|N; M_N\rangle$

	$N' = N - 1$	$N' = N$	$N' = N + 1$
$\langle N'; M'_N k_{ZZ} N; M_N \rangle$	$\frac{\sqrt{N^2 - M_N^2} \sqrt{N^2 - \Lambda^2}}{N \sqrt{4N^2 - 1}}$	$\frac{M_N \Lambda}{N(N+1)}$	$\frac{\sqrt{(N+1)^2 - M_N^2} \sqrt{(N+1)^2 - \Lambda^2}}{(N+1) \sqrt{(2N+1)(2N+3)}}$

Symboles 3 J de Wigner

	$N' = N - 1$	$N'_r = N$	$N' = N + 1$
$\begin{pmatrix} N' & 1 & N \\ -M_N & 0 & M_N \end{pmatrix}$	$(-1)^{N-M_N} \frac{\sqrt{N^2 - M_N^2}}{\sqrt{N(2N-1)(2N+1)}}$	$(-1)^{N-M_N} \frac{M_N}{\sqrt{N(N+1)(2N+1)}}$	$(-1)^{N+M_N+1} \frac{\sqrt{(N+1)^2 - M_N^2}}{\sqrt{(N+1)(2N+1)(2N+3)}}$

Symboles 6 J de Wigner

	$N' = N - 1$	$N' = N$	$N' = N + 1$
$\begin{Bmatrix} J & S & N' \\ 1 & N & S \end{Bmatrix}$	$(-1)^{J+N+S} \frac{f(J+N; S) f(S; N-J-1)}{2\sqrt{S(S+1)(2S+1)} \sqrt{N(2N-1)(2N+1)}}$	$(-1)^{J+N+S} \frac{J(J+1) - N(N+1) - S(S+1)}{2\sqrt{S(S+1)(2S+1)} \sqrt{N(N+1)(2N+1)}}$	$(-1)^{J+S+N+1} \frac{f(J+N+1; S) f(S; N-J)}{2\sqrt{S(S+1)(2S+1)} \sqrt{(N+1)(2N+1)(2N+3)}}$



V - ETUDE DU DEDOUBLEMENT Λ

Compte tenu de la grande résolution obtenue en spectroscopie hertzienne, l'approximation négligeant les interactions entre états électroniques s'avère souvent insuffisante, et il faut alors prendre en compte les termes du hamiltonien non diagonaux en Λ , soit : $\mathcal{H}_\Lambda = (2B + A) (\tilde{L}_x \tilde{S}_x + \tilde{L}_y \tilde{S}_y) + 2B (J_x \tilde{L}_x + J_y \tilde{L}_y)$.

Dans cette expression, A et B, qui dépendent des coordonnées électroniques, doivent être considérés non plus comme des constantes, mais comme des opérateurs. Notre connaissance du mouvement électronique étant trop incomplète pour résoudre le problème en toute rigueur, nous nous limitons à l'hypothèse de la " pure precession ", suivant laquelle ces opérateurs se réduisent à une simple multiplication par une constante, constante variant suivant l'état électronique.

Les éléments de matrice de \mathcal{H}_Λ s'expriment en fonction des termes :

$$\langle \Lambda | B L_y | \Lambda \pm 1 \rangle \text{ et } \langle \Lambda | A L_y | \Lambda \pm 1 \rangle .$$

Le hamiltonien \mathcal{H}_Λ est explicité suivant la base (a), où \tilde{S}_z et J_z sont diagonaux, car les opérateurs \tilde{S}_x ; \tilde{S}_y ; J_x ; J_y y sont bien connus.

En introduisant $\tilde{L}_\pm = \tilde{L}_x \pm i \tilde{L}_y$ dont les éléments de matrice, donnés dans le tableau 3, sont définis dans le sous espace $| E_e ; -\Lambda \rangle :$

$$\mathcal{H}_\Lambda = \frac{1}{2} [(2B + A) (\tilde{L}_+ \tilde{S}_- + \tilde{L}_- \tilde{S}_+) + 2B (J_+ \tilde{L}_- + J_- \tilde{L}_+)]$$

Les éléments non nuls de \mathcal{H}_Λ s'écrivent :

$$\begin{aligned} \langle \Lambda ; S ; \Omega ; J ; M | \mathcal{H}_\Lambda | \Lambda + 1 ; \Omega ; S ; J ; M \rangle &= \langle \langle E_e ; -\Lambda | \otimes \langle S ; -\Sigma | \left| (2B + A) \tilde{L}_- \tilde{S}_+ \right| | S ; -\Sigma + 1 \rangle \otimes | E_e ; -\Lambda - 1 \rangle \rangle \\ &= f(S ; \Sigma - 1) \langle \Lambda | (2B + A) L_y | \Lambda + 1 \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \Lambda ; \Omega ; S ; J ; M | \mathcal{H}_\Lambda | \Lambda - 1 ; \Omega ; S ; J ; M \rangle &= \langle \langle E_e ; -\Lambda | \otimes \langle S ; -\Sigma | \left| (2B + A) \tilde{L}_+ \tilde{S}_- \right| | S ; -\Sigma - 1 \rangle \otimes | E_e ; -\Lambda + 1 \rangle \rangle \\ &= f(S ; \Sigma) \langle \Lambda | (2B + A) L_y | \Lambda - 1 \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \Lambda; \Omega; S; J; M | \mathcal{H}_\Lambda | \Lambda + 1; \Omega + 1; S; J; M \rangle &= \langle \langle E_e; -\Lambda | \otimes \langle J; +\Omega | \left| B \tilde{J}_+ \tilde{L}_- \right| | J; \Omega + 1 \rangle \otimes | E_e; -\Lambda - 1 \rangle \rangle \\ &= f(J; \Omega) \langle \Lambda | 2B L_y | \Lambda + 1 \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \Lambda; \Omega; S; J; M | \mathcal{H}_\Lambda | \Lambda - 1; \Omega - 1; S; J; M \rangle &= \langle \langle E_e; -\Lambda | \otimes \langle J; \Omega | \left| B \tilde{J}_- \tilde{L}_+ \right| | J; \Omega - 1 \rangle \otimes | E_e; -\Lambda + 1 \rangle \rangle \\ &= f(J; \Omega - 1) \langle \Lambda | 2B L_y | \Lambda - 1 \rangle \end{aligned}$$

La dégénérescence entre les états définis par $\pm [\Lambda ; \Sigma]$ étant levée, les vecteurs de base correspondant, respectivement notés $| + \rangle$ et $| - \rangle$, ne sont plus des représentations irréductibles du groupe de symétrie de la molécule dans l'approximation de Born - Oppenheimer. Compte tenu de ce que les deux sens de rotation autour de Gz doivent demeurer équivalents, de nouveaux vecteurs de base, respectivement symétriques et antisymétriques pour le changement d'orientation de Gz, traduisent mieux cette propriété que ceux antérieurement utilisés. Nous les noterons :

$$\begin{aligned} | s \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [| + \rangle + | - \rangle] \\ | a \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [| + \rangle - | - \rangle] \end{aligned}$$

En l'absence de spin nucléaire, la matrice du hamiltonien, dans la base où nous l'avons explicitée, se met sous la forme de pavés en J. Après passage dans la nouvelle base, chaque pavé se réduit à 2 sous pavés, dont la diagonalisation directe conduit à la détermination des niveaux d'énergie.

En toute rigueur, il faut tenir compte dans l'expression d'un niveau d'énergie des perturbations apportées par tous les états accessibles à la molécule et vérifiant avec l'état considéré la relation $\Delta\Lambda = \pm 1$. En fait, ces états sont souvent mal connus et très éloignés les uns des autres. Il est alors possible de ne tenir compte que d'un seul de ces états, le plus proche du niveau électronique étudié. Un des cas les plus fréquents correspond à un état ${}^2\Pi$, perturbé par un état ${}^2\Sigma$. Dans ces conditions, le hamiltonien s'exprime sous forme de pavés en J de rang 6, réduits ensuite en sous pavés de rang 3. La diagonalisation directe ne pose alors aucun problème.

VI — STRUCTURE HYPERFINE

A) DIFFÉRENTS TYPES DE COUPLAGE

Aux perturbations des niveaux électroniques liées au spin électronique et à la rotation des noyaux, il convient d'ajouter celle liée à la présence d'un spin nucléaire.

Le moment cinétique total \vec{F} est une constante du mouvement ainsi que sa projection M_F sur l'axe GZ fixe.

L'espace des états est le produit tensoriel d'un certain nombre de sous espaces :

- Le sous espace des états électroniques non perturbés : $| H_e ; -\Lambda \rangle$
- Le sous espace des spins électroniques. Suivant que l'interaction spin - axe est plus ou moins importante, l'axe internucléaire joue, ou non, un rôle privilégié dans ce sous espace, qui est noté suivant les cas : $| S ; -M_S \rangle$ ou $| S ; -\Sigma \rangle$.
- Le sous espace des spins nucléaires est caractérisé de la même façon, soit par $| I ; -M_I \rangle$, soit par $| I ; -\Omega_I \rangle$.
- Le sous espace des rotations, enfin, est représenté par les vecteurs $| F ; M_F \rangle$.

Suivant les ordres de grandeur de ces différentes perturbations, il est possible d'envisager plusieurs types de couplage de ces sous espaces (11).

1) Cas (a) de Hund :

Dans ce type de couplage, la perturbation liée au spin électronique est nettement prédominante, et l'espace des états est obtenu en couplant d'abord les sous espaces $| H_e ; -\Lambda \rangle$ et $| S ; -\Sigma \rangle$.

En effet, à cause de l'importance du couplage spin-axe internucléaire, l'axe Gz joue un rôle privilégié dans le sous espace des spins.

L'espace des états est représenté par :

$$| H_e ; -\Lambda ; S ; -\Sigma \rangle \otimes | I ; \alpha \rangle \otimes | F ; M_F \rangle \quad \text{où } \alpha \text{ désigne tantôt } -M_I, \text{ tantôt } -\Omega_I,$$

suivant les ordres de grandeur respectifs du couplage hyperfin et de la rotation d'ensemble.

a) Cas a_α

Il suppose que le spin nucléaire, comme le spin électronique, soit peu perturbé par la rotation d'ensemble. Le sous espace des spins nucléaires est alors caractérisé par $| I; -\Omega_I \rangle$, et l'espace des états désignés par :

$$| H_e; -\Lambda ; S; -\Omega \rangle \otimes | I; -\Omega_I \rangle \otimes | F ; M_F \rangle \quad \text{ou encore :}$$

$$| H_e; -\Lambda ; S ; I ; S + I; -\Omega_F \rangle \otimes | F ; M_F \rangle \quad \text{noté :}$$

$$| \Omega ; S ; I ; S + I ; F ; \Omega_F ; M_F \rangle$$

Alors que le couplage spin axe, de type magnétique, est proportionnel au magnéton de Bohr pour le spin électronique et au magnéton nucléaire pour le spin nucléaire, le découplage lié aux forces de Coriolis est du même ordre de grandeur pour les deux types de spin.

On peut donc s'attendre à ce que l'effet de ce découplage, souvent appréciable sur le spin électronique, devienne important sur le spin nucléaire. Aussi le cas a_α est-il peu fréquent.

b) Cas a_β

Lorsque le couplage spin nucléaire axe est fortement perturbé par la rotation d'ensemble, le sous espace des spins nucléaires peut être représenté par $| I; -M_I \rangle$.

L'espace des états s'obtient en couplant tout d'abord les deux perturbations opérant dans $| I; -M_I \rangle$ et $| F ; M_F \rangle$, soit : $| H_e; -\Lambda ; S; -\Omega \rangle \otimes | F ; I ; F - I = J ; M_F \rangle$ que l'on note :

$$| \Lambda ; S ; \Omega ; J ; I ; F ; M_F \rangle .$$

2) Cas (b) de Hund :

Il faut alors envisager ensemble les trois types de perturbation, l'interaction spin électronique axe n'étant plus prépondérante.

Les sous espaces de spins sont caractérisés respectivement par $| S; -M_S \rangle$ et $| I; -M_I \rangle$.

L'espace des états s'obtient de différentes façons, suivant le classement des trois perturbations.

a) Cas $b\beta_1$ ou représentation F_1

L'espace des états se met sous la forme :

$$|H_e; -\Lambda\rangle \otimes |I; -M_I\rangle \otimes |F; S; F - S = F_1; M_F\rangle \quad \text{puis :}$$

$$|H_e; -\Lambda\rangle \otimes |F; S; F_1; I; F_1 - I = N; M_F\rangle \quad \text{noté}$$

$$|\Lambda; S; I; F_1; N; F; M_F\rangle$$

b) Cas $b\beta_2$ ou représentation J

L'espace des états s'écrit :

$$|H_e; -\Lambda\rangle \otimes |S; -M_S\rangle \otimes |F; I; F - I = J; M_F\rangle \quad \text{puis :}$$

$$|H_e; -\Lambda\rangle \otimes |F; I; J; S; J - S = N; M_F\rangle \quad \text{noté}$$

$$|\Lambda; N; S; J; I; F; M_F\rangle$$

c) Cas $b\beta_3$ ou représentation F_3

Les différents couplages s'effectuent cette fois de la façon suivante :

$$|H_e; -\Lambda\rangle \otimes |S; I; I + S = F_3; -M_{F_3}\rangle \otimes |F; M_F\rangle \quad \text{puis :}$$

$$|H_e; -\Lambda\rangle \otimes |S; I; F_3; F - F_3 = N; F; M_F\rangle \quad \text{noté}$$

$$|\Lambda; N; S; I; F_3; F; M_F\rangle$$

B) FORME DU HAMILTONIEN D'INTERACTION MAGNETIQUE

La présence d'un spin nucléaire donne naissance à deux types d'interaction : d'une part, l'interaction magnétique spin - orbite, d'autre part l'interaction spin électronique - spin nucléaire (11) (12).

Si la probabilité de présence des électrons à l'intérieur du noyau porteur de spin reste nulle, et en l'absence de quadripole électrique nucléaire, les interactions spin électronique - spin nucléaire, se ramènent à l'interaction de deux dipôles magnétiques et se mettent sous la forme d'un terme proportionnel à :

$$\frac{3 (\vec{I} \cdot \vec{r}) (\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{I} \cdot \vec{S}}{r^3}$$

Le hamiltonien complet de structure magnétique hyperfine s'écrit alors :

$$H_{hf} = \frac{2g_I \mu_0 \mu_N}{r^3} \left[\vec{I} \cdot \vec{L} + \frac{3 (\vec{I} \cdot \vec{r}) (\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^2} - \vec{I} \cdot \vec{S} \right]$$

\vec{r} désigne l'observable vectorielle caractérisant la position de l'électron responsable de la structure hyperfine par rapport au noyau doué de spin nucléaire, $|\vec{r}|$ étant l'observable scalaire correspondante.

g_I est le facteur de Landé du noyau, μ_0 et μ_N le magnéton de Bohr et le magnéton nucléaire.

Compte tenu de la présence de \vec{r} et r , ce hamiltonien agit dans l'espace des états des mouvements orbitaux électroniques de l'approximation de Born - Oppenheimer.

Comme H_{hf} représente un effet très petit devant les effets considérés précédemment, il est tout indiqué de le transformer en un opérateur n'agissant que dans le sous espace des états obtenu par produit tensoriel des états de spin électronique, de spin nucléaire et de rotation d'ensemble.

Le hamiltonien H_{hf} étant une fonction des observables définissant la position de l'électron porteur de spin, le calcul des éléments de matrice de cet opérateur s'effectue facilement dans le cadre de la mécanique ondulatoire.

Il est commode d'introduire les systèmes de coordonnées suivants, liés à la molécule :

- Les coordonnées cylindriques (z' , ρ , φ) centrées sur le noyau doué de spin et dont l'axe z' coïncide avec l'axe de la molécule.

— Les coordonnées sphériques (r, χ, φ) centrées également sur le noyau doué de spin, et où χ désigne l'angle du rayon vecteur \vec{r} avec l'axe de la molécule.

Etant donné que la quasi dégénérescence des niveaux électroniques est directement liée à l'observable φ , celle-ci va jouer un rôle nettement différent de celui des autres variables. Il est donc intéressant, dans l'expression du hamiltonien, de séparer les termes dépendant de φ de ceux qui dépendent des deux autres variables.

En utilisant les systèmes d'axes précédemment définis, le hamiltonien s'écrit :

$$\begin{aligned}
 H_{hf} = & a' \vec{\tilde{I}} \cdot \vec{\tilde{L}} + (b' + c') \tilde{I}_z \tilde{S}_z + \frac{1}{2} b' [\tilde{I}_+ \tilde{S}_- + \tilde{I}_- \tilde{S}_+] \\
 & + \frac{1}{2} d' [e^{2i\varphi} \tilde{I}_- \tilde{S}_- + e^{-2i\varphi} \tilde{I}_+ \tilde{S}_+] \\
 & + e' [e^{i\varphi} (\tilde{S}_- \tilde{I}_z + \tilde{I}_- \tilde{S}_z) + e^{-i\varphi} (\tilde{S}_+ \tilde{I}_z + \tilde{I}_+ \tilde{S}_z)]
 \end{aligned}$$

où :

$$\tilde{I}_{\pm} = \tilde{I}_x \pm i \tilde{I}_y$$

$$\tilde{S}_{\pm} = \tilde{S}_x \pm i \tilde{S}_y$$

$$a' = 2 g_I \mu_o \mu_N \times \frac{1}{r^3}$$

$$b' = - g_I \mu_o \mu_N \frac{3 \cos^2 \chi - 1}{r^3}$$

$$c' = 3 g_I \mu_o \mu_N \frac{3 \cos^2 \chi - 1}{r^3}$$

$$d' = 3 g_I \mu_o \mu_N \frac{\sin^2 \chi}{r^3}$$

$$e' = 3 g_I \mu_o \mu_N \frac{\sin \chi \cos \chi}{r^3}$$

Compte tenu du rôle de la variable φ , il est clair que les fonctions d'onde, dans le sous espace des états électroniques non perturbés, sont des combinaisons linéaires des deux fonctions :

$$\Psi(r; \chi; \varphi) = \psi(r; \chi) e^{\pm i \Lambda \varphi}$$

Les termes dépendant de r et χ d'une part, de φ d'autre part étant bien séparés, la moyenne sur r et χ s'effectue sans difficulté. Nous introduirons les notations suivantes :

$$a = \langle a' \rangle_{r; \chi}$$

$$b = \langle b' \rangle_{r; \chi}$$

$$c = \langle c' \rangle_{r; \chi}$$

$$d = \langle d' \rangle_{r; \chi}$$

$$e = \langle e' \rangle_{r; \chi}$$

En prenant la moyenne sur φ , les termes de \mathcal{H}_{hf} indépendants de φ n'apportent qu'une contribution sous forme d'éléments diagonaux, alors que les termes contenant $e^{\pm i m \varphi}$, de la forme $\Delta \Lambda = \mp m$, n'interviennent que s'ils connectent des états quasi dégénérés, c'est-à-dire lorsque $|m| = 2 \Lambda$.

