

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules

Ecole Doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de
l'Environnement

THESE

présentée par

Marcela TUDORIE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN PHYSIQUE

DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

CONVERSION DE SPIN NUCLEAIRE A BASSE PRESSION : EFFETS DE SURFACE

Soutenue le 18 Décembre 2007 devant la Commission d'examen :

Mme. Maud ROTGER	Institut Carnot de Bourgogne	Rapporteur
Jean-Hugues FILLION	Université Paris VI	Rapporteur
M. Petr PRACNA	J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Prague	Rapporteur
M. Jean DEMAISON	Université de Lille 1	Examineur
M. Robert GEORGES	Université Rennes 1	Examineur
M. Michel HERMAN	Université Libre de Bruxelles	Examineur
M. Jean COSLEOU	Université de Lille 1	Directeur de Thèse
M. Patrice CACCIANI	Université de Lille 1	Directeur de Thèse

À ma famille,
pour leur amour et
leur soutien continu pendant mes études doctorales.

Remerciements

La soutenance de cette thèse de doctorat représente pour moi une étape importante d'un parcours commencé il y a quatre ans. Je voudrais donc exprimer ma profonde reconnaissance à tous ceux qui, d'une manière ou d'une autre, m'ont aidée tout au long de ce chemin. Ils sont nombreux et si tous leurs noms ne sont pas cités ici, qu'ils sachent que je les garde, tous, dans mon esprit.

Mon premier contact avec les universités et les laboratoires de recherche français a eu lieu en 2003, quand j'ai eu l'occasion de suivre les cours du DEA Lasers, Molécules et Rayonnement Atmosphérique (LAMORA) à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, grâce à une bourse Erasmus. Mes directeurs de stage, Messieurs Bernard PINCHEMEL et Cristian FOCSA, restent pour moi exemples de valeurs scientifiques et humaines. Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur Gheorghe SINGUREL de l'Université «Al. I. Cuza» de Iasi, qui a été à l'origine de ma venue en France, et qui, pendant ces quatre années, m'a prodigué ses conseils et encouragements. Je tiens à remercier chaleureusement Madame le Professeur Claire DEMUYNCK et Monsieur le Professeur François ROHART, qui m'ont acceptée dans le DEA.

Cette thèse de doctorat a été effectuée en bénéficiant d'une allocation de recherche du Ministère de l'Education Nationale, de la Recherche et de la Technologie, obtenue à la suite du DEA. L'équipe COPDIL, que j'ai intégrée en 2004, est assez nouvelle. C'est avec honneur et respect que je remercie mes deux co-directeurs de thèse, Jean COSLEOU et Patrice CACCIANI, pour leur esprit d'excellents pédagogues et de chercheurs accomplis. Je tiens à les remercier pour le temps investi dans les corrections de ce manuscrit. Mes très vifs remerciements vont aussi vers les autres membres de l'équipe, Mohamed KHELKHAL, François HERLEMONT et Jean LEGRAND, pour les trois années très enrichissantes, scientifiquement et humainement, que j'ai passées en leur compagnie. Je souhaite remercier Mickael GUINET, qui l'année dernière s'est joint à notre équipe comme ATER. Je les remercie tous pour la chance qu'ils m'ont offerte de m'initier à de nouvelles techniques expérimentales et je leur témoigne du plaisir que j'ai eu à travailler en leur compagnie.

Je remercie Messieurs les Professeurs Jean Michel ROBBE et Georges WLODARCZAK, qui ont été à la direction du Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM) au cours de cette période, de m'avoir accueillie au sein du laboratoire.

Je suis reconnaissante envers Monsieur Jean DEMAISON de m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Je remercie Madame Maud ROTGER de l'Institut Carnot de Bourgogne, Monsieur Jean Hugues FILLION du LPMAA de l'Université de Paris VI ainsi que Monsieur Petr PRACNA du J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry de Prague pour avoir examiné ce travail en qualité de rapporteurs. Mes remerciements vont également à Messieurs Michel HERMAN de l'Université Libre de Bruxelles et Robert GEORGES de l'Université de Rennes 1 qui m'ont fait l'honneur de se joindre au jury.

Au cours de ce travail nous avons été amenés à collaborer avec Christian BOULET et Jean-Michel HARTMANN du LISA, Université Paris XII, sur l'élargissement collisionnel; leur expérience dans ce domaine nous a beaucoup aidée dans la compréhension et le développement du modèle théorique que nous avons utilisé. Je les en remercie vivement.

La collaboration avec Cristina PUZZARINI de Dipartimento di Chimica "G. Ciamician", Università di Bologna, pour les calculs *ab initio* et les astrophysiciens Sébastien MARET et Claudine KAHANE, du Laboratoire d'Astrophysique de Grenoble, sur l'étude de la conversion dans des milieux interstellaires a été une expérience inédite pour moi. Cela m'a permis de découvrir la communauté d'astrophysiciens et les thèmes d'actualité. Je remercie tous les trois.