C'est le cas, en particulier des termes contenant $e^{\pm 2 i \varphi}$ en facteur, qui, pour un état Π , sont susceptibles de connecter les deux niveaux d'un doublet Λ .

Lorsque la probabilité de présence de l'électron responsable du spin électronique dans le noyau doué de spin nucléaire n'est pas nulle, l'interaction spin - spin doit être complétée par un terme d'origine relativiste, qui s'écrit sous la forme :

$$\frac{16 \Pi}{3} g_I \mu_O \mu_N |\Psi_{(o)}|^2 \vec{I} \vec{S}$$

où $|\Psi_{(o)}|^2$ est la densité de probabilité de présence de l'électron à l'intérieur du noyau.

Ce terme additionnel s'introduit facilement dans le hamiltonien de structure magnétique hyperfine, en modifiant la définition de b qui prend alors la forme suivante :

$$b = g_I \mu_O \mu_N \langle \frac{3 \cos \chi - 1}{r^3} \rangle_{r; \chi} + \frac{16 \Pi}{3} g_I \mu_O \mu_N |\Psi_{(o)}|^2$$

C) CALCUL DES ELEMENTS DE MATRICE DANS LA BASE $a\beta$

En introduisant les vecteurs unitaires $\vec{k}_x, \vec{k}_y, \vec{k}_z$ portés par les axes G_x, G_y, G_z , et leurs combinaisons linéaires $\vec{k}_{\pm} = \vec{k}_x \pm i \vec{k}_y$, le hamiltonien \mathcal{H}_{hf} peut se mettre sous la forme :

$$\mathcal{H}_{hf} = \mathcal{H}_{hf}^{(0)} + \mathcal{H}_{hf}^{(1)} + \mathcal{H}_{hf}^{(2)} \quad \text{où :}$$

$$\mathcal{H}_{hf}^{(0)} = [a \tilde{L}_z + (b+c) \tilde{S}_z] (\tilde{I} \tilde{k}_z) + \frac{1}{2} b [(\tilde{I} \tilde{k}_+) \tilde{S}_- + (\tilde{I} \tilde{k}_-) \tilde{S}_+]$$

$$\mathcal{H}_{hf}^{(1)} = \frac{a}{2} [(\tilde{I} \tilde{k}_+) \tilde{L}_- + (\tilde{I} \tilde{k}_-) \tilde{L}_+] + e \left\{ e^{i\varphi} [\tilde{S}_- (\tilde{I} \tilde{k}_z) + (\tilde{I} \tilde{k}_-) \tilde{S}_z] \right. \\ \left. + e^{-i\varphi} [\tilde{S}_+ (\tilde{I} \tilde{k}_z) + (\tilde{I} \tilde{k}_+) \tilde{S}_z] \right\}$$

$$\mathcal{H}_{hf}^{(2)} = \frac{d}{2} [e^{2i\varphi} (\tilde{I} \tilde{k}_-) \tilde{S}_- + e^{-2i\varphi} (\tilde{I} \tilde{k}_+) \tilde{S}_+]$$

Les éléments de matrice des opérateurs \tilde{L}_z ; \tilde{S}_z ; \tilde{L}_\pm ; \tilde{S}_\pm sont bien connus. Le calcul des éléments de matrice du hamiltonien se réduit donc au calcul des éléments de matrice des opérateurs $(\tilde{I} \tilde{k}_+)$; $(\tilde{I} \tilde{k}_-)$ et $(\tilde{I} \tilde{k}_z)$.

Ces éléments se calculent par la méthode précédemment utilisée pour déterminer les éléments de matrice de \tilde{S}_z dans la base (b) :

$$\langle \Lambda' \Omega' J' I' F' M_F' | \tilde{I} \tilde{k} | \Lambda \Omega J I F M_F \rangle = (-1)^{J+I'+F} \delta_{FF'} \delta_{M_F M_F'} \begin{Bmatrix} F & I & J' \\ 1 & J & I \end{Bmatrix} \langle J' || \tilde{k}^{(1)} || J \rangle \langle I' || \tilde{I}^{(1)} || I \rangle$$

$$\text{avec } \langle J', M' | \tilde{k}_0^{(1)} | J, M \rangle = \langle J' M' | k_z | J M \rangle = (-1)^{J'-M'} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & 0 & M \end{pmatrix} \langle J' || \tilde{k}^{(1)} || J \rangle$$

$$\langle I'; -M'_I | \tilde{I}_0^{(1)} | I; -M_I \rangle = \langle I'; -M'_I | \tilde{I}_z | I; -M_I \rangle = (-1)^{I'-M'_I} \begin{pmatrix} I' & 1 & I \\ -M'_I & 0 & M_I \end{pmatrix} \langle I' || \tilde{I}^{(1)} || I \rangle$$

En utilisant les coefficients exprimés dans les tableaux 4 et 5, les éléments non nuls des opérateurs $\tilde{I} \tilde{k}$ se calculent facilement. Ils sont rassemblés dans le tableau 6. L'utilisation des éléments de matrice des opérateurs \tilde{L}_z ; \tilde{S}_z ; \tilde{L}_\pm ; \tilde{S}_\pm fournis par le tableau 3, conduit alors à la détermination de tous les éléments de matrice du hamiltonien \mathcal{H}_{hf} .

1) Eléments de matrice de $\mathcal{H}_{hf}^{(0)}$

Le hamiltonien $\mathcal{H}_{hf}^{(0)}$ ne contient que des termes diagonaux en Λ et représente, dans la plupart des cas, la majeure partie de l'énergie d'interaction magnétique.

— Éléments de matrice de \hat{I}_Z dans la base $| I ; - M_I \rangle$ $\langle I' ; - M_I' | \hat{I}_Z | I ; - M_I \rangle = - \delta_{I,I'} \delta_{M_I, M_I'}$

— Éléments de matrice de $k_{zZ} ; k_{+Z} ; k_{-Z}$ dans la base $| J ; \Omega ; M \rangle$

	$\langle J ; \Omega ; M k_{zZ} J' ; \Omega ; M \rangle$	$\langle J ; \Omega ; M k_{+Z} J' ; \Omega + 1 ; M \rangle$	$\langle J ; \Omega ; M k_{-Z} J' ; \Omega - 1 ; M \rangle$
$J' = J - 1$	$\frac{\sqrt{J^2 - M^2} \sqrt{J^2 - \Omega^2}}{J \sqrt{4J^2 - 1}}$	$\frac{i \sqrt{J^2 - M^2} \sqrt{(J - \Omega)(J - \Omega - 1)}}{J \sqrt{4J^2 - 1}}$	$\frac{i \sqrt{J^2 - M^2} \sqrt{(J + \Omega)(J + \Omega - 1)}}{J \sqrt{4J^2 - 1}}$
$J' = J$	$\frac{M \Omega}{J(J+1)}$	$\frac{i M \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega+1)}}{J(J+1)}$	$\frac{-i M \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega-1)}}{J(J+1)}$
$J' = J + 1$	$\frac{\sqrt{(J+1)^2 - M^2} \sqrt{(J+1)^2 - \Omega^2}}{(J+1) \sqrt{(2J+1)(2J+3)}}$	$\frac{-i \sqrt{(J+1)^2 - M^2} \sqrt{(J+\Omega+1)(J+\Omega+2)}}{(J+1) \sqrt{(2J+1)(2J+3)}}$	$\frac{-i \sqrt{(J+1)^2 - M^2} \sqrt{(J-\Omega+1)(J-\Omega+2)}}{J \sqrt{(2J+1)(2J+3)}}$

TABLEAU - 5.



Eléments de matrice des opérateurs $(\vec{I} \cdot \vec{k})$ dans la base $a\beta$

	$\langle J; \Omega \vec{I} \cdot \vec{k}_z J'; \Omega \rangle$	$\langle J; \Omega \vec{I} \cdot \vec{k}_+ J'; \Omega + 1 \rangle$	$\langle J; \Omega \vec{I} \cdot \vec{k}_- J'; \Omega - 1 \rangle$
$J' = J - 1$	$\frac{\sqrt{J^2 - \Omega^2} f(F+J; I) f(I; J - F - 1)}{2J \sqrt{(2J-1)(2J+1)}}$	$\frac{i \sqrt{(J-\Omega)(J-\Omega-1)} f(F+J; I) f(I; J - F - 1)}{2J \sqrt{4J^2 - 1}}$	$\frac{i \sqrt{(J+\Omega)(J+\Omega-1)} f(F+J; I) f(I; J - F - 1)}{2J \sqrt{4J^2 - 1}}$
$J' = J$	$\frac{-\Omega [F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)]}{2J(J+1)}$	$\frac{-i \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega+1)} [F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)]}{2J(J+1)}$	$\frac{i \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega-1)} [F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)]}{2J(J+1)}$
$J' = J + 1$	$\frac{+\sqrt{(J+1)^2 - \Omega^2} f(F+J+1; I) f(I; J - F)}{2(J+1) \sqrt{(2J+1)(2J+3)}}$	$\frac{-i \sqrt{(J+\Omega+1)(J+\Omega+2)} f(F+J+1; I) f(I; J - F)}{2(J+1) \sqrt{(2J+1)(2J+3)}}$	$\frac{-i \sqrt{(J-\Omega+1)(J-\Omega+2)} f(F+J+1; I) f(I; J - F)}{2(J+1) \sqrt{(2J+1)(2J+3)}}$

TABLEAU - 6 -



Lorsque le type de couplage considéré est très proche du cas (a) pur, les éléments non diagonaux en Ω connectent des états très éloignés devant l'énergie d'interaction magnétique hyperfine, et peuvent être négligés.

Dans ces conditions, seul le premier terme est pris en compte. Les seuls éléments non nuls s'écrivent :

$$\left\{ \begin{aligned} \langle J; \Omega | \mathcal{H}_{hf}^{(o)} | J; \Omega \rangle &= [a \Lambda + (b + c) \Sigma] \frac{\Omega [F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)]}{2 J (J+1)} \\ \langle J; \Omega | \mathcal{H}_{hf}^{(o)} | J+1; \Omega \rangle &= - [a \Lambda + (b + c) \Sigma] \frac{\sqrt{(J+1)^2 - \Omega^2} f(F+J+1; I) f(I, J-F)}{2 (J+1) \sqrt{(2J+1)(2J+3)}} \\ \langle J; \Omega | \mathcal{H}_{hf}^{(o)} | J-1; \Omega \rangle &= - [a \Lambda + (b + c) \Sigma] \frac{\sqrt{J^2 - \Omega^2} f(F+J; I) f(I; J-F-1)}{2 J \sqrt{4J^2 - 1}} \end{aligned} \right.$$

Dans les cas de couplage intermédiaires, les éléments de la forme $\Delta\Omega = \pm 1$ cessent d'être négligeables. Ils s'écrivent :

$$\left\{ \begin{aligned} \langle J; \Omega | \mathcal{H}_{hf}^{(o)} | J; \Omega+1 \rangle &= -\frac{b}{2} \sqrt{S(S+1) - \Sigma(\Sigma+1)} \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega+1)} \frac{F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)}{2J(J+1)} \\ \langle J; \Omega | \mathcal{H}_{hf}^{(o)} | J; \Omega-1 \rangle &= -\frac{b}{2} \sqrt{S(S+1) - \Sigma(\Sigma-1)} \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega-1)} \frac{F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)}{2J(J+1)} \\ \langle J; \Omega | \mathcal{H}_{hf}^{(o)} | J+1; \Omega+1 \rangle &= -\frac{b}{2} \sqrt{S(S+1) - \Sigma(\Sigma+1)} \sqrt{(J+\Omega+1)(J+\Omega+2)} \frac{f(F+J+1; I) f(I; J-F)}{2(J+1) \sqrt{(2J+1)(2J+3)}} \\ \langle J; \Omega | \mathcal{H}_{hf}^{(o)} | J+1; \Omega-1 \rangle &= +\frac{b}{2} \sqrt{S(S+1) - \Sigma(\Sigma-1)} \sqrt{(J-\Omega+1)(J-\Omega+2)} \frac{f(F+J+1; I) f(I; J-F)}{2(J+1) \sqrt{(2J+1)(2J+3)}} \\ \langle J; \Omega | \mathcal{H}_{hf}^{(o)} | J-1; \Omega+1 \rangle &= \frac{b}{2} \sqrt{S(S+1) - \Sigma(\Sigma+1)} \sqrt{(J-\Omega)(J-\Omega-1)} \frac{f(F+J; I) f(I; J-F-1)}{2 J \sqrt{4J^2 - 1}} \\ \langle J; \Omega | \mathcal{H}_{hf}^{(o)} | J-1; \Omega-1 \rangle &= -\frac{b}{2} \sqrt{S(S+1) - \Sigma(\Sigma-1)} \sqrt{(J+\Omega)(J+\Omega-1)} \frac{f(F+J; I) f(I; J-F-1)}{2 J \sqrt{4J^2 - 1}} \end{aligned} \right.$$

En fait, la différence d'énergie entre les niveaux correspondant à J, et J ± 1 étant très grande devant l'énergie d'interaction magnétique hyperfine, un calcul au premier ordre permet de se limiter aux termes diagonaux en J.

2) Eléments de matrice de $\mathcal{H}_{hf}^{(1)}$

Le hamiltonien $\mathcal{H}_h^{(1)}$ ne contient que des termes de la forme $\Delta\Lambda = \pm 1$. Si l'on excepte le cas des états $^1\Sigma$, où le hamiltonien ne contient plus de termes diagonaux en Λ , la contribution de $\mathcal{H}_h^{(1)}$ est négligeable puisque notre calcul se limite au premier ordre de la théorie des perturbations sur les niveaux électroniques.

3) Eléments de matrice de $\mathcal{H}_{hf}^{(2)}$

Le hamiltonien $\mathcal{H}_{hf}^{(2)}$ ne contient que des termes de la forme $\Delta\Lambda = \pm 2$.

L'influence de ces termes est donc essentielle dans le cas des états Π , où ils connectent des états quasi - dégénérés.

En effet, si $|+\rangle$ et $|-\rangle$ désignent les vecteurs de base correspondant à $|+\Lambda; +\Omega\rangle$ et $|-\Lambda; -\Omega\rangle$, nous avons vu qu'une nouvelle base, formée de vecteurs respectivement symétriques et antisymétriques par rapport au changement de signe de Λ , est mieux adaptée au problème. On la note :

$$|s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|+\rangle + |-\rangle]$$

$$|a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|+\rangle - |-\rangle]$$

En se limitant au premier ordre, la contribution du hamiltonien \mathcal{H}_{hf} se réduit aux termes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle s | \mathcal{H}_{hf} | s \rangle = \langle + | \mathcal{H}_{hf} | + \rangle + \langle + | \mathcal{H}_{hf} | - \rangle \\ \langle a | \mathcal{H}_{hf} | a \rangle = \langle + | \mathcal{H}_{hf} | + \rangle - \langle + | \mathcal{H}_{hf} | - \rangle \end{array} \right.$$

car : $\langle + | \mathcal{H}_{hf} | + \rangle = \langle - | \mathcal{H}_{hf} | - \rangle$

$$\langle + | \mathcal{H}_{hf} | - \rangle = \langle - | \mathcal{H}_{hf} | + \rangle$$

Le terme $\langle + | \mathcal{H}_{hf} | + \rangle$ provient du hamiltonien $\mathcal{H}_{hf}^{(0)}$ déjà calculé

Le terme $\langle + | \mathcal{H}_{hf} | - \rangle$ provient, lui, du hamiltonien $\mathcal{H}_{hf}^{(2)}$.

Les seuls éléments non nuls du hamiltonien $\mathcal{H}_{hf}^{(2)}$ sont de la forme :

$$\Delta\Lambda = \pm 2 ; \Delta\Sigma = \mp 1 ; \Delta\Omega = \pm 1 .$$

Dans le cas particulier d'un état ${}^2\Pi$, les seuls états connectés sont donc les états ${}^2\Pi_{1/2}$ et ${}^2\Pi_{3/2}$, et pour un couplage du type (a) pur, il n'y a pas de structure magnétique hyperfine sur le doublet Λ de l'état ${}^2\Pi_{3/2}$.

Le calcul des éléments de matrice, de la forme $\Delta J = 0 ; \pm 1$, s'effectue facilement.

L'élément diagonal en J s'écrit :

$$\langle \Lambda ; \Sigma ; \Omega | \mathcal{H}_{hf} | \Lambda - 2 ; \Sigma + 1 ; \Omega - 1 \rangle = +\frac{d}{2} \sqrt{S(S+1) - \Sigma(\Sigma+1)} \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega-1)} \frac{F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)}{2J(J+1)}$$

soit pour un état $\Pi_{1/2}$

$$\langle \Lambda ; \Sigma ; \Omega | \mathcal{H}_{hf} | \Lambda - 2 ; \Sigma + 1 ; \Omega - 1 \rangle = \frac{d}{2} (J + 1/2) \frac{F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)}{2J(J+1)}$$

Les éléments de la forme $\Delta J = \pm 1$ n'ont qu'une contribution très faible et peuvent être négligés.

Dans les cas de couplage intermédiaire, la séparation entre les états ${}^2\Pi_{1/2}$ et ${}^2\Pi_{3/2}$ n'est pas suffisante pour que les éléments de la forme $\Delta\Lambda = 0 ; \Delta\Omega = \pm 1$ puissent être négligés.

Leur prise en compte, qui se manifeste par un mélange des états ${}^2\Pi_{1/2}$ et ${}^2\Pi_{3/2}$, donne alors naissance à une structure magnétique hyperfine sur le doublet Λ de l'état ${}^2\Pi_{3/2}$.

D) EFFET QUADRIPOLAIRE ELECTRIQUE

Lorsque le spin nucléaire est égal ou supérieur à 1, à l'interaction magnétique hyperfine peut s'ajouter une interaction quadripolaire électrique, liée à la répartition non sphérique des charges dans le noyau.

Ces deux types de perturbation sont souvent du même ordre de grandeur. Ils mettent en jeu des opérateurs agissant dans le même sous espace, et leurs effets sont indiscernables à partir de l'identification des spectres.

Ces deux problèmes ne peuvent donc pas être séparés, et il faut les traiter ensemble, soit par un calcul de perturbation des niveaux de structure fine de la molécule, soit par diagonalisation directe du hamiltonien total comprenant les interactions spin électronique - axe, l'interaction magnétique hyperfine et l'effet quadripolaire électrique.

Cependant, alors que l'interaction magnétique hyperfine, liée à l'existence d'un moment orbital électronique et d'un spin électronique, est spécifique des molécules paramagnétiques, l'effet quadripolaire, lui, est beaucoup plus général et son étude a déjà été abordée dans de nombreux travaux.

D'autre part, parmi les molécules que nous avons étudiées, l'effet quadripolaire ne se manifeste que dans le cas du monosulfure d'azote N S. Notre étude expérimentale de ce radical ne comporte pas de mesures de fréquence, et se limite à une mise en évidence du radical. Nos résultats expérimentaux ne nous permettant donc pas d'illustrer l'étude théorique, nous ne l'entreprendrons pas ici.

III - ETUDE DE QUELQUES RADICAUX LIBRES

Afin d'illustrer les possibilités du spectromètre, nous avons entrepris de mettre en évidence quelques radicaux libres dont les spectres hertziens sont bien connus, tels que SO, NS, CS et OH. Ces radicaux présentent des spectres d'allures très différentes, dont l'analyse s'appuie sur les considérations théoriques précédentes.

I- ETUDE DU MONOXYDE DE SOUFRE SO DANS SON ETAT FONDAMENTAL

A) ALLURE DU SPECTRE

1) Fréquence des transitions

L'état fondamental du monoxyde de soufre est un état $^3\Sigma$. Dans ces conditions, la base la plus adaptée à l'étude des niveaux d'énergie est le cas (b) de Hund.

Les niveaux d'énergie s'obtiennent par diagonalisation directe de la matrice du hamiltonien et s'écrivent, à une constante près : (14)

$$\left\{ \begin{array}{l} W_{J; N = J \pm 1} = B' (J^2 + J + 1) - \frac{\lambda}{3} \pm \sqrt{B'^2 (2J+1)^2 + \lambda^2 - 2\lambda B'} + \frac{\mu}{2} (J-1)(J+2) \\ W_{J; N = J} = B' J (J+1) + \frac{2\lambda}{3} + \frac{\mu}{2} (J-1)(J+2) \\ W_{J=0, N=1} = 2B' - \mu - \frac{4\lambda}{3} \end{array} \right\} \text{ Pour } J \neq 0$$

Dans ces expressions, on a posé $B' = B - \frac{\mu}{2}$

B , λ et μ sont respectivement les constantes de rotation d'ensemble, d'interaction spin - spin, et d'interaction spin - rotation.

Les règles de sélection, pour les transitions de type moment dipolaire électrique, sont :

$$\Delta J = 0 ; \pm 1 ; \Delta N = \pm 1 .$$

2) Effet Zeeman

Le hamiltonien de perturbation lié à la présence d'un champ magnétique s'écrit :

$$\mathcal{H}_Z = \mu_B g_s \vec{S} \cdot \vec{B}_0$$

où μ_B est le magnéton de Bohr, g_s le facteur de Lande de l'électron, et \vec{B}_0 le champ magnétique appliqué.

On néglige ici le moment magnétique induit par la rotation d'ensemble qui, proportionnel au magnéton nucléaire, est beaucoup plus faible.

Tant que l'on se limite aux champs magnétiques faibles, la théorie des perturbations stationnaires au premier ordre est une approximation suffisante.

Les perturbations des niveaux d'énergie sont alors représentées par les éléments diagonaux de \mathcal{H}_Z exprimé dans la base où le hamiltonien non perturbé est diagonal.

En choisissant l'axe GZ de l'espace suivant le champ magnétique \vec{B}_0 , le hamiltonien de perturbation devient : $\mathcal{H}_Z = -\mu_B g_s B_0 S_Z$.

Les éléments de matrice de S_Z sont bien connus dans la base $| S; M_S; N; M_N \rangle$:

$$\langle S'; M'_S; N'; M'_N | S_Z | S; M_S; N; M_N \rangle = \delta_{SS'} \delta_{M_S M'_S} \delta_{NN'} \delta_{M_N M'_N} M_S$$

L'utilisation des coefficients de Clebsch - Gordon (13) permet d'exprimer ces éléments dans la base du cas (b) :

$$\langle N=J; S; J; M | S_Z | N=J, S; J; M \rangle = \frac{M}{J(J+1)}$$

$$\langle N=J-1; S; J; M | S_Z | N=J-1; S; J; M \rangle = \frac{M}{J}$$

$$\langle N=J+1; S; J; M | S_Z | N=J+1; S; J; M \rangle = -\frac{M}{J+1}$$

Dans la base où le hamiltonien non perturbé est diagonal, le hamiltonien de perturbation s'écrit :

$$\mathcal{H}_Z = - \mu_B g_S B_o \begin{pmatrix} \frac{M}{J} \cos^2 \theta_J - \frac{M}{J+1} \sin^2 \theta_J & 0 & \cos \theta_J \sin \theta_J \frac{M (2J+1)}{J (J+1)} \\ 0 & \frac{M}{J (J+1)} & 0 \\ \cos \theta_J \sin \theta_J \frac{M (2J+1)}{J (J+1)} & 0 & \frac{M}{J} \sin^2 \theta_J - \frac{M}{J+1} \cos^2 \theta_J \end{pmatrix}$$

où θ_J est défini par :

$$\operatorname{tg} 2 \theta_J = \frac{2 \sqrt{J (J+1)}}{(2J+1)^2 \frac{B'}{\lambda} - 1} \quad (14)$$

Aux règles de sélection exprimées précédemment, il convient d'ajouter celles qui concernent le nombre quantique M, soit :

$\Delta M = 0$ lorsque le champ magnétique est parallèle au champ électrique hyperfréquence

$\Delta M = \pm 1$ lorsque le champ magnétique est perpendiculaire au champ électrique hyperfréquence.

B) ETUDE EXPERIMENTALE

1) Production des radicaux libres :

Deux méthodes sont utilisées avec des résultats satisfaisants :

– Réaction entre le sulfure de carbonyle O C S et l'oxygène atomique (14)



Les molécules de O C S sont bombardées par un flux d'oxygène atomique, obtenu par passage dans une décharge hyperfréquence. La réaction ayant lieu par chocs, il n'est pas possible de travailler à très basse pression. Cette méthode ne se prête donc pas aux études à haute résolution.

La réaction se poursuit jusqu'à l'obtention d'anhydride sulfureux : $SO \cdot + O \cdot \rightarrow SO_2$.

Les transitions de $S O_2$ étant bien connues, ceci nous permet de vérifier l'efficacité de la réaction.

Le meilleur taux de production de monoxyde de soufre est obtenu pour un large excès de sulfure de carbonyle.

La pression totale étant limitée par la tension d'amorçage entre électrodes Stark, les conditions de travail habituelles sont telles que la pression totale soit d'environ 30μ , la pression partielle en oxygène étant déterminée par la fuite résiduelle du pointeau.

— Destruction de la molécule d'anhydride sulfureux par passage dans une décharge électrique (15)

Cette méthode permet d'obtenir de bons résultats, même à très faible pression.

La résolution obtenue est alors suffisante pour mettre en évidence l'effet Zeeman lié au champ magnétique terrestre.

2) Résultats expérimentaux

— La production d'oxygène atomique nécessaire à la réaction $OCS + O \rightarrow CO + SO$ a été testée en observant un certain nombre de transitions de $S O_2$, $S O_2$ étant produit au cours de la réaction.

A titre d'exemple, la figure (6) présente l'enregistrement de la transition 19. 4. 16 — 20. 3. 17 de $S O_2$ produit par cette réaction.

— La figure (7) met en évidence l'effet du champ magnétique terrestre sur la transition $J = 0 ; N = 1 \rightarrow J = 1 ; N = 0$ du monoxyde de soufre.

Une application numérique de l'étude menée précédemment permet de calculer la perturbation apportée à chaque niveau :

$$\Delta W_{J=0 ; N=1} = - g_s \mu_B B_0 M = 0$$

$$\Delta W_{J=1 ; N=0} = 0,3105 g_s \mu_B B_0 M \quad \text{où } M = 0, \pm 1$$

$$\text{où } g_s \approx 2 \quad \mu_B = 1,3996 \cdot 10^4 \text{ MHz} \cdot T^{-1}$$

SO₂: Transition: 19.4.16 - 20.3.17.

f = 61636,16 MHz

Intensité théorique

I = 2 10⁻⁵ cm⁻¹

SO₂ produit par :



E ≈ 400 V/cm

P = 26 μ

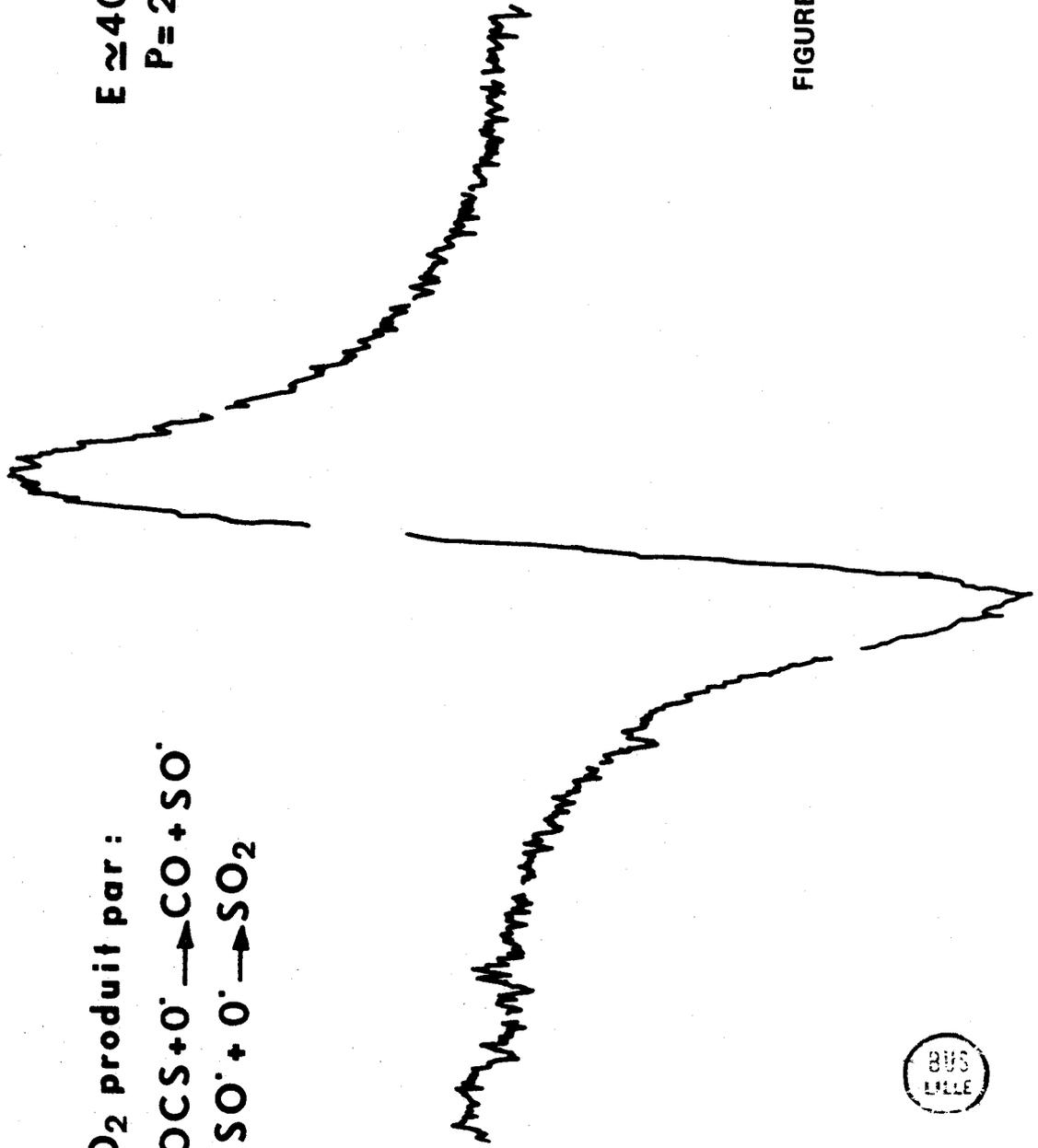


FIGURE - 6 -



RADICAL SO

Transition $J=0, N=1 \rightarrow J=1, N=0$

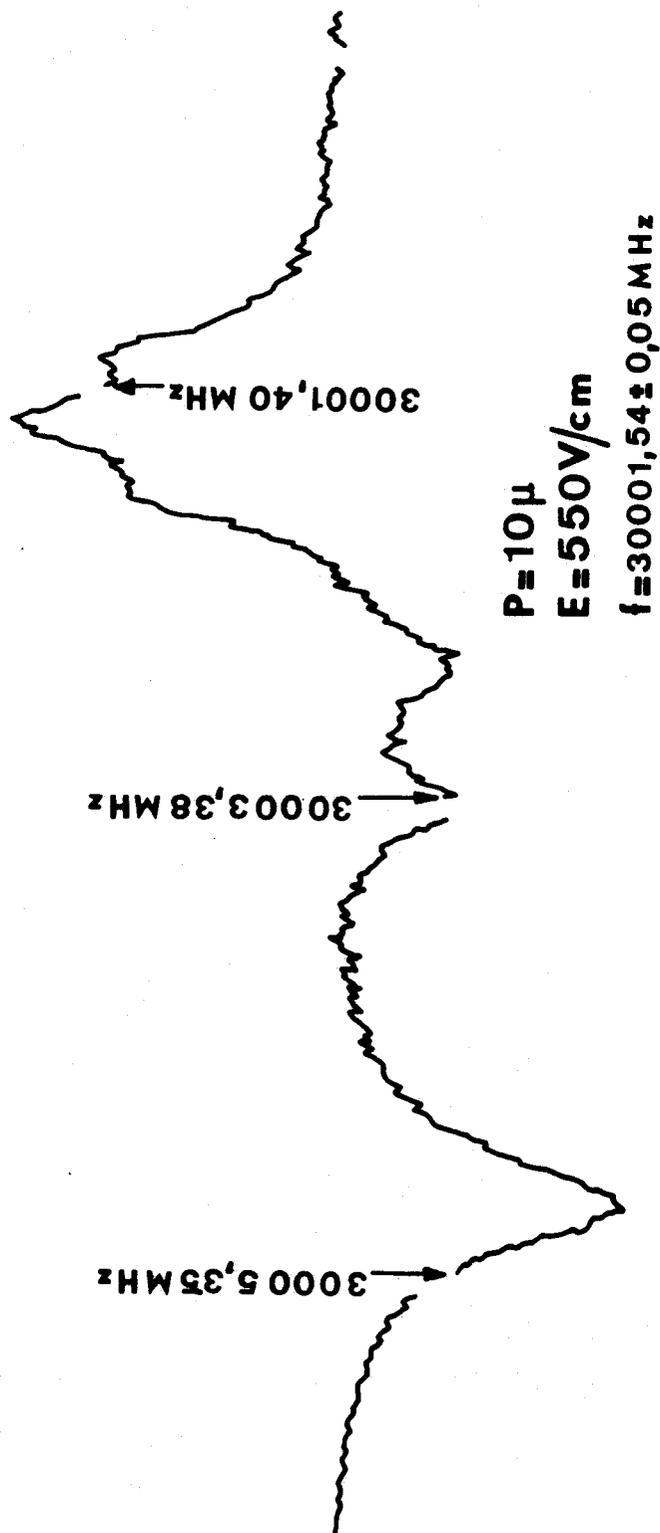


FIGURE - 7 -



Les niveaux correspondant à $M = 0$ n'étant pas perturbés, l'écart en fréquence entre la composante $\Delta M = 0$ et les composantes $\Delta M = \pm 1$ s'écrit : $|\Delta\nu| = 0,87 \cdot 10^4 B_0$ en MHz

L'écart entre les deux composantes latérales, mesuré sur différents enregistrements, donne pour $|\Delta\nu|$ la valeur moyenne : $|\Delta\nu| \simeq 0,35$ MHz, ce qui conduit à $B_0 \simeq 0,375$ Gauss.

Compte tenu de l'orientation approximative de notre cellule, cet ordre de grandeur de la composante du champ magnétique perpendiculaire au champ électrique hyperfréquence est très raisonnable.