J'ai eu également la chance de connaître Jon T. HOUGEN du NIST, Gaithersburg, USA. Le cours qu'il nous a présenté sur la symétrie moléculaire, en septembre 2007 à Lille, m'a beaucoup aidée dans le développement de la partie théorique de mon travail, ainsi que dans la rédaction de ce manuscrit. Pour cela je le remercie.

Je remercie Xavier MICHAUT et Cédric PARDANAUD de l'Université de Paris VI, qui travaillent aussi sur la conversion de spin et avec qui nous avons une très bonne collaboration, grâce à laquelle un nouveau projet est en route.

Je tiens à remercier Roman MOTIYENKO de Institute of Radio Astronomy of NASU, Kharkov, Ukraine, pour son enthousiasme, pour sa bonne humeur, pour les discussions sur la spectroscopie et pour l'encouragement constant qui ont beaucoup contribué à l'aboutissement de la thèse.

Je voudrais remercier également l'ensemble du personnel technique et administratif du laboratoire, de l'UFR de Physique, et plus particulièrement Serge FAUQUEMBERGUE et Anita MABILLE, grâce auxquels ce travail s'est accompli dans les meilleures conditions.

Table des matières

TABLE DES MATIÈRES.....	1
INTRODUCTION GÉNÉRALE	9
I. CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES GÉNÉRALES.....	15
I.1. Introduction.....	15
I.2. La molécule isolée. Propriétés de symétrie.....	15
I.2.1 La fonction d'onde totale	16
I.2.1.1 Partie électronique	17
I.2.1.2 Partie vibrationnelle.....	17
I.2.2 Propriétés de symétrie des fonctions de spin nucléaire	18
I.2.2.1 Exemple: CH_3F	18
I.2.2.2 Exemple: H_2CO	19
I.2.3 La symétrie des fonctions rotationnelles.....	23
I.2.3.1 Molécules symétriques	26
I.2.3.1a Angles d'Euler et fonctions d'ondes rotationnelles.....	27
I.2.3.1b Propriétés de transformations des coordonnées rotationnelles.	
Rotations équivalentes.....	29
I.2.3.1c Rotations équivalentes. Expression des fonctions d'onde	30
I.2.3.1d Application pour une molécule de symétrie C_{3v}	30
I.2.3.2 Molécules asymétriques	32
I.2.3.2a Propriétés de transformations des coordonnées rotationnelles.	
Rotations équivalentes. Exemple de H_2CO	34
I.2.4 Fonction d'onde totale. Poids statistique.....	35
I.2.4.1 Exemple de CH_3F	36
I.2.4.2 Exemple de H_2CO	37
I.2.5 Discussion	38
I.3 Interactions intramoléculaires.....	39
I.3.1 Interaction spin-spin	39
I.3.1.1 Les éléments de matrice	41
I.3.2 Interaction spin-rotation	43
I.3.2.1 Estimation du terme spin-rotation.....	46
I.3.2.2 Intensité de la conversion de spin	49
II. MODELE DE RELAXATION QUANTIQUE	55
II.1. Introduction	55
II.2 Le principe du modèle	56
II.3 Validation du modèle	63

II.3.1 Influence de la pression: Γ	63
II.3.2 Influence de la température: W	66
II.3.3 Influence du champ électrique: ω	69
II.3.4 Sens physique des paramètres	73
III. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL	79
III.1 Introduction	79
III.2 La détection	79
III.3 L'enrichissement.....	81
III.3.1 Refroidissement du gaz.....	81
III.3.2 La photodissociation sélective.....	82
III.3.3 Adsorption sélective.....	82
III.3.4 Matrice de gaz rare	83
III.3.5 Réaction chimique	83
III.3.6 La dérive induite par laser (DIL).....	84
III.4 La conversion	87
IV. RÉSULTATS.....	91
IV.1 Introduction.....	91
IV.2 Taux de conversion de spin nucléaire du formaldéhyde H_2CO dû aux collisions non réactives dans le milieu astrophysique.....	91
IV.2.1 Paramètres du calcul.....	93
IV.2.1.1 La différence d'énergie entre les états ortho et para.....	93
IV.2.1.2 Interaction spin-rotation.....	94
IV.2.1.3 Le taux de décohérence.....	97
IV.2.2 Discussion.....	98
IV.2.3 Conclusion	104
IV.3 Rôle des surfaces: Etude expérimentale avec CH_3F.....	105
IV.3.1 Evaluation de la contribution de la surface	106
IV.3.1.1 Calcul de la section efficace de collision.....	108
IV.3.1.2 La pression – paramètre clé	108
IV.3.2 Résultats expérimentaux pour CH_3F	109
IV.3.3 Discussion.....	113
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	119
BIBLIOGRAPHIE.....	125
ANNEXE 1. PROPRIÉTÉS DE TRANSFORMATIONS DES COORDONNÉES ROTATIONNELLES.....	131
ANNEXE 2. DIPÔLE MAGNÉTIQUE	133