— L'effet Stark étant quadratique, il devient rapidement trop faible pour moduler l'absorption. La double modulation et la modulation Zeeman permettent alors l'observation du spectre avec un très bon rapport signal sur bruit.

Les figures 8 et 9 présentent respectivement les enregistrements des transitions $J = 3$, $N = 2 \rightarrow J = 4$, $N = 3$ en double modulation et $J = 1$; $N = 0 \rightarrow J = 2$; $N = 1$ en modulation Zeeman.

— Le spectre hertzien du monoxyde de soufre dans son état fondamental a déjà été étudié (14) (15) (16) et nous nous sommes contentés d'observer un certain nombre de transitions déjà identifiées, rassemblées dans le tableau 7.

J , N → J' , N'	Notre mesure en MHz	Mesure précédente en MHz	Référence bibliographique
0 , 1 → 1 , 0	30 001, 50 ± 0,04	30 001, 58 ± 0,1	[16]
2 , 2 → 2 , 3	36 201, 60 ± 0,08	36 201, 62 ± 0,2	[16]
1 , 0 → 2 , 1	62 931, 58 ± 0,05	62 931, 80 ± 0,2	[16]
3 , 3 → 3 , 4	66 034, 6 ± 0,4	66 034, 94 ± 0,2	[16]
3 , 2 → 4 , 3	138 178, 68 ± 0,1	138 178, 60 ± 0,5	[15]

TABEAU - 7 -

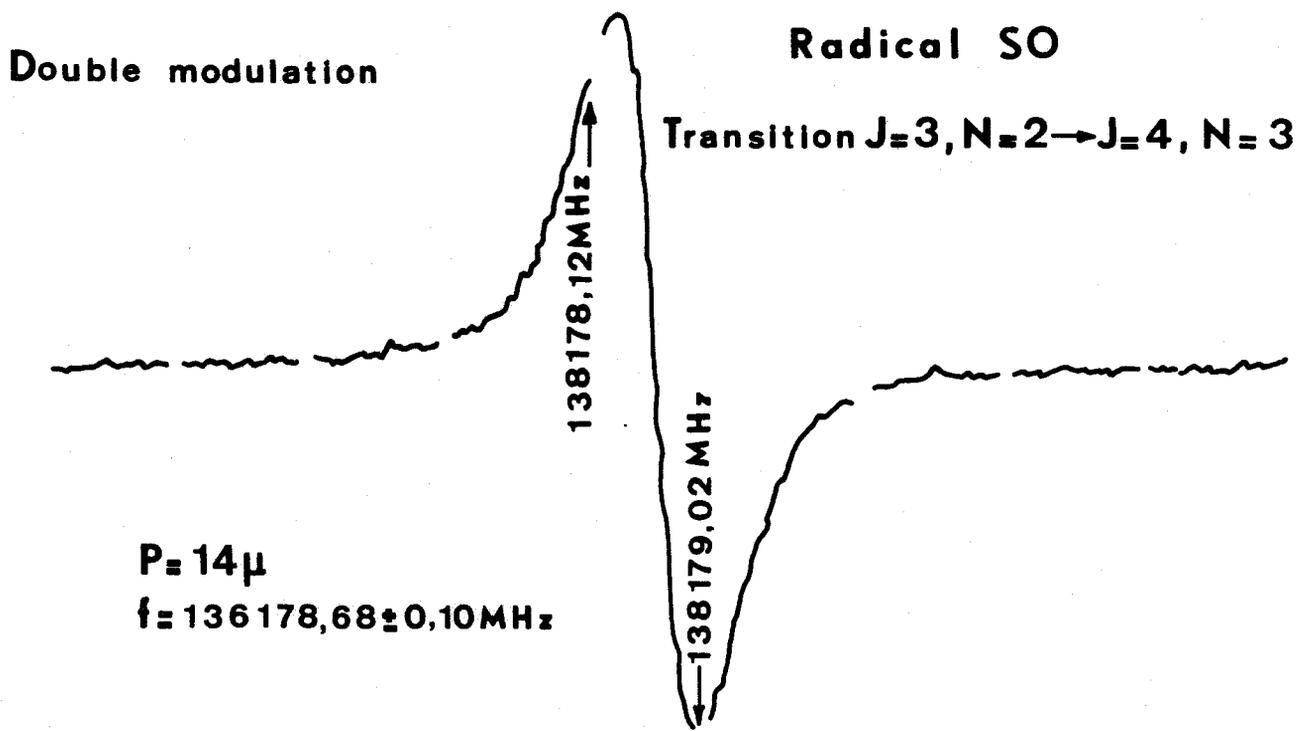


FIGURE - 8 -



RADICAL SO

$J=1; N=0 \rightarrow J=2; N=1$

Modulation Zeeman

**$P = 45\mu$
 $|\vec{B}| \approx 5 \text{ Gauss}$**

62931,90 MHz
62932,32 MHz



BUS
LILLE

FIGURE - 9 -

II – ETUDE DU RADICAL N S

A) ALLURE DU SPECTRE

L'état fondamental du radical N S est un état ${}^2\Pi$. La constante de couplage spin - orbite étant beaucoup plus grande que la constante de rotation B ($\frac{A}{B} \approx 300$), la base du cas (a) de Hund est la plus adaptée à l'étude des niveaux d'énergie.

La présence d'un état ${}^2\Sigma$ relativement proche perturbe l'état fondamental ${}^2\Pi$, donnant naissance à un dédoublement Λ . Compte tenu de l'ordre de grandeur de la constante de rotation ($B \approx 23$ GHz) les transitions observables dans le domaine hertzien sont des transitions de rotation.

La levée de dégénérescence en $|\Lambda|$ n'est en fait observable que dans l'état ${}^2\Pi_{1/2}$, l'état ${}^2\Pi_{3/2}$ restant dégénéré à notre approximation. Ceci conduit à l'observation de trois spectres de rotation, deux pour l'état ${}^2\Pi_{1/2}$, et un seul pour l'état ${}^2\Pi_{3/2}$.

Le noyau d'azote possédant un spin nucléaire $I = 1$, chaque niveau de structure fine est décomposé en 3 sous - niveaux par les interactions hyperfines magnétique et quadripolaire électrique, excepté le niveau $J = 1/2$, décomposé en 2 sous - niveaux.

Les figures 10 a et 10 b présentent un schéma des niveaux d'énergie et des transitions observables dans la gamme du spectromètre.

Les fréquences des transitions $J = 1/2 \rightarrow 3/2$ de l'état ${}^2\Pi_{1/2}$ sont situées au voisinage de 69 GHz, les transitions $J = 3/2 \rightarrow 5/2$ des états ${}^2\Pi_{1/2}$ et ${}^2\Pi_{3/2}$ étant groupées au voisinage de 116 GHz. La liste des fréquences de ces transitions figure dans le tableau 8 (17).

B) RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le radical N S est produit par décharge électrique dans un mélange d'azote et de monochlorure, ou dichlorure de soufre (17). Des essais effectués avec le monochlorure et le dichlorure de soufre ont montré que les meilleurs résultats s'obtiennent à partir du dichlorure de soufre $S Cl_2$.

Radical NS - Etat $^2\Pi_{1/2}$ - Niveaux d'énergie et transitions

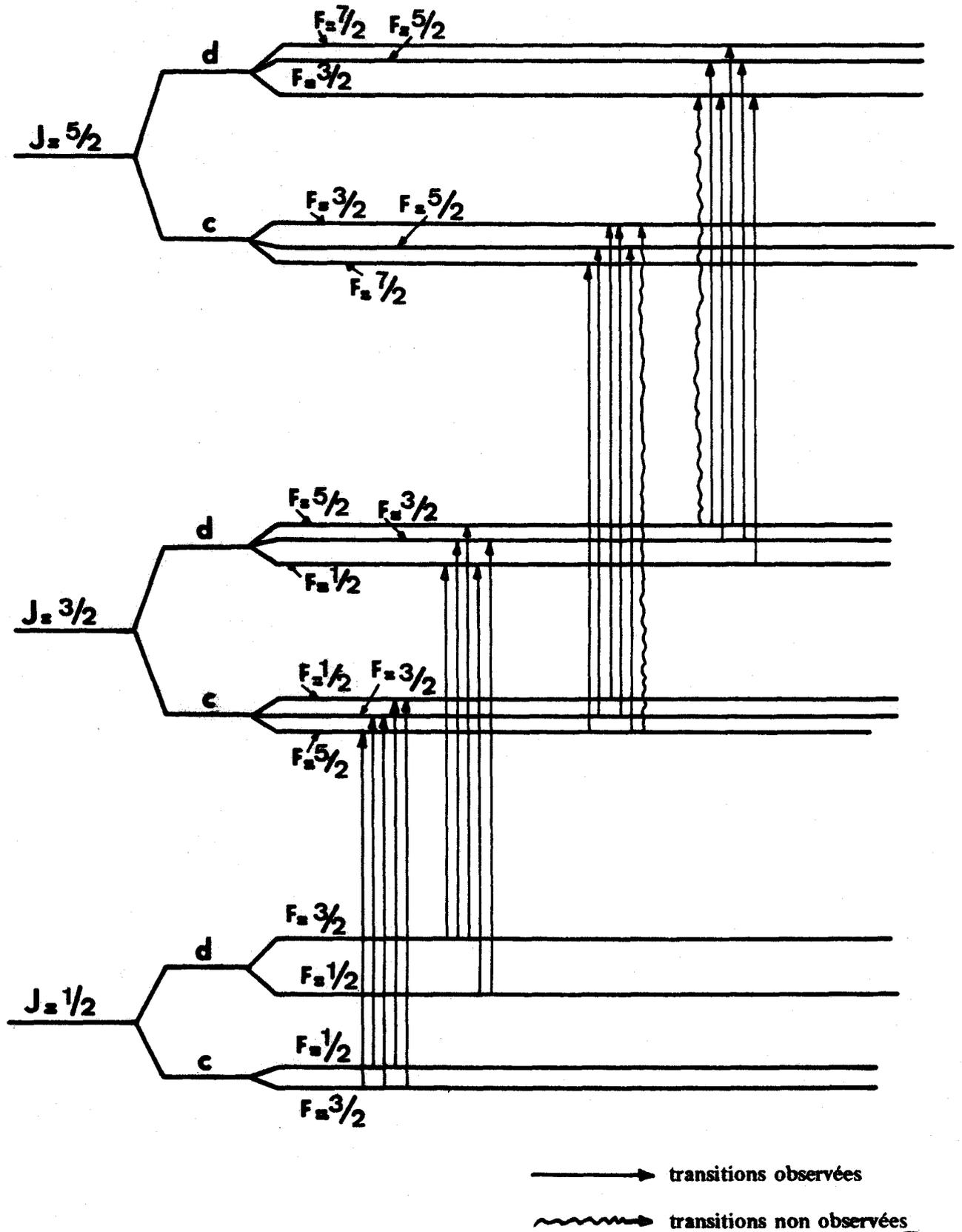


Figure 10 - a -



Radical NS - Etat $^2\Pi_{3/2}$ - Niveaux d'énergie et transitions

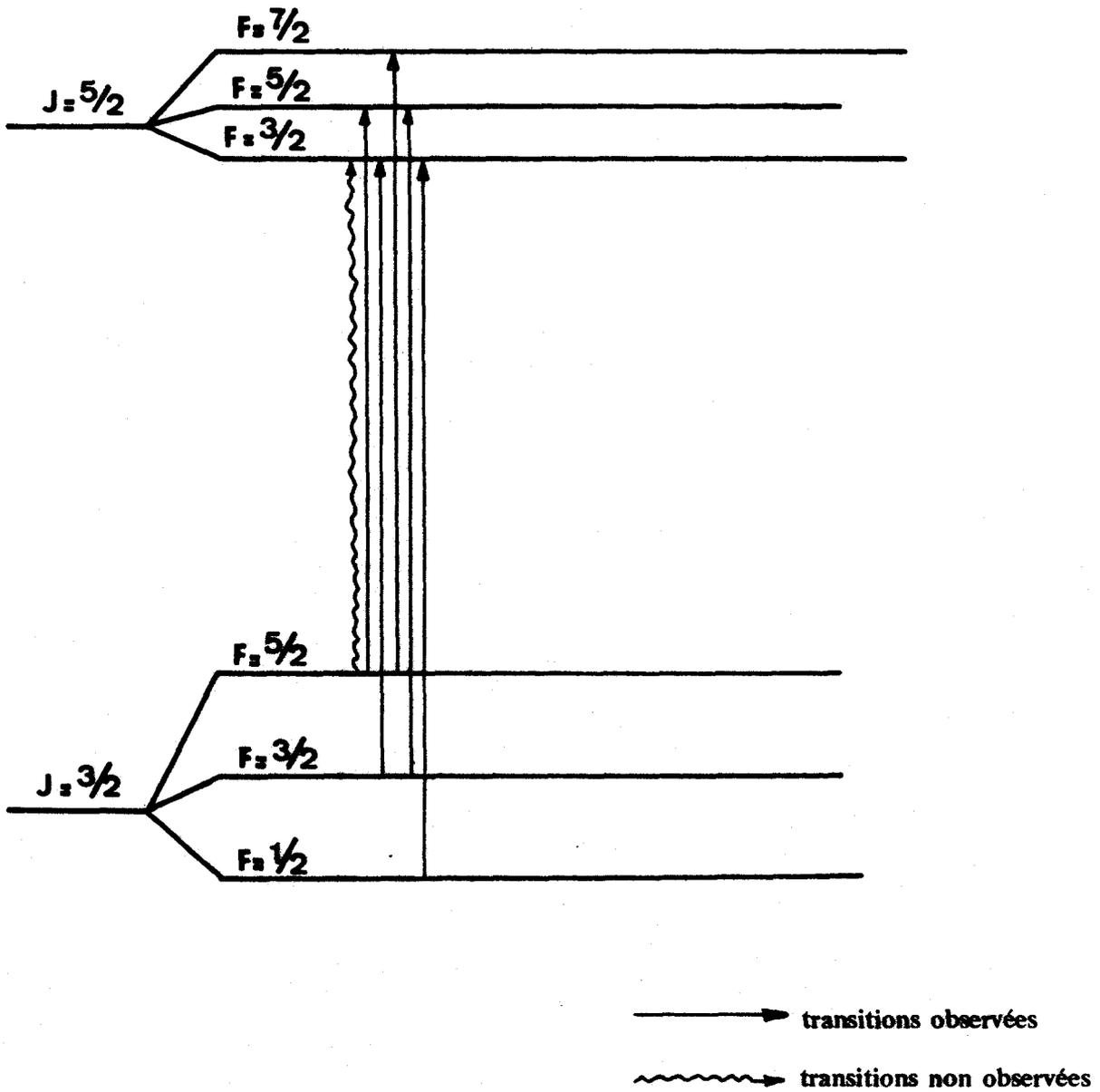


Figure 10 - b -

BUS
LILLE

Radical N S — Fréquences des transitions

	$J = \frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$		$J = \frac{3}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$	
Etat ${}^2\Pi_{1/2}$	F \rightarrow F'	Fréquences en MHz	F \rightarrow F'	Fréquences en MHz
Niveau c	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$	69 002, 85	$\frac{5}{2} \rightarrow \frac{7}{2}$	115 153, 92
	$\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	69 016, 92	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$	115 156, 97
	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	69 037, 31	$\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	115 163, 07
	$\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$	69 040, 17	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	115 185, 55
	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$	69 060, 27	$\frac{5}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$	115 191, 07
Niveau d	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$	69 283, 13	$\frac{5}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$	115 489, 61
	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	69 330, 25	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	115 524, 82
	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$	69 411, 35	$\frac{5}{2} \rightarrow \frac{7}{2}$	115 556, 43
	$\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$	69 437, 40	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$	115 571, 20
	$\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	69 484, 97	$\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	
Etat ${}^2\Pi_{3/2}$			F \rightarrow F'	Fréquences en MHz
			$\frac{5}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$	116 147, 76
			$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	116 181, 78
			$\frac{5}{2} \rightarrow \frac{7}{2}$	
			$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$	116 203, 61
			$\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	116 214, 47

Le mélange de gaz passe dans un tube de quartz traversant la cavité hyperfréquence et est ensuite introduit dans la cellule. La présence du radical N S s'accompagne d'un dépôt brun foncé sur les parois de la cellule. Ce dépôt, apparemment sans influence sur la propagation des ondes hertziennes et la durée de vie des radicaux libres, s'étend dans la cellule sur une longueur d'environ 30 cm. On peut donc estimer que la cellule ne contient des radicaux libres que sur un tiers de sa longueur, et que l'emploi de plusieurs sources de radicaux augmenterait de façon notable la sensibilité du spectromètre.

Notre but n'étant pas d'étudier systématiquement le spectre de N S, mais simplement de maîtriser les techniques de production, nous ne nous sommes pas attachés à mesurer les fréquences des transitions avec précision.

Nous avons observé les 4 transitions $J = 1/2 \rightarrow 3/2$ du niveau c de l'état $^2\Pi_{1/2}$, avec un rapport signal sur bruit de l'ordre de 100 à 200, dans les meilleures conditions.

La figure 11 présente, à titre d'exemple, l'enregistrement de la transition $J = 1/2 \rightarrow 3/2$, $F = 3/2 \rightarrow 5/2$.

III - ETUDE DU MONOSULFURE DE CARBONE

A) ALLURE DU SPECTRE

L'état fondamental du radical C S est un état $^1\Sigma$. Cette molécule est donc diamagnétique, et les fréquences des transitions de rotation s'expriment par :

$$f = 2 B (J + 1)$$

tant que l'on néglige la distorsion centrifuge.

B) RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le monosulfure de carbone est produit à partir du disulfure de carbone C S₂, détruit par passage dans une décharge électrique. Une partie du monosulfure de carbone ainsi produit se polymérise sur les parois de la cellule, formant un dépôt noirâtre qui fournit une indication

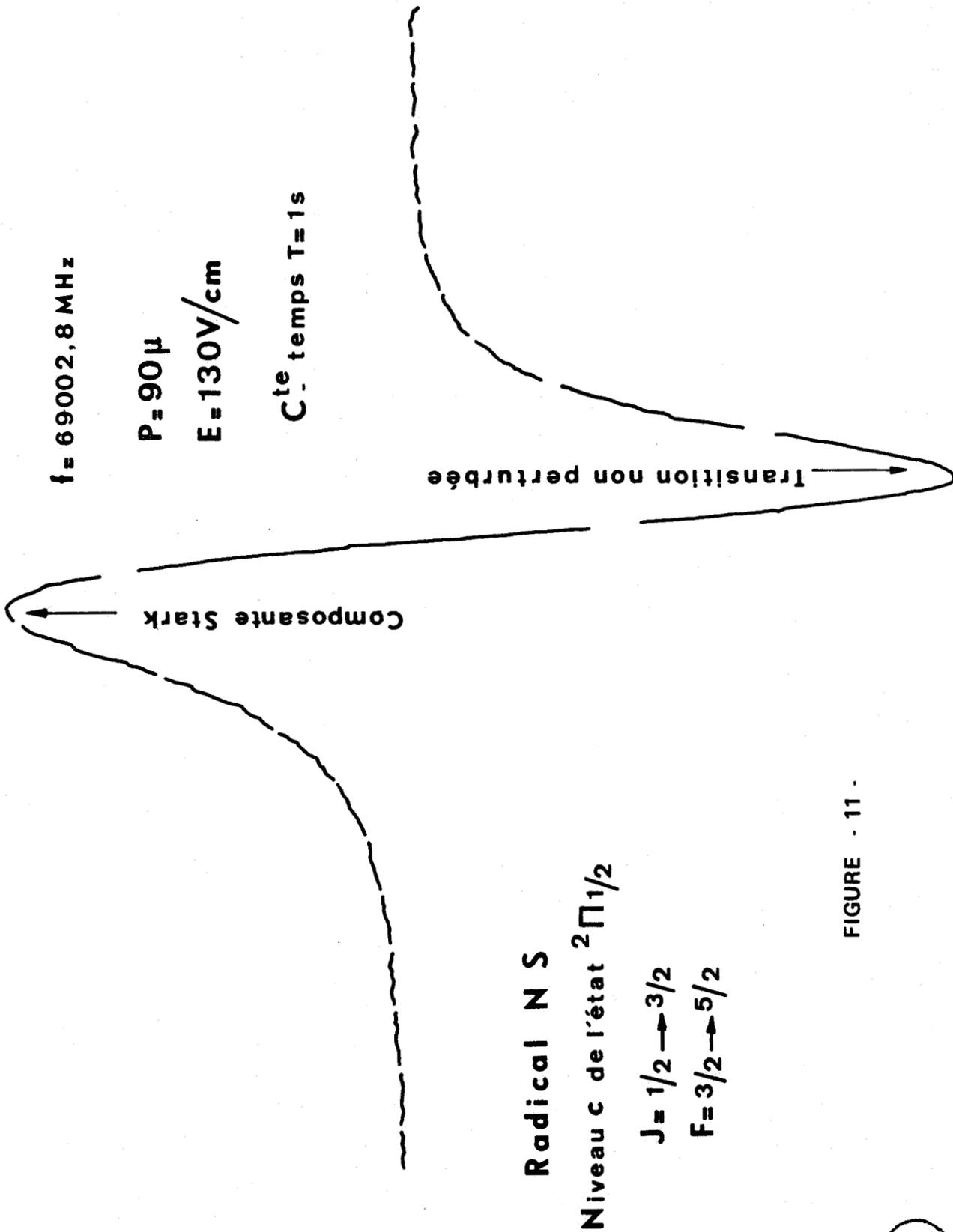


FIGURE - 11 -



sur l'efficacité de la réaction (18). Ce dépôt de polymère peut être assez abondant pour boucher le tube d'arrivée des radicaux limitant ainsi la durée de l'expérience à quelques heures.

L'étude du spectre de rotation du monosulfure de carbone nécessite l'emploi d'un spectromètre à gamme très étendue vers les hautes fréquences (19). En ce qui nous concerne, nous nous sommes limités aux transitions $J = 0 \rightarrow 1$, notre but n'étant pas l'étude de C S, mais simplement sa mise en évidence.

Lorsque la décharge électrique est coupée, le signal observé ne décroît que lentement, et reste visible pendant plusieurs secondes. La durée de vie de C S semble donc remarquablement longue par rapport à celle des autres radicaux observés.

La transition $J = 0 \rightarrow 1$ de $^{12}\text{C } ^{32}\text{S}$ dans son état fondamental de vibration étant particulièrement intense ($I \simeq 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$), nous avons pu observer sans difficultés les transitions correspondant aux substitutions isotopiques $^{12}\text{C } ^{34}\text{S}$ et $^{12}\text{C } ^{33}\text{S}$ en abondance naturelle, ainsi que la transition $J = 0 \rightarrow 1$ de $^{12}\text{C } ^{32}\text{S}$ dans son premier état excité de vibration.

Les figures 12 - 13 - 14 - 15 présentent des enregistrements de ces transitions. Le soufre ^{33}S possédant un spin nucléaire $I = 3/2$, il donne naissance à une structure quadripolaire électrique qui se superpose au spectre de rotation pure.