ANNEXE 3. CALCUL DES COMPOSANTES TENSORIELLES	137
ANNEXE 4. INTERACTION SPIN-SPIN	143

Figures

Figure 1. Chaleur spécifique calculée (a) et expérimentale (b) pour ortho et para H ₂ ^[Den]	10
Figure I.1. L'effet de la permutation (12)	17
Figure I. 2. Groupe ponctuel de CH ₃ F	19
Figure I. 3. Le groupe ponctuel de H ₂ CO	20
Figure I. 4. Les angles d'Euler	28
Figure I. 5 Effet des opérations (123) et (23)* pour CH ₃ F dans sa configuration d'équilibre. 31	
Figure I. 6. Axes principaux d'inertie de H ₂ CO.....	35
Figure I. 7. Interaction de deux dipôles magnétiques.....	39
Figure II. 1. Schéma du modèle de relaxation quantique.....	56
Figure II. 2. Mesures de conversion de ¹³ CH ₃ F en fonction de la pression totale ^[Nag,1995] pour ¹³ CH ₃ F pur et en présence de O ₂ (50:50)	64
Figure II. 3. Comparaison du taux de conversion avec l'élargissement collisionnel ^[Nag,1995] ..	65
Figure II. 4. Taux de conversion en fonction de la pression pour H ₂ CO en présence de H ₂ ...	65
Figure II. 5. Taux de conversion en fonction de la pression pour H ₂ CO en présence de SF ₆ ..	66
Figure II. 6. Comparaison des diagrammes d'énergie pour ¹² CH ₃ F et ¹³ CH ₃ F ^[Nag,1995]	67
Figure II. 7. Mesures du taux de conversion en fonction de la température (échelle logarithmique) pour ¹² CH ₃ F (carrés pleins et creux) et ¹³ CH ₃ F (cercles) ^[Nag,1995]	68
Figure II. 8. Mesures du taux de conversion en champ électrique de ¹³ CH ₃ F	70
Figure II. 9. Diagramme d'énergie des sous-niveaux Stark.....	71
Figure II. 10. Conversion de spin nucléaire pour deux valeurs de champ électrique:	72
Figure II. 11. «Spectre de conversion» pour les deux premiers croisements pour deux valeurs de pression: 180 mTorr et 260 mTorr.	73
Figure II. 12. «Spectre de conversion»	75
Figure III. 1. Schéma de détection	80
Figure III. 2. Transitions rovibrationnelles de ¹³ CH ₃ F.....	81
Figure III. 3. (a)Dérive induite par laser ^[Hou,2005] ; (b) Classes de vitesse	84
Figure III. 4. Schéma de l'expérience de conversion de spin nucléaire.....	87
Figure III. 5. Exemple d'enregistrement de signal.....	88
Figure IV. 1. T _{spin} : estimée à partir des mesures de l'abondance relative.....	92
Figure IV. 2. Population des niveaux rotationnels en fonction de la température pour H ₂ O... 92	
Figure IV. 3. Contributions à la conversion des paires de niveaux couplés de H ₂ CO à 30 K. 98	
Figure IV. 4. Contributions à la conversion des paires de niveaux couplés de H ₂ CO à 300 K 99	

Figure IV. 5. Taux de conversion en fonction de la température (toutes paires incluses)	99
Figure IV. 6. Temps de conversion de H ₂ CO induite par collisions non réactives avec H ₂ ..	100
Figure IV. 7. Atomes d'hydrogène en interaction avec un grain interstellaire	103
Figure IV. 8. Taux de conversion à basse pression	105
Figure IV. 9. Mesures de taux de conversion en fonction de la pression.....	110
Figure IV. 10. Taux de conversion fonction de la pression (soustraction de la contribution volumique)	111
Figure IV. 11. Taux de conversion en fonction de la pression pour les cellules en verre.....	112
Figure IV. 12. Schéma de conversion de H ₂ sur une surface ^[Bunt]	115