Radical $^{12}\text{C } ^{32}\text{S}$

$J=0 \rightarrow 1$; $v=0$

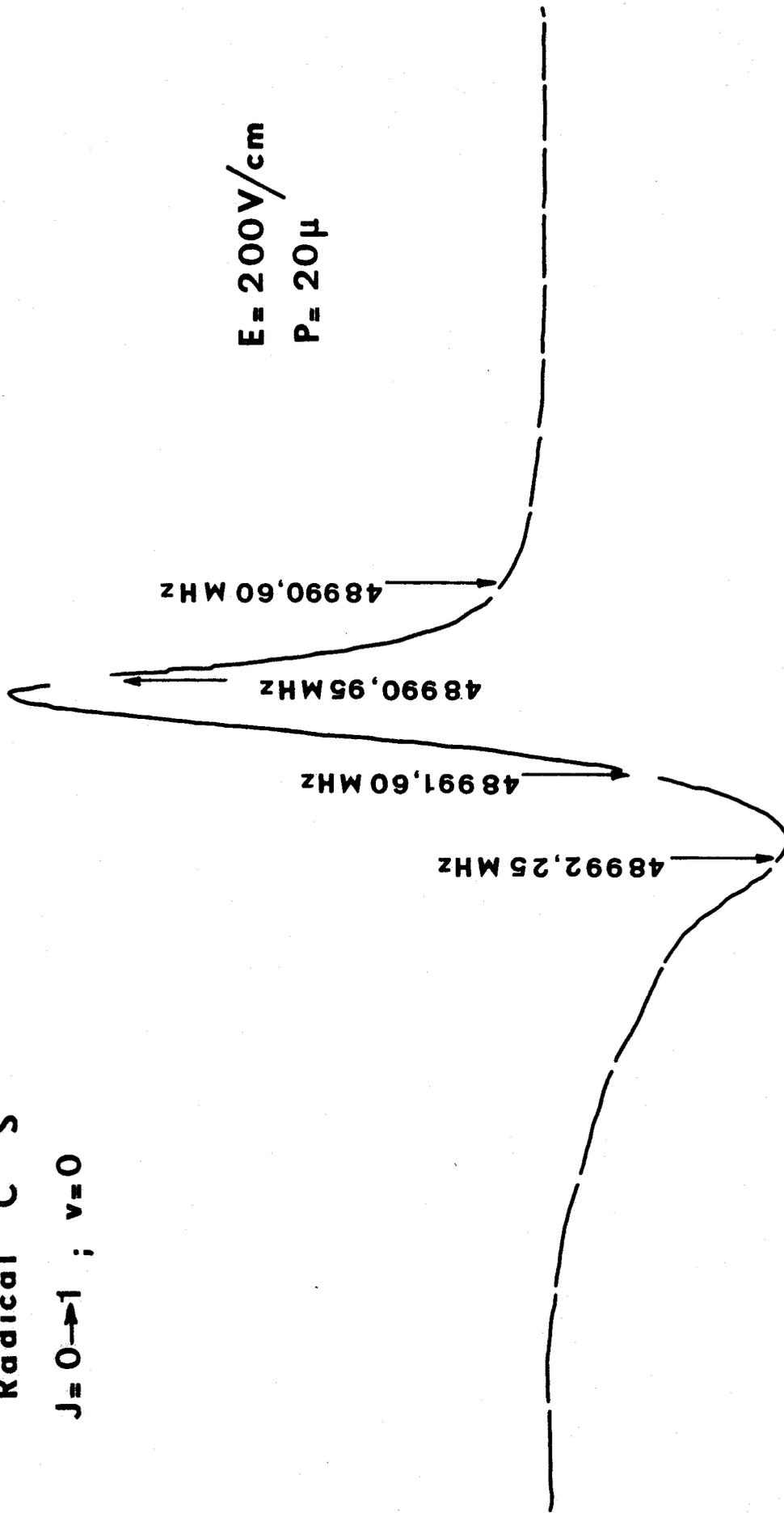


FIGURE - 12 -



Radical $^{12}\text{C } ^{32}\text{S}$

$J=0 \rightarrow 1 ; v=1$

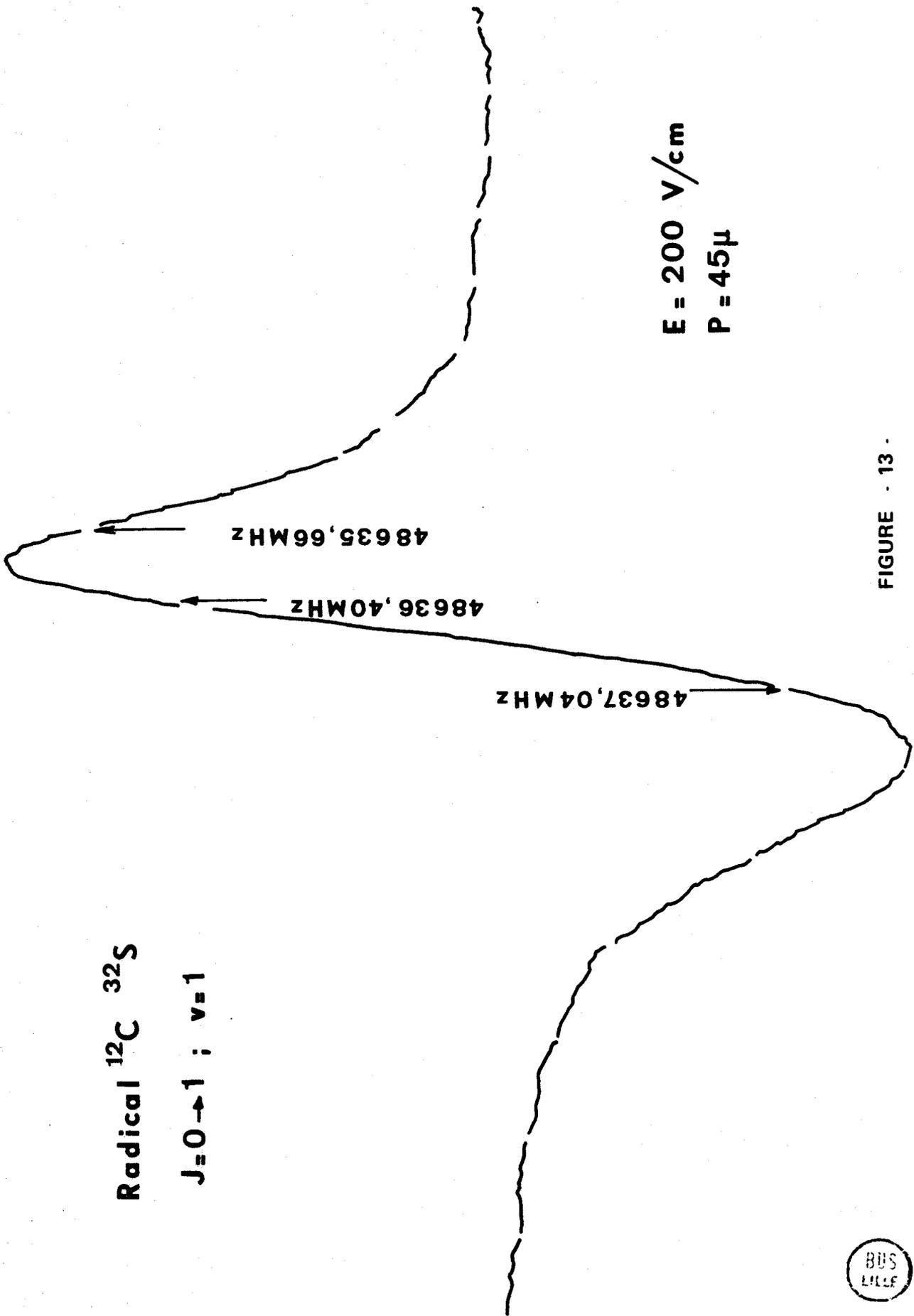


FIGURE - 13 -



Radical $^{12}\text{C } ^{34}\text{S}$

$J=0 \rightarrow 1$; $v=0$

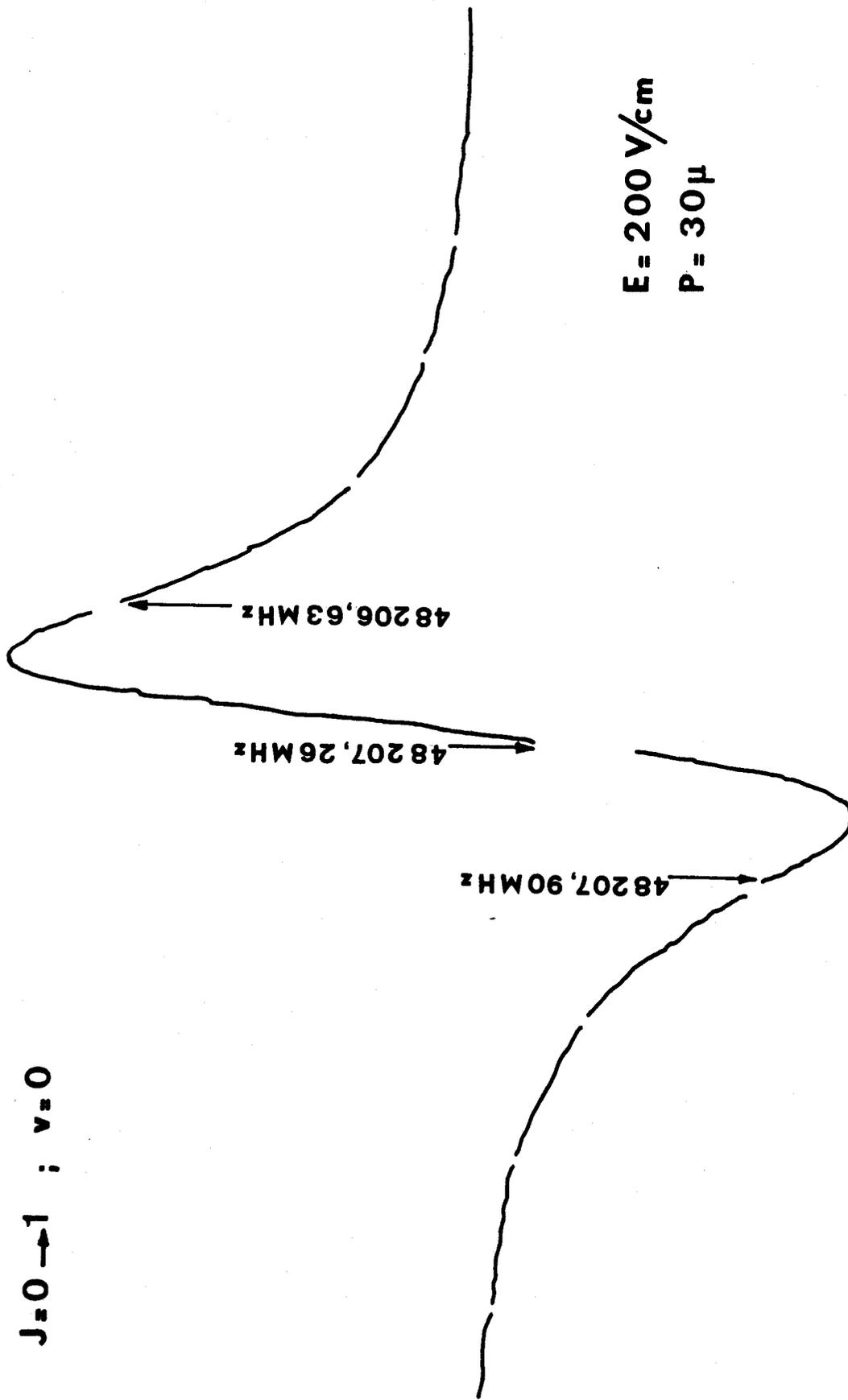


FIGURE - 14 -



Radical $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$

$J=0 \rightarrow 1; v=0$

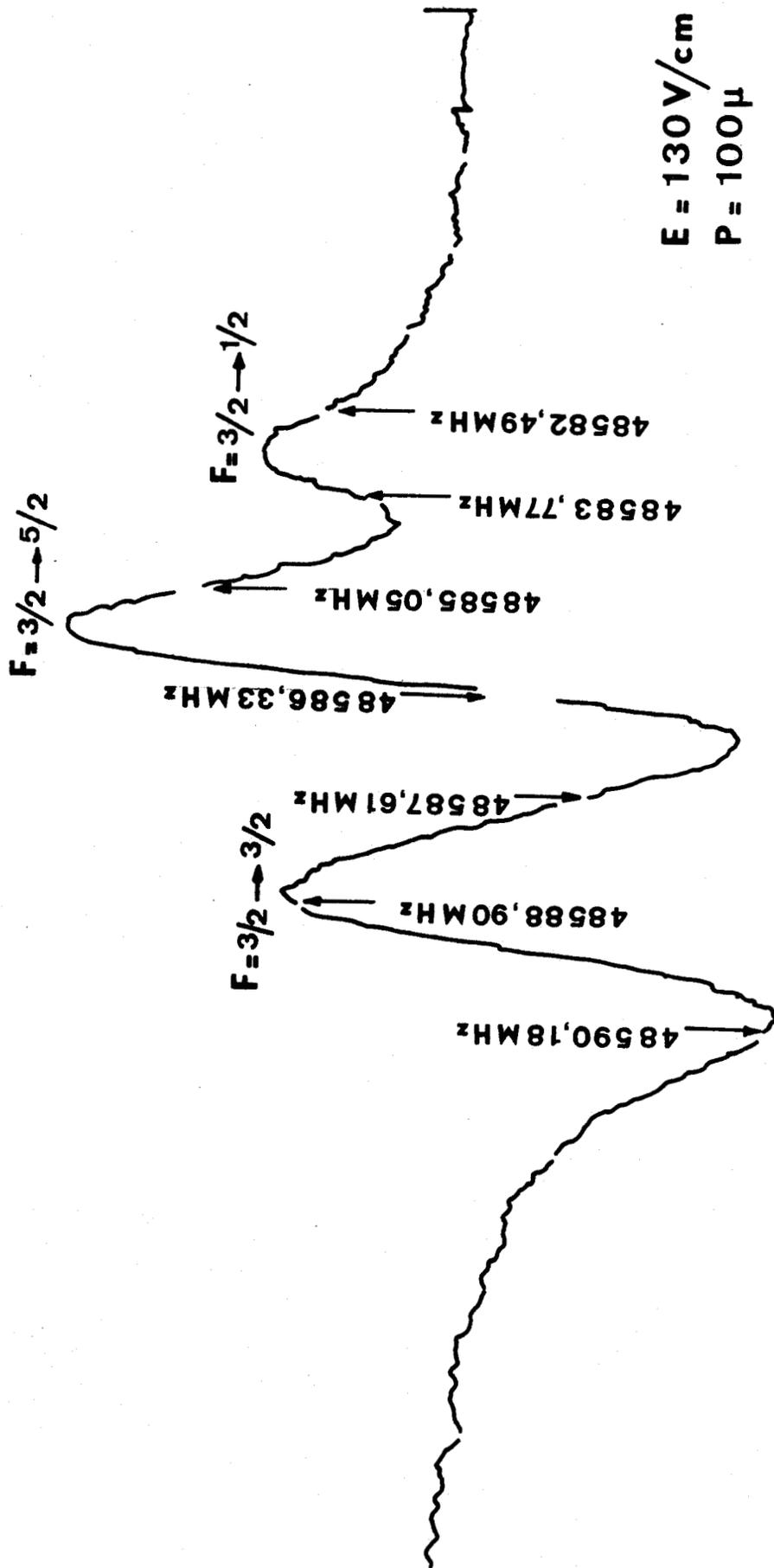


FIGURE - 15 -



IV – ETUDE DU RADICAL HYDROXYL

Parmi les radicaux libres, le radical hydroxyl OH est l'un des premiers dont le spectre hertzien ait été observé (20). Parmi les nombreux radicaux libres et les molécules plus complexes mis en évidence dans les espaces interstellaires à partir de leurs spectres hertziens, le radical hydroxyl est l'un des premiers à avoir été détecté (21). Des anomalies dans les intensités des raies d'émission ont conduit à envisager l'hypothèse de masers interstellaires (22) (23) (24), et différents mécanismes de pompage ont été proposés :

– Pompage en ultra-violet (25) : le pompage s'effectue à partir des transitions u.v. connectant l'état électronique fondamental $^2\Pi_{3/2}$ et l'état excité $^2\Sigma^*_{1/2}$.

– Pompage en infra-rouge proche (26) connectant des niveaux de vibration voisins.

– Pompage en infra-rouge lointain (26) sur des niveaux excités de rotation.

– Pompage par chocs entre OH et des particules chargées (23)

– Formation et pompage de OH par dissociation par chocs de H_2O suivant la relation :
 $H_2O + H + 4,5 \text{ ev} \rightarrow OH^* + 2H$ où OH^* est créé dans certains états excités. (23)

– Formation et pompage chimique (27) par pré-association de l'oxygène et de l'hydrogène atomiques, suivant la réaction :



Suivant que l'on considère tel ou tel type de pompage, les niveaux de structure hyperfine concernés par le spectre hertzien sont peuplés différemment, ce qui se répercute sur la répartition des intensités des transitions observées. Ces mécanismes sont concurrentiels et suivant la direction d'observation, c'est l'un ou l'autre de ces types de pompage qui prédomine. La comparaison des intensités des transitions permet, dans une certaine mesure, de proposer un mécanisme de pompage pour la région de l'espace considérée.

Compte tenu des faibles concentrations régnant dans les espaces interstellaires, seules les transitions correspondant aux plus basses valeurs de J sont observables en astrophysique. Cependant, afin de déterminer avec une meilleure précision les paramètres permettant de rendre compte du spectre, il est intéressant de poursuivre au laboratoire l'étude du spectre vers les valeurs de J plus élevées (28).

A) Allure du spectre

L'état électronique fondamental du radical OH est un état $^2\Pi$, l'état excité le plus proche étant un état $^2\Sigma$. La constante de rotation étant très grande ($B \simeq 500$ GHz), le spectre de rotation est situé dans l'infrarouge lointain.

La présence de l'état excité $^2\Sigma$ perturbe fortement l'état $^2\Pi$ et donne naissance à un dédoublement Λ . Ce sont les transitions entre niveaux de dédoublement Λ correspondant au même nombre J qui constituent le spectre hertzien.

La présence d'un spin nucléaire $I = 1/2$ lié à l'atome d'hydrogène lève une dégénérescence supplémentaire par interaction magnétique hyperfine et dédouble chacun des niveaux Λ .

La constante de couplage spin - axe étant négative, le niveau $^2\Pi_{3/2}$ est situé plus bas que le niveau $^2\Pi_{1/2}$ et le doublet Π est dit "inversé". Compte tenu de l'ordre de grandeur du rapport A/B ($A/B \simeq -7,4$), le couplage est du type "intermédiaire". Les niveaux d'énergie sont obtenus par diagonalisation directe de la matrice du hamiltonien total, exprimée dans la base a_β , et dont les éléments sont fournis dans le tableau 9.

Le calcul des fréquences des transitions nécessite l'introduction de la distorsion centrifuge, afin de rendre compte de l'évolution des constantes moléculaires en fonction du nombre J.

Compte tenu des valeurs numériques des différentes constantes, déterminées à partir de travaux antérieurs (29) (30) il est possible de connaître la disposition des niveaux d'énergie, et l'allure générale du spectre.

Les transitions observables sont de deux types :

- Les unes, dites "principales", correspondant à $\Delta F = 0$, sont les plus intenses.
- Les autres, dites "satellites", correspondant à $\Delta F = \pm 1$, sont d'intensités beaucoup plus faibles.

Les figures 16 -a- et 16 -b- présentent les dispositions relatives des niveaux, ainsi que les différentes transitions permises correspondant au domaine hertzien.

Eléments de matrice du hamiltonien.

$$\langle \Pi_{3/2} | H | \Pi_{3/2} \rangle = \langle \Pi_{-3/2} | H | \Pi_{-3/2} \rangle = B_{\Pi} [(J + 1/2)^2 - 2] + \frac{A}{2} + \frac{3}{2} [a + \frac{b+c}{2}] \frac{F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)}{2J(J+1)}$$

$$\langle \Pi_{1/2} | H | \Pi_{1/2} \rangle = \langle \Pi_{-1/2} | H | \Pi_{-1/2} \rangle = B_{\Pi} [J + 1/2]^2 - \frac{A}{2} + \frac{1}{2} [a + \frac{b+c}{2}] \frac{F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)}{2J(J+1)}$$

$$\langle \Sigma_{1/2} | H | \Sigma_{1/2} \rangle = \langle \Sigma_{-1/2} | H | \Sigma_{-1/2} \rangle = B_{\Sigma} [J + 1/2]^2 + (E_{\Sigma} - E_{\Pi}) + \frac{1}{4} (b+c) \frac{F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)}{2J(J+1)}$$

$$\langle \Sigma_{1/2} | H | \Sigma_{-1/2} \rangle = \langle \Sigma_{-1/2} | H | \Sigma_{1/2} \rangle = (J + 1/2) [B_{\Sigma} - \frac{b}{2} \frac{F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)}{2J(J+1)}]$$

$$\langle \Pi_{1/2} | H | \Pi_{3/2} \rangle = \langle \Pi_{-3/2} | H | \Pi_{-1/2} \rangle = [B_{\Pi} - \frac{b}{2} \frac{F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)}{2J(J+1)}] \sqrt{(J - 1/2)(J + 3/2)}$$

$$\langle \Pi_{-3/2} | H | \Sigma_{-1/2} \rangle = \langle \Sigma_{1/2} | H | \Pi_{3/2} \rangle = 2 \langle \Sigma | B_{Ly} | \Pi \rangle \sqrt{(J - 1/2)(J + 3/2)}$$

$$\langle \Pi_{-1/2} | H | \Sigma_{-1/2} \rangle = \langle \Sigma_{3/2} | H | \Pi_{1/2} \rangle = \langle \Sigma | (2B + A) Ly | \Pi \rangle$$

$$\langle \Pi_{-1/2} | H | \Sigma_{1/2} \rangle = \langle \Sigma_{-1/2} | H | \Pi_{1/2} \rangle = 2 \langle \Sigma | B_{Ly} | \Pi \rangle (J + 1/2)$$

$$\langle \Pi_{-1/2} | H | \Pi_{1/2} \rangle = \langle \Pi_{1/2} | H | \Pi_{-1/2} \rangle = \frac{d}{2} (J + 1/2) \frac{F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)}{2J(J+1)}$$



Radical hydroxyl . Disposition générale des niveaux

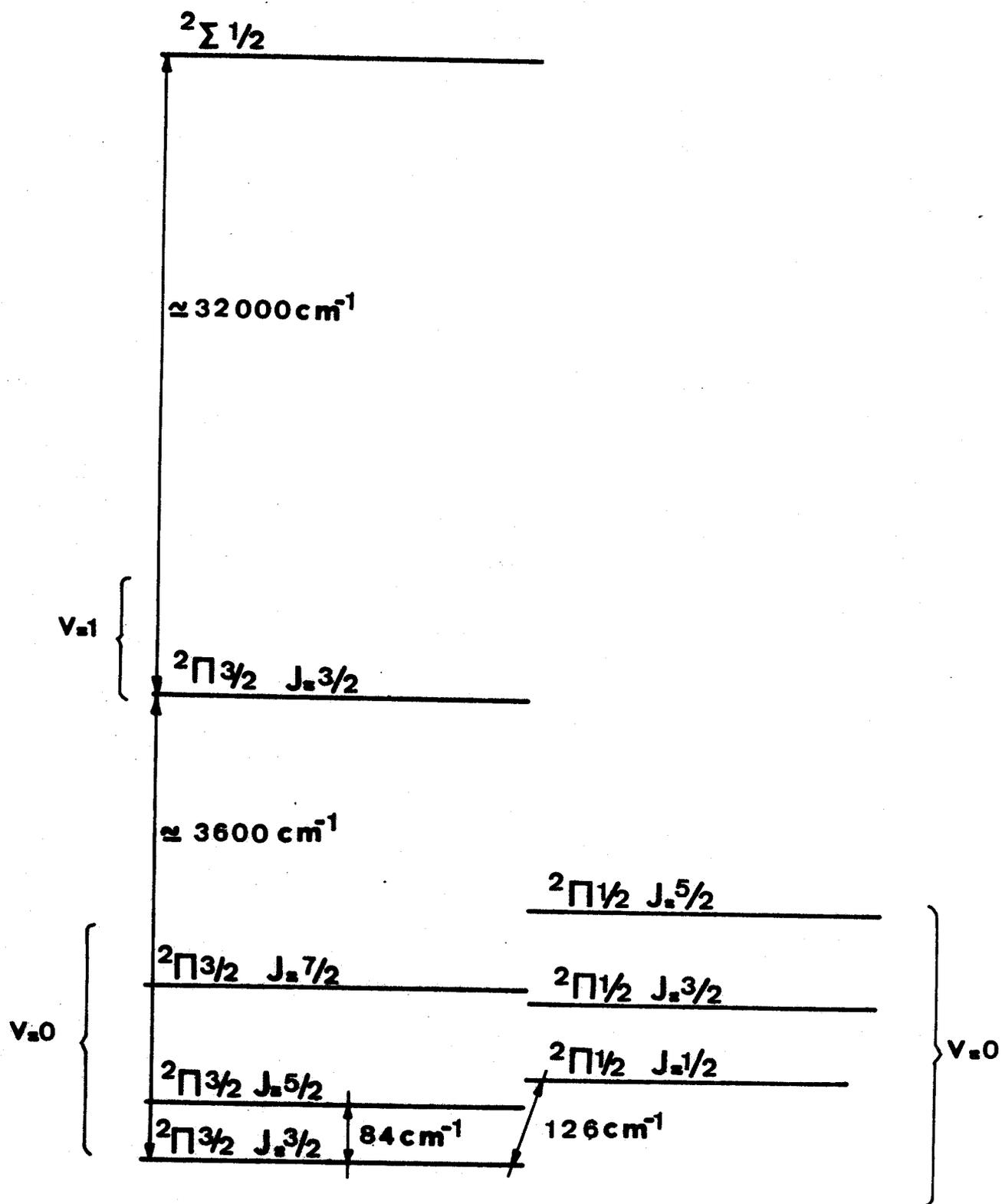
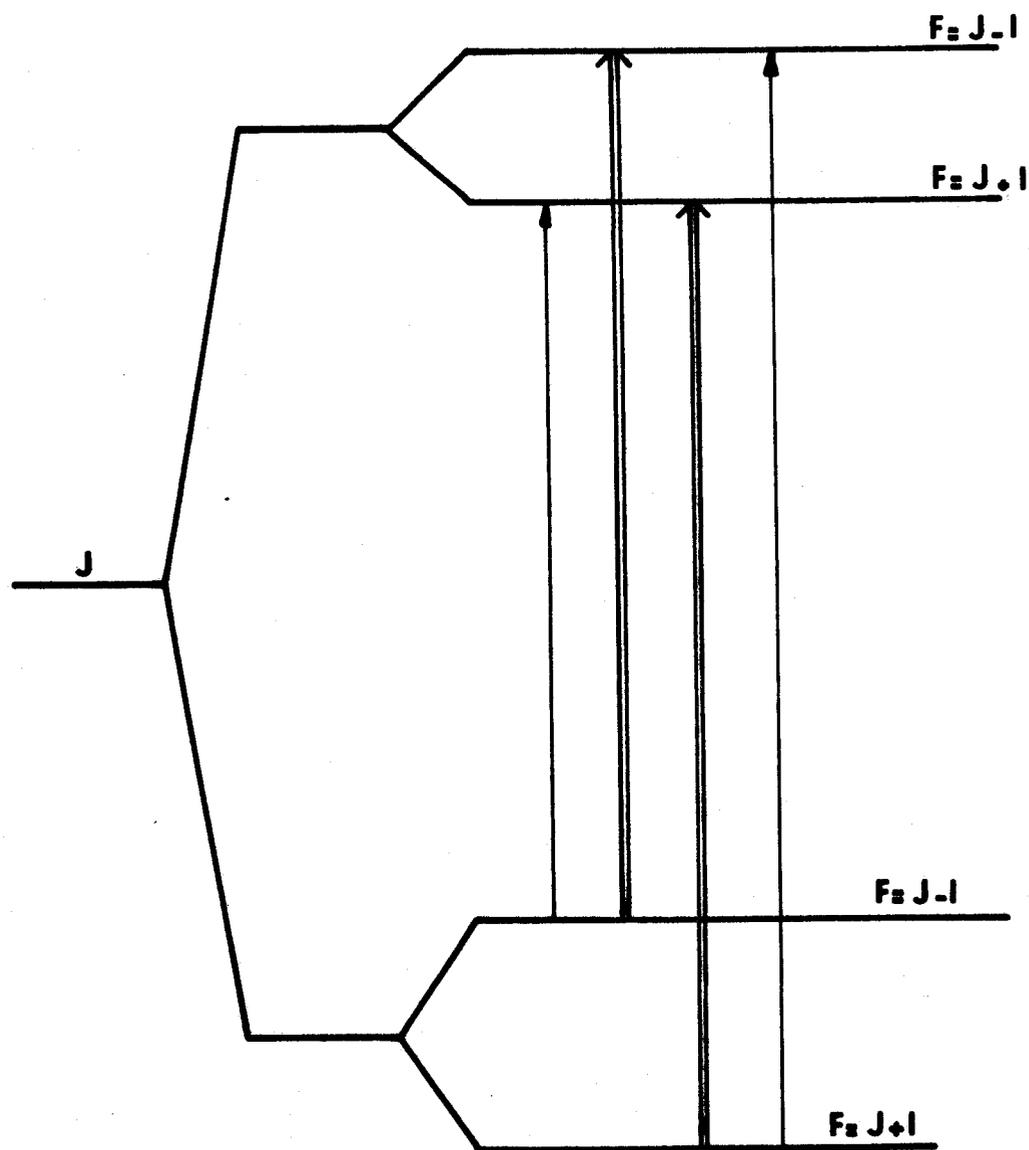


Figure 16 - a -



Radical hydroxyl . Etat $^2\Pi_{3/2}$ Niveaux de structure hyperfine



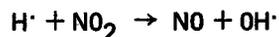
\Rightarrow transitions principales ($\Delta F = 0$)
 \Rightarrow transitions "satellites" ($\Delta F = \pm 1$)



Figure 16 - b -

B) Etude expérimentale

Le radical hydroxyl est produit par action de l'hydrogène atomique sur le peroxyde d'azote NO₂, suivant la réaction :



L'hydrogène atomique est obtenu par passage d'un courant d'hydrogène moléculaire dans une décharge hyperfréquence.