Tableaux

Tableau I. 1. Equivalence entre le groupe ponctuel et le groupe P-I pour CH ₃ F.....	19
Tableau I. 2. Equivalence entre le groupe ponctuel et le groupe P-I pour H ₂ CO	20
Tableau I. 3. Fonctions d'onde de spin nucléaire pour H ₂ CO.....	21
Tableau I. 4. Fonctions d'onde de spin nucléaire pour CH ₃ F	21
Tableau I. 5. Nombre de fonctions de spin invariante de H ₂ CO	22
Tableau I. 6. Nombre de fonctions de spin invariante de CH ₃ F	22
Tableau I. 7. Groupe de permutation équivalent à C _{2v} pour H ₂ CO.....	22
Tableau I. 8. Symétrie des fonction de spin nucléaire et le spin associé pour H ₂ CO	23
Tableau I. 9. Groupe de permutation équivalent à C _{3v} pour CH ₃ F	23
Tableau I. 10. Symétrie des fonction de spin nucléaire total et spin associé pour CH ₃ F.....	23
Tableau I. 11. Groupe C _{3v} (M) (exemple : CH ₃ F).....	31
Tableau I. 12. Opérations du groupe C _{3v} . Fonctions d'onde rotationnelles de CH ₃ F	32
Tableau I. 13. Tableau des caractères du groupe V(a, b, c)	33
Tableau I. 14. Propriétés de symétrie des fonctions rotationnelles en fonction de K _a et K _c	34
Tableau I. 15. Rotations et angles d'Euler	34
Tableau I. 16. Rotations pures.....	34
Tableau I. 17. Types de symétrie des niveaux J _{K_aK_c}	35
Tableau I. 18. Principe de Pauli (CH ₃ F).....	36
Tableau I. 19. Calcul de Γ(Ψ) pour CH ₃ F.....	36
Tableau I. 20. Symétrie et poids statistique pour CH ₃ F.....	36
Tableau I. 21. Principe de Pauli	37
Tableau I. 22. Calcul de Γ(Ψ) pour H ₂ CO	37
Tableau I. 23. Symétrie et poids statistique pour H ₂ CO	37
Tableau I. 24. Symétrie et poids statistique pour C ₂ H ₄	38
Tableau II. 1. ^[Cac,2004] Paramètres déduits des expériences et calculs <i>ab initio</i>	75
Tableau IV. 1. Niveaux ortho et para de H ₂ CO en interaction.....	94
Tableau IV. 2. Composantes cartésiennes du tenseur spin-rotation de H ₂ CO (en kHz)	95
Tableau IV. 3. Taux de conversion de H ₂ CO calculé pour différents milieux interstellaires	101
Tableau IV. 4. H ₂ CO: Taux de conversion en fonction de la nature de la surface	106
Tableau IV. 5. Caractéristiques des cellules de mesure	109
Tableau IV. 6. Caractéristiques et contribution de la surface γ _s pour les trois cellules.....	112

INTRODUCTION

Introduction générale

Dans les années 1920, les scientifiques s'interrogent sur le phénomène d'alternance d'intensité des raies d'émission observée dans les bandes spectrales et sur le comportement de la chaleur spécifique de l'hydrogène moléculaire, H_2 .

Heisenberg publie en 1926-1927 un article dans lequel il s'intéresse aux propriétés de symétrie des fonctions d'onde pour des systèmes constitués de particules identiques. Il prend l'exemple de l'atome d'hélium et montre que le spectre d'émission de cet atome est composé en réalité de deux groupes de raies, donc deux groupes de niveaux, que l'on nomme triplet et singlet pour le spin électronique. La probabilité de transition est très faible entre ces deux espèces parce que cela correspond à un renversement du spin d'un des électrons. Il va plus loin et fait l'hypothèse suivante, qui plus tard sera reprise par D.M. Dennison^[Den] : il suggère que l'alternance d'intensités observée dans les spectres des molécules homonucléaires pourrait avoir comme origine l'existence d'un moment angulaire au niveau du noyau, le spin nucléaire. Le spin est une grandeur quantique que l'on lie souvent mais improprement au mouvement de rotation d'une particule sur elle-même.

Comment expliquer le comportement de la chaleur spécifique de l'hydrogène ? L'expérience montrait une dépendance monotone croissante en fonction de la température alors que la théorie, sans tenir compte de la statistique de spin, montrait la présence d'un maximum.

La partie des niveaux rotationnels pairs calculés seuls était responsable de ce comportement (Figure 1). En cherchant à ajuster les courbes expérimentales (compilation de toutes les mesures existantes) Dennison trouve un ajustement avec rapport 1:3 entre les états pairs et les états impairs. Ceci suggère que le proton peut être affecté d'un spin $\frac{1}{2}$, et que les états pairs sont associés aux états para ($I = 0, 2I + 1 = 1$) et les états impairs aux états ortho ($I = 1, 2I + 1 = 3$). Ce résultat est renforcé par le fait que le moment d'inertie résultant de l'ajustement est presque en parfait accord avec la valeur mesurée auparavant^[Tom]. Un échantillon d'hydrogène est donc constitué de deux espèces, ortho- H_2 et para- H_2 , qu'on appelle sous le terme générique d'isomères de spin nucléaire.

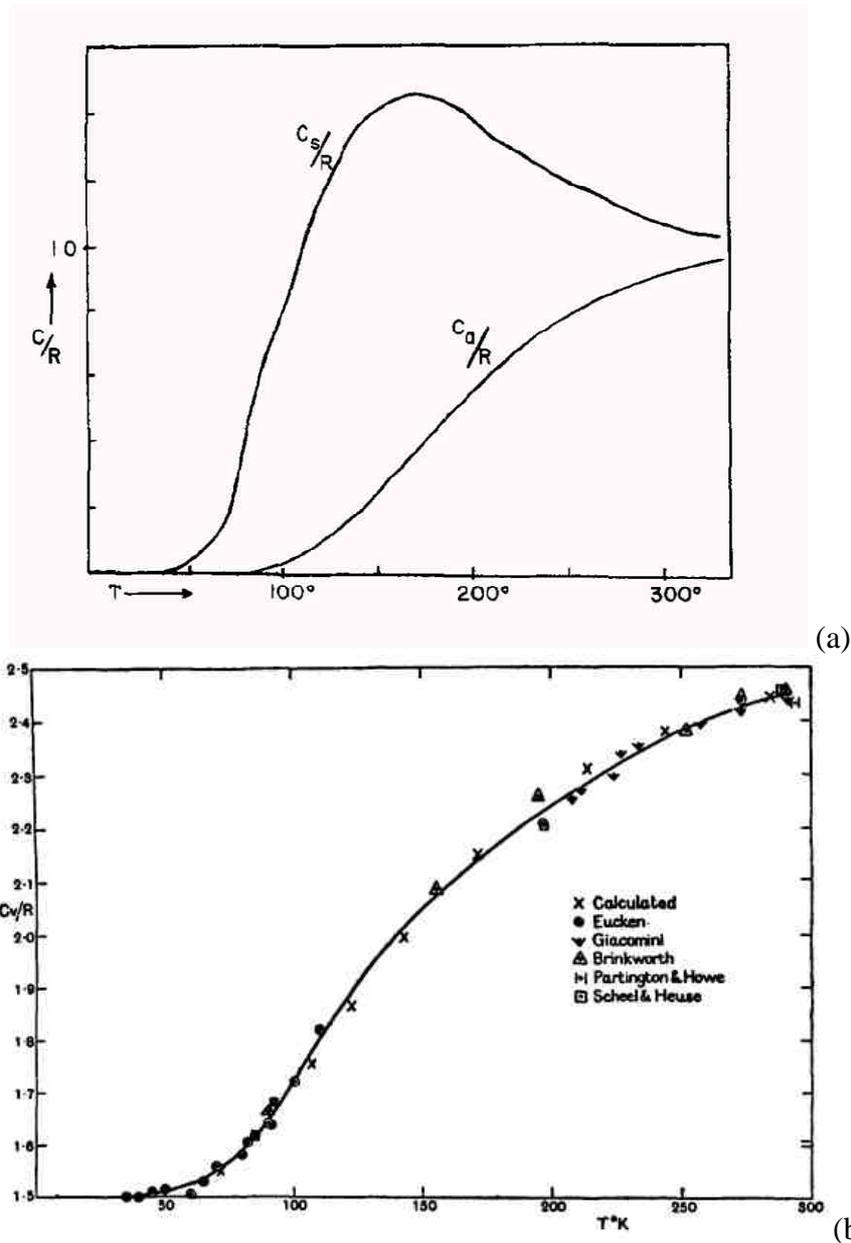


Figure 1. Chaleur spécifique calculée (a) et expérimentale (b) pour ortho et para H_2 ^[Den]

Plus généralement, les spins des noyaux, et les interactions magnétiques hyperfines qui leurs sont associées, jouent un rôle bien particulier dans les molécules qui possèdent des atomes identiques de spin nucléaire non nul dans des positions symétriques. Comme pour H_2 , ces molécules peuvent être classées selon la valeur de I total, mais la distinction entre ces isomères n'est que très rarement utilisée car leurs propriétés physiques et chimiques (sauf pour H_2) sont presque identiques. La valeur du spin nucléaire total est un des nombres quantiques qui caractérisent les niveaux d'énergie et les transitions entre ces niveaux.

Une transformation d'un isomère dans un autre est-elle possible ? Si tel est le cas, la transformation s'opère dans les deux sens et l'équilibre statistique d'un échantillon est conservé. La conversion de spin nucléaire est donc difficile à mettre en évidence. Il va être nécessaire de créer un échantillon enrichi dans l'un des isomères de spin, et observer alors le retour à l'équilibre statistique des populations.