L'obtention du radical hydroxyl dans la cellule d'absorption pose de nombreux problèmes, liés à sa très forte réactivité, et l'observation de son spectre exige un certain nombre de précautions expérimentales.

La présence de métal favorisant tout particulièrement la recombinaison de cette espèce instable, toutes les pièces métalliques doivent être recouvertes de Téflon. Cette précaution, utile pour obtenir dans de bonnes conditions tous les radicaux libres, est absolument impérative dans le cas du radical hydroxyl. Il est également nécessaire d'éliminer toute trace d'impuretés : les parois doivent être très soigneusement nettoyées.

L'état des parois a une importance particulière ; pour obtenir une concentration en hydroxyl suffisante pour observer le spectre d'absorption, il est nécessaire de rincer toute la verrerie à l'acide fluorhydrique.

Après quelques expériences, les parties de la cellule en contact avec le radical hydroxyl se couvrent d'un mince dépôt blanchâtre. La faible étendue de ce dépôt met en évidence la courte durée de vie du radical hydroxyl dans la cellule.

Il semble donc que dans les conditions actuelles, seule une petite partie de la cellule contienne réellement des radicaux. L'emploi de plusieurs sources de radicaux permettrait d'injecter ces radicaux en différents points de la cellule. L'absorption s'effectuerait alors sur toute la longueur de la cellule, ce qui augmenterait la sensibilité du spectromètre.

Notre étude s'est limitée au spectre correspondant à l'état $^2\Pi_{3/2}$. Nous avons observé les transitions suivantes, dont les fréquences étaient déjà connues :

$$\begin{array}{ll}
 J = 9/2 & F = 4 \rightarrow 4 \\
 & F = 5 \rightarrow 5 \\
 J = 11/2 & F = 5 \rightarrow 5 \\
 & F = 6 \rightarrow 6
 \end{array}$$

Le rapport signal sur bruit varie de façon considérable avec les conditions expérimentales. Le taux de production de radical hydroxyl varie en effet non seulement avec des paramètres assez bien maîtrisables tels que la pression ou l'état des parois, mais aussi en fonction du taux de production d'hydrogène atomique, beaucoup moins contrôlable, et qui dépend en particulier du régime de la décharge électrique.

Dans les meilleures conditions expérimentales, le rapport signal sur bruit est cependant très satisfaisant, comme le montre la figure 17.

L'identification du spectre hertzien de OH s'est arrêtée pour l'instant aux transitions correspondant à $J = 11/2$ (1) (2). En utilisant les travaux précédents, il est possible de déterminer approximativement les fréquences des transitions correspondant à $J = 13/2$. Notre calcul a prévu ces fréquences entre 52 700 et 52 750 MHz.

Une exploration systématique de cette gamme de fréquence nous a permis d'identifier les deux transitions $F = 5 \rightarrow 5$ et $F = 6 \rightarrow 6$, qui figurent dans le tableau 10. La figure 18 présente l'enregistrement de la transition $J = 13/2$ $F = 6 \rightarrow 6$.

$J = 13/2$	f en MHz	Δf en MHz
$F = 5 \rightarrow 5$	52 722,01	0,17
$F = 6 \rightarrow 6$	52 734,46	0,17

Tableau - 10 -

L'identification de ces deux transitions est faite par analogie avec les dispositions relatives des niveaux de structure hyperfine correspondant aux plus faibles valeurs de J. Elle est confirmée par l'introduction de ces deux transitions dans un programme de calcul des fréquences comportant une procédure

Radical hydroxyl - $E_{\text{stat}}^2 \Pi_{3/2}$

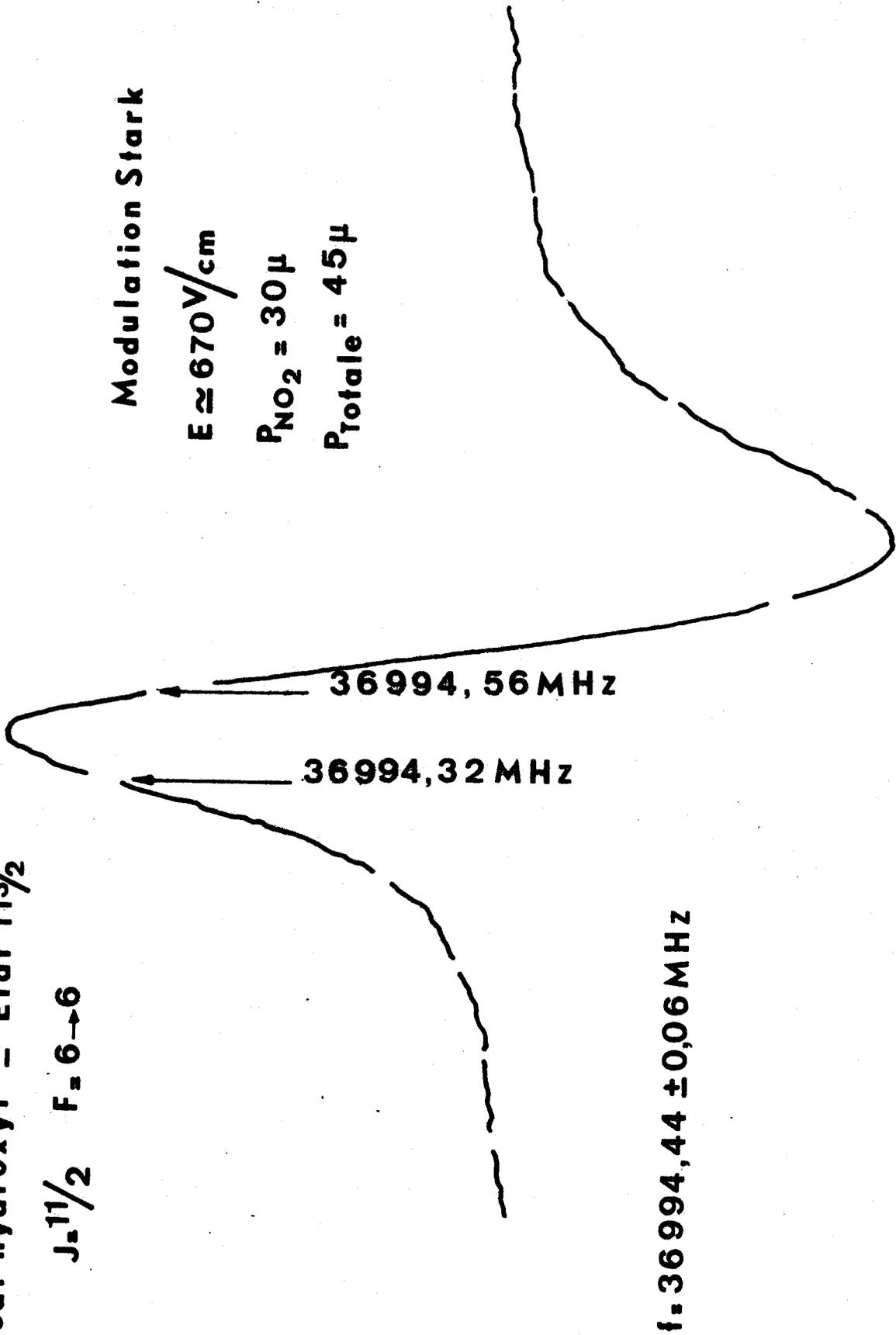
$J = 11/2$ $F = 6 \rightarrow 6$

Modulation Stark

$E \approx 670 \text{ V/cm}$

$P_{\text{NO}_2} = 30 \mu$

$P_{\text{Totale}} = 45 \mu$



$f = 36994,44 \pm 0,06 \text{ MHz}$

Figure 17



Radical hydroxyl

$E_{\text{ref}} 2\Pi_{3/2}$

$J = 13/2$ $F = 6 \rightarrow 6$

$E \approx 670 \text{ V/cm}$

$P_{\text{NO}_2} = 22 \mu$

$P_{\text{H}_2} = 18 \mu$

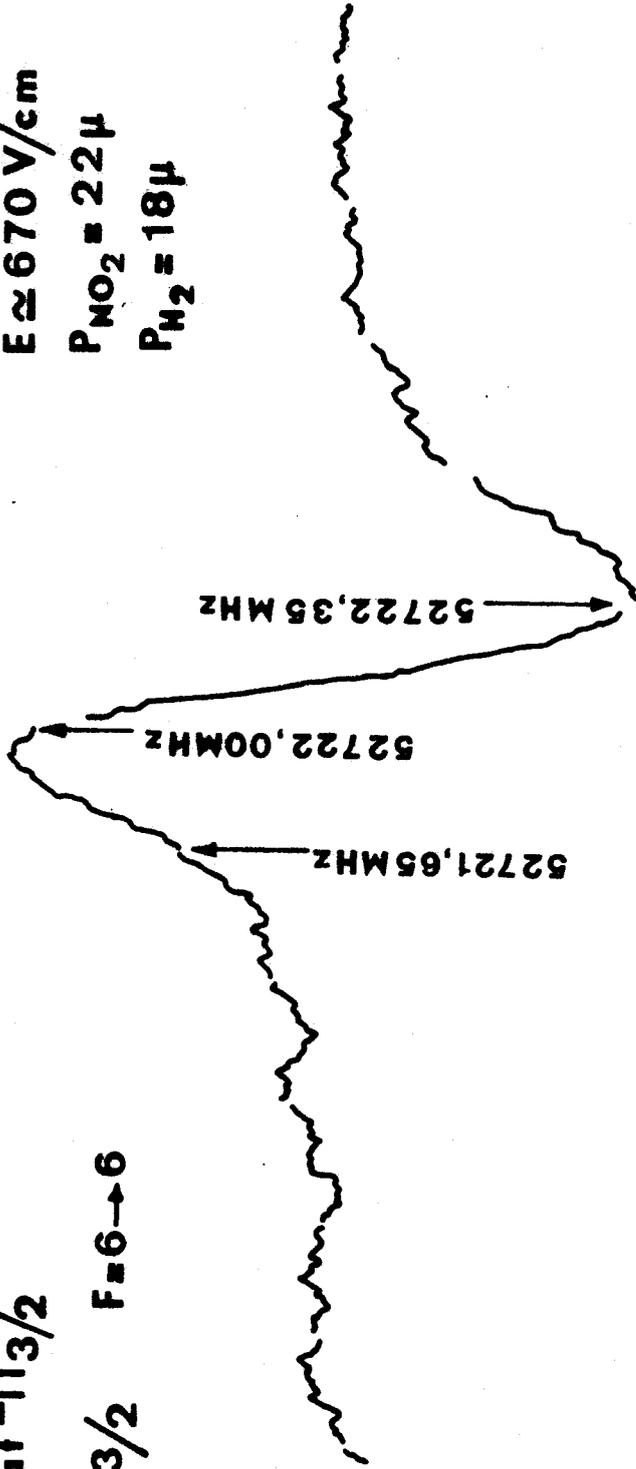


FIGURE - 18 -

de moindre carré pour la détermination des constantes de distorsion centrifuge et d'interaction magnétique hyperfine.

Comme le montre la figure 18, l'effet Stark sur ces transitions est faible, et l'absorption n'est peut être pas entièrement modulée. Il en résulte une incertitude assez grande sur les mesures de fréquence.

L'extension du spectre aux plus hautes fréquences est à envisager. Si l'on admet que l'équilibre de Boltzmann est respecté dans la cellule d'absorption, les niveaux de rotation sont de moins en moins peuplés, et les transitions correspondantes de moins en moins intenses, ce qui rend très difficile la détection de ces transitions. D'autre part, la modulation Stark devient inefficace, car l'effet Stark est extrêmement faible.

Avant d'entreprendre cette étude, il est certainement préférable de maîtriser parfaitement la production du radical OH. L'acquisition d'un magnétron possédant un appareil de mesure de la puissance hyperfréquence rejectée par la cavité va nous permettre d'utiliser au mieux la puissance délivrée par le magnétron, et par là, de contrôler plus facilement le taux de production de la décharge électrique.

C) Calcul des fréquences des transitions

Le calcul des fréquences des transitions nécessite la mise en place d'un programme de calcul numérique. La diagonalisation directe du hamiltonien s'effectue par la méthode de Jacobi.

La distorsion centrifuge est introduite de façon empirique, en exprimant chaque constante sous la forme :

$$C = C_0 \left[1 - J(J+1) \frac{\alpha}{C_0} \right]$$

Le problème consiste à déterminer le nombre de constantes de distorsion centrifuge indépendantes à introduire pour rendre compte convenablement du spectre.

1) Dans un premier temps, Dousmanis, Sanders et Townes (2) se sont limités à la distorsion centrifuge sur le moment d'inertie. Ceci nécessite l'introduction d'une seule constante D_0 , qui n'affecte que les constantes de rotation B_Σ et B_Π , et l'élément de matrice $\langle \Sigma | B_{Ly} | \Pi \rangle$. Cette méthode permet un calcul approché des fréquences de transition, mais les résultats restent assez différents des fréquences mesurées.

2) Afin d'obtenir un meilleur accord entre fréquences mesurées et fréquences calculées, Dousmanis, Sanders et Townes ont tenu compte de la variation des fonctions d'onde électroniques avec J. Ceci revient, en admettant l'hypothèse de la «pure precession» uniquement pour l'application de la distorsion centrifuge, à écrire les constantes de rotation sous la forme :

$$B = B_0 \left[1 - J(J+1) \frac{D_0}{B_0} \right]$$

et l'élément de matrice $\langle \Sigma | L_y | \Pi \rangle^2 = \left[\langle \Sigma | L_y | \Pi \rangle^2 \right]_0 \left[1 - J(J+1) \frac{D'}{B_0} \right]$

où D_0 et D' sont du même ordre de grandeur.

Dans ces conditions, l'écart entre fréquences mesurées et fréquences calculées est plus faible que dans le premier cas, mais il reste bien supérieur à l'erreur expérimentale.

Le tableau 11 permet de comparer les résultats des deux calculs : Le calcul (1) est obtenu avec une seule constante de distorsion centrifuge, le calcul (2) tient compte de l'évolution des fonctions d'onde électroniques avec J.

	J	$(f_m - f_c)^{(1)}$	$(f_m - f_c)^{(2)}$
$^2\Pi_{1/2}$	3/2	1,29	- 1,35
	5/2	- 3,86	2,81
$^2\Pi_{3/2}$	7/2	15,14	6,65
	9/2	11,19	6,54
	11/2	- 33,11	-11,40

Tableau - 11 - (fréquences en MHz)

3) Poynter et Beudet (1) ont repris les travaux de Dousmanis, Sanders et Townes sous une forme légèrement différente. Ils introduisent également deux constantes de distorsion centrifuge, l'une, D , rendant compte de la variation de la distance internucléaire avec J, l'autre, δ , rendant compte de la variation des fonctions d'onde électroniques. Elles sont définies par les relations :

$$\langle \Sigma | B Ly | \Pi \rangle = \langle \Sigma | B Ly | \Pi \rangle_0 \left[1 - J(J+1) \frac{D}{B_\Sigma} \right]$$

$$\langle \Sigma | A Ly | \Pi \rangle = \langle \Sigma | A Ly | \Pi \rangle_0 \left[1 - J(J+1) \frac{\delta}{B_\Sigma} \right]$$

Les constantes de rotation B_Σ et B_Π n'intervenant pratiquement pas dans la détermination des niveaux d'énergie, Poynter et Beaudet ne tiennent pas compte de leur évolution en fonction de J.

Les calculs effectués par cette méthode donne de très bons résultats. Leur supériorité sur les résultats obtenus par Dousmanis, Sanders et Townes s'explique par l'emploi d'ordinateurs. Alors que Dousmanis, Sanders et Townes devaient se contenter d'une diagonalisation par approximations successives, et ne pouvaient déterminer les coefficients de distorsion centrifuge qu'à partir de considérations théoriques, Poynter et Beaudet diagonalisent directement la matrice du hamiltonien et disposent d'une procédure de moindres carrés pour optimiser les différents paramètres.

4) Depuis les travaux de Poynter et Beaudet, de nombreux résultats expérimentaux ont été publiés. Le nombre de transitions identifiées a été étendu, ce qui permet d'employer la procédure de moindres carrés dans des conditions plus correctes, compte tenu du nombre de constantes à déterminer.

L'étude de certaines transitions déjà identifiées a été reprise, mettant parfois en évidence, dans le cas des transitions "satellites" peu intenses, d'importantes erreurs de mesure dans les travaux précédents.

Enfin, l'emploi de techniques plus élaborées, tel que le jet moléculaire (31) ont permis d'obtenir une très grande précision de mesure.

En ajoutant à ces transitions les 2 transitions correspondant à $J = 13/2$, que nous avons identifiées, nous obtenons 31 transitions, alors que Poynter et Beaudet ne disposaient que de 16 transitions, dont certaines fortement entachées d'erreur.

Le calcul de Poynter et Beaudet étant limité aux fréquences inférieures à 40 GHz, nous avons entrepris d'étendre la gamme du spectre calculé.

Pour le calcul des fréquences, nous utilisons les constantes $A, B_\Sigma, B_\Pi, \langle \Sigma | B Ly | \Pi \rangle;$
 $\langle \Sigma | A Ly | \Pi \rangle;$ ($E_\Sigma - E_\Pi$) fournies par Poynter et Beaudet et nous ajustons les paramètres de

distorsion centrifuge et d'interaction magnétique hyperfine par une procédure de moindres carrés prenant en compte les 31 transitions qui figurent dans le tableau 12.

En n'introduisant que deux constantes de distorsion centrifuge, c'est à dire en admettant que l'influence de B_{Σ} et B_{Π} est suffisamment faible pour que leur variation en fonction de J n'affecte pas les niveaux d'énergie, l'écart moyen entre fréquences mesurées et fréquences calculées est bien supérieur à l'erreur expérimentale, ce qui nous amène à modifier notre calcul.

Pour déterminer le nombre de coefficients de distorsion centrifuge nécessaire pour rendre compte du spectre, nous avons introduit 5 constantes, définies par les relations suivantes:

$$A = A_0 \left[1 - J(J+1) \frac{\delta'}{B_{\Sigma_0}} \right]$$

$$B_{\Sigma} = B_{\Sigma_0} \left[1 - J(J+1) \frac{D_{\Sigma}}{B_{\Sigma_0}} \right]$$

$$B_{\Pi} = B_{\Pi_0} \left[1 - J(J+1) \frac{D_{\Pi}}{B_{\Sigma_0}} \right]$$

$$\langle \Sigma | B_{Ly} | \Pi \rangle = \left[\langle \Sigma | B_{Ly} | \Pi \rangle \right]_0 \left[1 - J(J+1) \frac{D}{B_{\Sigma_0}} \right]$$

$$\langle \Sigma | A_{Ly} | \Pi \rangle = \left[\langle \Sigma | A_{Ly} | \Pi \rangle \right]_0 \left[1 - J(J+1) \frac{\delta}{B_{\Sigma_0}} \right]$$

Nous avons ensuite tenté de déterminer si toutes ces constantes intervenaient dans le spectre, et si elles étaient linéairement indépendantes.

Cette étude, menée par Rohart (36) est basée sur la matrice de corrélation intervenant dans la procédure de moindres carrés. Des propriétés particulières de cette matrice permettent de montrer que trois constantes de distorsion centrifuge suffisent à rendre compte du spectre. En nous appuyant sur des considérations physiques, nous avons donc imposé :

$$\delta' = 0 \quad D_{\Pi} = D_{\Sigma}$$

Dans ces conditions, la procédure de moindres carrés permet de déterminer les 3 coefficients de distorsion centrifuge ainsi que les 4 constantes d'interaction magnétique hyperfine, et de calculer toutes les transitions de dédoublement Λ du radical hydroxyl. Les tableaux 13 et 14 donnent les valeurs de ces différentes constantes, ainsi qu'une liste des fréquences des transitions des états ${}^2\Pi_{1/2}$ et ${}^2\Pi_{3/2}$ jusque $J = \frac{21}{2}$.

RADICAL HYDROXYL — TRANSITIONS PRISES EN COMPTE POUR LA PROCEDURE DE
MOINDRES CARRES

	J	F → F'	F _m en MHz	Δ F _m en MHz	Référence Bibliographique
² Π _{1/2}	1/2	1 → 0	4 660 , 242	0, 003	[32]
		1 → 1	4 750 , 656	0, 003	[32]
		0 → 1	4 765 , 562	0, 003	[32]
	3/2	2 → 1	7 749 , 909	0, 005	[34]
		1 → 1	7 761 , 747	0, 005	[34]
		2 → 2	7 820 , 125	0, 005	[34]
		1 → 2	7 831 , 962	0, 005	[34]
	5/2	3 → 2	8 118 , 052	0, 005	[33]
		2 → 2	8 135 , 868	0, 005	[33]
		3 → 3	8 189 , 586	0, 005	[33]
		2 → 3	8 207 , 401	0, 005	[33]
	² Π _{3/2}	3/2	2 → 1	1 612 , 231	0, 0002
1 → 1			1 665 , 401	0, 0001	[31]
2 → 2			1 667 , 359	0, 0001	[31]
1 → 2			1 720 , 530	0, 0001	[31]
5/2		3 → 2	6 016 , 746	0, 008	[32]
		2 → 2	6 030 , 739	0, 005	[32]
		3 → 3	6 035 , 085	0, 005	[32]
		2 → 3	6 049 , 084	0, 008	[32]
7/2		3 → 4	13 434 , 015	non	[35]
		3 → 3	13 434 , 608	déterminée	[35]
		4 → 4	13 441 , 371		[35]
		4 → 3	13 441 , 963		[35]
9/2		4 → 5	23 805 , 13	0, 01	[1]
		4 → 4	23 817 , 64	0, 01	[1]
		5 → 5	23 826 , 62	0, 01	[1]
		5 → 4	23 838 , 46	0, 01	[1]
11/2		5 → 5	36 983 , 47	0, 03	[1]
		6 → 6	36 994 , 43	0, 05	[1]
13/2		6 → 6	52 722 , 01	0, 17	
		7 → 7	52 734 , 46	0, 17	



Valeurs choisies par Poynter et Beaudet	Constantes déterminées par moindres carrés
$E_{\Sigma} - E_{\Pi} = 9,797\,981 \cdot 10^8 \text{ MHz}$	$D = 117,4 \pm 0,1 \text{ MHz}$
$B_{\Sigma_0} = 5,084\,78 \cdot 10^5 \text{ MHz}$	$D_{\Pi} = 108,8 \pm 0,5 \text{ MHz}$
$B_{\Pi_0} = 5,550\,66 \cdot 10^5 \text{ MHz}$	$\delta = -50,7 \pm 0,3 \text{ MHz}$
$A = 4,163\,508 \cdot 10^6 \text{ MHz}$	$a' = 85,7 \pm 0,1 \text{ MHz}$
$[\langle \Sigma B L y \Pi \rangle]_0 = 3,773\,822 \cdot 10^5 \text{ MHz}$	$b = -116,8 \pm 0,3 \text{ MHz}$
$[\langle \Sigma A L y \Pi \rangle]_0 = -2,2859754 \cdot 10^6 \text{ MHz}$	$c = 144,5 \pm 0,3 \text{ MHz}$
	$d = 56,4 \pm 0,2 \text{ MHz}$

* Les marges d'incertitude correspondent à une fois l'erreur standard fournie par la procédure de moindres carrés.

TABLEAU - 13 -



J	F → F'	Etat $^2\Pi_{1/2}$ Fréquences en MHz	Etat $^2\Pi_{3/2}$ Fréquences en MHz
1/2	0 → 1	4 765 , 32	
	0 → 0	4 675 , 19	
	1 → 1	4 750 , 37	
	1 → 0	4 660 , 23	
3/2	1 → 2	7 831 , 86	1 720 , 37
	1 → 1	7 761 , 61	1 665 , 40
	2 → 2	7 819 , 81	1 667 , 34
	2 → 1	7 749 , 56	1 612 , 37
5/2	2 → 3	8 207 , 73	6 049 , 09
	2 → 2	8 135 , 95	6 030 , 71
	3 → 3	8 189 , 64	6 035 , 02
	3 → 2	8 117 , 86	6 016 , 64
7/2	3 → 4	5 548 , 32	13 434 , 04
	3 → 3	5 473 , 87	13 434 , 54
	4 → 4	5 524 , 40	13 441 , 29
	4 → 3	5 449 , 95	13 441 , 79
9/2	4 → 5	191 , 05	23 805 , 54
	4 → 4	162 , 51	23 817 , 53
	5 → 5	114 , 55	23 826 , 52
	5 → 4	86 , 01	23 838 , 51
11/2	5 → 6	8 607 , 42	36 963 , 95
	5 → 5	8 575 , 39	36 983 , 47
	6 → 6	8 529 , 57	36 994 , 43
	6 → 5	8 497 , 54	37 013 , 95
13/2	6 → 7	19 587 , 67	52 697 , 19
	6 → 6	19 553 , 04	52 721 , 90
	7 → 7	19 509 , 00	52 734 , 54
	7 → 6	19 474 , 37	52 759 , 26
15/2	7 → 8	32 942 , 08	70 815 , 49
	7 → 7	32 905 , 50	70 843 , 92
	8 → 8	32 862 , 96	70 857 , 98
	8 → 7	32 826 , 38	70 886 , 41



J	F → F'	Etat ${}^2\Pi_{1/2}$	Etat ${}^2\Pi_{3/2}$
17/2	8 → 9	48 504 , 49	91 152 , 88
	8 → 8	48 466 , 44	91 184 , 05
	9 → 9	48 425 , 16	91 199 , 33
	9 → 8	48 387 , 11	91 230 , 50
19/2	9 → 10	66 125 , 38	113 560 , 04
	9 → 9	66 086 , 21	113 593 , 29
	10 → 10	66 045 , 99	113 609 , 59
	10 → 9	66 006 , 82	113 642 , 84
21/2	10 → 11	85 664 , 55	137 896 , 93
	10 → 10	85 624 , 50	137 931 , 79
	11 → 11	85 585 , 19	137 948 , 98
	11 → 10	85 545 , 14	137 983 , 83

TABLEAU - 14 -



CONCLUSION

Le spectromètre que nous avons réalisé était, dans un premier temps, à modulation Stark. Nous l'avons maintenant équipé d'autres techniques de modulation, comme la modulation Zeeman et la double modulation.

Nos essais en modulation Zeeman sont encore trop récents pour nous permettre une estimation quantitative de la sensibilité ; mais l'amélioration obtenue en ce qui concerne la propagation des ondes hertziennes laisse espérer un gain appréciable dans le domaine des basses fréquences. D'autre part, de rapides essais nous ont permis récemment d'observer quelques transitions par une technique de vidéo échantillonnée, et ont donné des résultats très satisfaisants. Ce spectromètre nous offre donc un très large éventail de possibilités d'utilisation.

Si la modulation Stark paraît finalement assez mal adaptée aux problèmes que nous rencontrons, nous n'envisageons pas cependant de l'abandonner complètement. En effet lorsque l'effet Zeeman devient faible, elle reste beaucoup plus commode que la double modulation.

De plus, un certain nombre d'expériences nous ont permis d'observer des phénomènes encore non expliqués, qui semblent liés à la fois à la présence d'un champ Stark quasi - statique et d'une décharge électrique dans la cellule ou à proximité, et dont l'étude pourrait éventuellement mener à des résultats intéressants.

La mise en évidence d'un certain nombre de radicaux libres nous a familiarisés avec les méthodes de production les plus utilisées parmi celles compatibles avec la spectroscopie hertzienne.

Nous envisageons cependant d'élargir notre expérience dans ce domaine, et la photolyse nous paraît, en particulier, une méthode de production bien adaptée à nos études futures.

L'appareillage ainsi mis au point nous permet d'entreprendre des études fort variées. Nous pensons ne pas nous limiter à des problèmes d'identification systématique de spectres et de structures moléculaires, mais nous orienter également vers l'étude de mécanismes réactionnels, qu'il s'agisse de mesurer les durées de vie de phases transitoires, ou d'évaluer les répartitions de population des différents niveaux vibrationnels au cours de certains types de réactions chimiques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. L. POYNTER – R.A. BEAUDET – Phys. Rev. Lett. 21 n° 5 - 305 (1968)
- [2] G.C. DOUSMANIS – T.M. SANDERS – C.H. TOWNES
Phys. Rev. 100 - n° 6 - 1735 (1955)
- [3] A. DUBRULLE – Thèse de Doctorat es Sciences - Univ. de Lille (1972)
- [4] G. WINNEWISSER – R.L. COOK – J. Mol. Spectr. 28 - n° 2 - 266 (1968)
- [5] J. BURIE – Thèse de 3^o Cycle - Fac. des Sciences - Univ. de Lille (1968)
- [6] C.C. COSTAIN – Can. J. Phys. 35 - n° 3 - 241 (1957)
- [7] HERZBERG – Spectra of diatomic molécules - D. Van Nostrand - 2^{ème} éd. - p. 213 (1950)
- [8] Joint Commission for spectroscopy - J. of Opt. Soc. of Am. - 425 (1953)
- [9] EDMONDS – Angular Momentum in quantum mechanics - Princeton Univ. Press p. 111 (1957)
- [10] VAN VLECK – Rev. Mod. Phys. - 23 - 213 (1951)
- [11] R.A. FROSCHE – H.M. FOLEY – Phys. Rev. 88 - n° 6 - 1337 (1952)
- [12] G.C. DOUSMANIS – Phys. Rev. 97 - n° 4 - 967 (1955)
- [13] CONDON SHORTLEY – The theory of atomic spectra - Cambridge University Press p. 76 (1953)
- [14] F.X. POWELL - D.R. LIDE Jr. J. Chem. Phys. 41 - n° 1 - 1413 (1964)
- [15] M. WINNEWISSER – K.V.L.N. SASTRY – R.L. COOK – W. GORDY
J. Chem. Phys. 41 n° 6 - 1687 (1964)
- [16] T. AMANO – E. HIROTA – Y. MORINO – J. Phys. Soc. Jap. 22 n° 2 - 399 (1967)
- [17] T. AMANO – S. SAITO – E. HIROTA – Y. MORINO – J. Mol. Spectr. 33 - 97 (1969)
- [18] R.C. MOCKLER – G.R. BIRD – Phys. Rev. 98 n° 6 - 1837 (1955)
- [19] R. KEWLEY – K.V.L.N. SASTRY – M. WINNEWISSER – W. GORDY
J. Chem. Phys. - 39 - n° 11 - 2856 (1963)
- [20] T.M. SANDERS, Jr, A.L. SCHAWLOW, G.C. DOUSMANIS, C.H. TOWNES
J. Chem. Phys. 22 n° 2 - 245 (1954)
- [21] S. WEINREB – A.H. BARRETT – M.L. MEEKS – J.C. HENRY
Nature - 200 - n° 4909 - 829 (1963)
- [22] C.H. TOWNES – Oyo Buturi (Jap). 40 n° 5 - 462 (1971).
- [23] B.E. TURNER – R.A.S.C. Journ. 64 - n° 4 - 221, et n° 5 - 282 (1970)
- [24] D.F. DICKINSON – M.M. LITVAK – B.M. ZUCKERMAN –
Sky and Telescope - p 4 (Janv. 1970)
- [25] M.M. LITVAK – A.L. Mc WHORTER – M.L. MEEKS – H.J. ZEIGER
Phys. Rev. Lett. - 17 - n° 15 - 821 (1966)
- [26] M.M. LITVAK – Astroph. J. 156 - 471 (1969)
- [27] P.M. SOLOMON – Nature - 217 - 334 (1968)

- [28] MASATASKA MIZUSHIMA — Phys. Rev A. 5 - n^o 1 - 143 (1972)
- [29] G.H. DIEKE — H.M. CROSSWHITE — J. Q. R. S. T. - 2 - 97 (1962)
- [30] H.E. RADFORD — Phys. Rev. 126 - n^o 3 - 1035 (1962)
- [31] J.J. TER. MEULEN — A. DYMANUS — Astroph. J. 172 - L 21 (1972)
- [32] H. E. RADFORD — Rev. Scient. Instr. 39 - n^o 11 - 1687 (1968)
- [33] J.A. BALL — C.A. GOTTLIEB — M.L. MEEKS — H.E. RADFORD —
Astroph. J. 163 - L 33 (1971)
- [34] J.A. BALL — D.F. DICKINSON — C.A. GOTTLIEB — H.E. RADFORD
Astronom. J. 75 n^o 7 - 762 (1970)
- [35] B.E. TURNER — P. PALMER — B. ZUCKERMAN Astroph. J. 160 - L 125 (1970)
- [36] F. ROHART — Thèse de Doctorat de Spécialité (à paraître)

TABLE DES MATIERES

– INTRODUCTION	p. 1
– CHAPITRE I – APPAREILLAGE	p. 2
1) Les problèmes liés à la production des radicaux libres	p. 2
2) Les problèmes liés à la spectrométrie	p. 4
3) Les performances du spectromètre	p. 8
4) Le dispositif de modulation Zeeman	p. 9
– CHAPITRE II – ETUDE THEORIQUE	p. 10
1) Les niveaux électroniques non perturbés	p. 10
2) Forme générale du hamiltonien	p. 11
3) Différents types de couplage	p. 12
4) Eléments de matrice du hamiltonien	p. 16
5) Etude du dédoublement Λ	p. 19
6) Structure hyperfine	p. 21
– CHAPITRE III – ETUDE DE QUELQUES RADICAUX LIBRES	p. 32
1) Etude du monoxyde de soufre SO	p. 32
2) Etude du radical NS	p. 37
3) Etude du monosulfure de carbone	p. 38
4) Etude du radical hydroxyl	p. 40
– CONCLUSION	p. 48
– BIBLIOGRAPHIE	
– REMERCIEMENTS	



REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué à l'U.E.R. de Physique de l'Université des Sciences et des Techniques de Lille, dans le laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Equipe Associée au C.N.R.S., dirigé par Monsieur le Professeur WERTHEIMER.

Monsieur le Professeur WERTHEIMER m'a accueilli dans ce laboratoire et a porté un intérêt constant à mon travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde et sincère gratitude.

Monsieur le Professeur JOURNEL n'a cessé de me prodiguer conseils et encouragements, et je tiens à lui exprimer ici toute ma reconnaissance.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur le Professeur BECART, qui a accepté de juger ce travail, et à Monsieur le Professeur CHARRU qui m'a fait l'honneur de se joindre au jury.

Toute ma reconnaissance est acquise à l'équipe du laboratoire, et en particulier à mes amis D. BOUCHER, J. BURIE, J.L. DESTOMBES, A. DUBRULLE et F. ROHART, pour leur précieuse collaboration, et pour l'ambiance sympathique qu'ils ont su créer.

J'adresse enfin mes remerciements aux membres des ateliers d'électronique et de mécanique, à tous ceux qui ont contribué à la confection matérielle de ce mémoire, et en particulier à Madame NAVREZ qui a bien voulu se charger de la tâche ingrate de la frappe.