Parvenu ainsi à l'observation de la conversion de spin nucléaire, il devient important d'en trouver une interprétation. La première formulation du mécanisme de conversion de spin nucléaire dans le cas des molécules polyatomiques a été publiée en 1967 par Curl et ses collaborateurs^[Cur]. Dans les années qui ont suivi plusieurs équipes ont étudié expérimentalement la conversion de spin, notamment celles de Novosibirsk et de Leiden. D'un point de vue théorique, le modèle proposé par Curl *et al.* a été développé plus tard par Chapovsky^[Cha,1991], grâce au formalisme de la matrice densité.

Le modèle a permis de confirmer que le phénomène de conversion dépend de deux facteurs : d'une part d'une interaction magnétique à l'intérieur de la molécule, qui couple des états appartenant à des isomères différents, d'autre part à la fréquence des collisions qui agissent en brisant la cohérence créée par l'interaction entre ces niveaux. Dans cette approche les collisions ne peuvent pas conduire directement à une transformation du spin nucléaire **I**.

On peut définir un régime de pression (collisions binaires entre molécules) où la fréquence des collisions est faible devant l'écart d'énergie des niveaux couplés appartenant aux différents isomères. Dans ce cas, le taux de conversion de spin nucléaire est une fonction linéaire de la pression: $\gamma = \gamma_0 P$ ^[Nag,1995]. Ce comportement se maintient-il à très faible pression où le taux des collisions binaires est très faible, comme dans le milieu astrophysique? Comment interviennent les collisions avec les parois lorsque celles-ci deviennent aussi fréquentes que les collisions binaires ? En astrophysique, quel rôle peuvent jouer les grains vis à vis de la conversion de spin nucléaire et de la conservation du rapport ortho/para (OPR)?

Le modèle dit de « relaxation quantique », a permis d'expliquer le comportement d'un échantillon de gaz en se limitant à des collisions binaires et non réactives entre molécules. Les expériences réalisées, en particulier en présence de champ électrique, ont validé les paramètres de ce modèle, en leur donnant une signification physique : interaction magnétique, temps de cohérence, écart d'énergie entre niveaux couplés.

L'équipe du laboratoire PhLAM, que j'ai rejointe en 2004, a commencé les recherches sur la conversion de spin nucléaire en 1999. La collaboration avec Pavel Chapovsky a permis d'entrer dans l'univers du spin nucléaire et toutes les questions qu'il suscite encore. La thématique était nouvelle et motivante. L'équipe de Lille a décidé de poursuivre ce projet, afin d'étudier les différents aspects et paramètres de la conversion de spin nucléaire, complétant notamment l'étude sur la molécule CH₃F. Chapovsky, qui collaborait aussi avec l'équipe du Professeur Hermans à Leiden, a permis que le dispositif expérimental soit transféré de Leiden à Lille. Les premiers résultats à Lille ont montré que l'observation de la conversion permet d'accéder à une information directe sur les interactions intramoléculaires et sur les forces magnétiques très faibles existant à l'intérieur des molécules.

L'étude de la conversion de spin nucléaire constitue donc une alternative très attractive à l'approche traditionnelle basée sur la spectroscopie haute résolution. Ainsi il a été possible de mesurer précisément l'interaction magnétique spin-spin dans ¹³CH₃F^[Cha,2000]. Une anisotropie d'origine purement électronique de l'interaction spin-rotation a pu aussi être mesurée dans cette même molécule. Cette détermination, la première du genre en phase gazeuse, donne une information très utile pour les spécialistes des structures électroniques dans les molécules.

Tout en utilisant le modèle déjà élaboré, le projet de Lille est d'aller plus loin, pour extraire des informations des phénomènes qui peuvent avoir lieu entre molécules, entre molécules et surfaces, et leurs possibles applications notamment en astrophysique.

L'objectif de ce travail est donc l'étude de la conversion de spin à basse pression.

Dans un premier temps nous présentons les propriétés de symétrie des toupies symétriques et asymétriques, puisque les molécules que nous avons étudiées s'inscrivent dans ces catégories. Puis nous présentons les types d'interactions qui interviennent dans la conversion de spin nucléaire, c'est à dire l'interaction spin-spin et l'interaction spin-rotation.

Le Modèle de Relaxation Quantique (MRQ) est ensuite décrit, suivi par l'évocation des expériences antérieures à mon travail qui l'ont validé.

Les aspects expérimentaux (principe, dispositif mis en place pour la création du déséquilibre de la statistique de spin nucléaire, observation de la conversion et mesure du taux de conversion) sont décrits en détail dans le Chapitre III de ce mémoire.

Le chapitre IV présente l'ensemble des résultats. D'un point de vue théorique, le modèle de relaxation quantique a permis de donner une estimation du taux de conversion de spin nucléaire pour le formaldéhyde (H_2CO) dans plusieurs conditions caractéristiques de milieux interstellaires. La spécificité de la faible densité de ces milieux nous a amené à nous intéresser expérimentalement à des conditions de pression faible, mettant en lumière le rôle des interactions avec les surfaces. D'un point de vue expérimental l'étude a porté sur l'observation et l'analyse de la conversion de spin pour $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ à basse pression. Cette étude a permis la mise en évidence du rôle important joué par les surfaces pour la conversion de spin nucléaire.

Les conclusions générales, ainsi que les perspectives ouvertes par ce travail, seront présentées à la fin du manuscrit. L'étude présentée dans ce mémoire a donné lieu à deux publications^{[Tud-1] [Tud-2]}.

CHAPITRE I

CONSIDERATIONS THEORIQUES GENERALES

I. Considérations théoriques générales

1.1. Introduction

Ce chapitre est consacré aux aspects théoriques généraux liés à la symétrie moléculaire et au rôle des spins nucléaires dans une molécule. Nous rappelons quelques notions de base comme le moment angulaire, le moment d'inertie, l'hamiltonien d'une molécule symétrique ou asymétrique. Nous présentons la manière de calculer les fonctions d'ondes permises par le Principe de Pauli, c'est à dire le lien entre la fonction d'onde de spin et la partie rotationnelle. Dans cette partie la molécule est considérée comme un système isolé. On définit d'abord les différents isomères, puis on s'intéresse aux interactions susceptibles de coupler un isomère à un autre.

La conversion, qui ne se conçoit que pour une molécule en interaction avec un environnement, est abordée dans le chapitre suivant.

1.2. La molécule isolée. Propriétés de symétrie

La molécule isolée est décrite avec ses fonctions propres Ψ , solutions de l'hamiltonien $H\Psi = E\Psi$, et son énergie propre E . Les symétries vont permettre de déterminer différentes parties des fonctions d'onde: une partie spatiale (électronique, vibrationnelle, rotationnelle) et fonction d'onde de spin ainsi que le lien entre la partie spatiale et la partie de spin.

Dans le domaine de la physique moléculaire la symétrie joue un rôle majeur dans la classification des niveaux d'énergie. Parmi les opérations de symétrie on peut en considérer deux exemples : l'inversion de toutes les coordonnées moléculaires par rapport au centre de masse, et l'échange de deux noyaux identiques. Ces opérations de symétrie ont aussi des conséquences importantes dans la détermination des poids statistiques des niveaux d'énergie et des règles de sélection pour les transitions moléculaires.

Prenons l'exemple de la molécule d'hydrogène, H_2 . Ses états vibroniques (vibrationnel- électronique) sont classés en utilisant le groupe moléculaire ponctuel $D_{\infty h}$. Les niveaux d'énergie rovibroniques (rotationnel-vibrationnel-électronique) sont étiquetés par +/- et a/s. Premièrement la fonction d'onde rovibronique est invariante (+) ou change de signe (-) quand on inverse les coordonnées moléculaires par rapport au centre de masse : on parle ainsi de parité de la fonction d'onde. Deuxièmement, elle est invariante (s) ou change de signe (a) lors de l'échange ou la permutation de deux noyaux identiques. C'est cette deuxième partie que nous allons plus particulièrement considérer dans le corps de ce chapitre, parce qu'elle est reliée directement à la partie de spin nucléaire de la fonction d'onde conformément au Principe de Pauli.

D'abord nous allons présenter le groupe moléculaire ponctuel et le groupe moléculaire de symétrie et leurs conditions d'utilisation.

Le groupe moléculaire ponctuel, dont les éléments sont des rotations et des réflexions de variables vibroniques, est utilisé dans le cas de l'étude des niveaux vibroniques d'une molécule dans son état électronique fondamental, qui a une configuration d'équilibre unique (molécule rigide). Ce groupe est utile pour la compréhension, par exemple, de l'activité des états vibrationnels fondamentaux, observée en spectroscopie Infrarouge et Raman.

Le groupe de symétrie moléculaire, dont les éléments sont des permutations des noyaux identiques avec ou sans inversion, est utilisé dans le cas de l'étude des niveaux rovibroniques d'une molécule. La présence d'une configuration d'équilibre unique n'a pas de sens dans ce cas. Le groupe de symétrie moléculaire est utilisé pour classer les états rovibroniques et vibroniques mais permet ainsi de traiter les molécules non rigides, comme NH_3 , ou le cas de transition électronique conduisant à des changements dans la géométrie moléculaire.

1.2.1 La fonction d'onde totale

D'après le principe de Pauli, pour un échange de noyaux identiques, la fonction d'onde totale d'une molécule doit rester inchangée ou changer de signe suivant le spin du noyau concerné.

$$P|\Psi\rangle = \pm|\Psi\rangle \quad (\text{I.1})$$

Pour des noyaux dans des positions équivalentes ayant des spins nuls ou entiers (statistique de Bose-Einstein) la fonction d'onde totale doit être symétrique. Pour des noyaux de spins demi-entiers (statistique de Fermi-Dirac) la fonction d'onde totale doit être antisymétrique.

La fonction d'onde totale peut s'exprimer comme le produit d'une partie spatiale contenant la partie électronique et la rovibration des noyaux et d'une fonction d'onde liée au spin nucléaire total de la molécule:

$$|\Psi\rangle = |\Psi_{\text{ns}}\rangle |\Psi_{\text{rve}}\rangle \quad (\text{I.2})$$

Une séparation plus détaillée de la partie spatiale fait appel à plusieurs approximations:

- l'approximation de Born – Oppenheimer qui sépare la partie électronique de celle des moments des noyaux (rovibration),
- l'approximation de l'oscillateur harmonique pour la partie vibrationnelle où l'on introduit le concept des coordonnées normales,
- l'approximation du rotateur rigide pour la partie rotationnelle. On parle alors de toupie symétrique ou asymétrique et l'on ne peut pas traiter par exemple les mouvements internes de grande amplitude. Dans ce cas simplifié la fonction d'onde s'écrit comme le produit de 4 fonctions d'onde:

$$|\Psi\rangle = |\Psi_e\rangle |\Psi_v\rangle |\Psi_r\rangle |\Psi_{\text{ns}}\rangle \quad (\text{I.3})$$

où e , v , r , et ns indiquent que le facteur correspondant est une fonction des coordonnées électroniques (y compris le spin de l'électron), vibrationnelles, rotationnelles, et de spin nucléaire.

Dans le cas général, il faut donc prendre en compte les propriétés de symétrie de Ψ_e , Ψ_v et Ψ_r par les moyens de la théorie des groupes, $\Gamma(\Psi) = \Gamma(\Psi_e) \times \Gamma(\Psi_v) \times \Gamma(\Psi_r)$.

Chaque molécule est un cas différent. Pour établir la symétrie de chacune de ces fonctions, il faut identifier le groupe de symétrie moléculaire auquel appartient la molécule étudiée. Nous allons prendre l'exemple de CH_3F - toupie symétrique, H_2CO et H_2O - toupies asymétriques, et nous ferons des références à d'autres molécules (NH_3 , C_2H_4) qui sont liées à notre sujet.

1.2.1.1 Partie électronique

En général l'état fondamental Ψ_e est symétrique vis-à-vis de l'échange des noyaux identiques, ce qui est presque toujours le cas pour des molécules stables dans leur état électronique fondamental (exception faite de la molécule O_2 dont l'état fondamental est antisymétrique).

1.2.1.2 Partie vibrationnelle

Nous nous limiterons au cas où l'état vibrationnel fondamental est symétrique. Lorsque la molécule est dans un état vibrationnel excité, la permutation de particules identiques peut influencer différemment la transformation de la fonction d'onde. Ceci est illustré sur la Figure I.1.



Figure I.1. L'effet de la permutation (12) sur une des coordonnées normales d'une molécule triatomique.

Dans l'exemple de la Figure I.1, la coordonnée Q associée au mode considéré se définit ainsi :

$$Q = (2 - 3) - (1 - 3) \tag{I.4}$$

Avant l'échange, la distance (2-3) est plus grande que (1-3) ; après l'échange c'est l'inverse. La permutation entraîne donc un changement de signe de Ψ . La fonction d'onde vibrationnelle associée à ce mode est donc antisymétrique. L'autre coordonnée normale $(2-3) + (1-3)$ correspond à une fonction vibrationnelle symétrique dans l'échange (12).

1.2.2 Propriétés de symétrie des fonctions de spin nucléaire

Comme nous l'avons écrit précédemment, la fonction d'onde de spin nucléaire fait partie intégrante de la fonction d'onde totale. Nous avons besoin d'en connaître les propriétés de symétrie. Nous nous intéressons à la relation entre les valeurs du spin nucléaire total I et de la symétrie.

Il y a deux opérations fondamentales à considérer:

- I, l'opération inversion fixe dans l'espace, qui change simultanément toutes les coordonnées spatiales en leur opposées;
- P, l'ensemble de toutes les permutations des positions (q) et spins (I) de tous les noyaux identiques (m, n) de la molécule. Il peut être écrit^[Kro]:

$$P_{nm}f(q_m I_m q_n I_n) \rightarrow f(q_n I_n q_m I_m) \quad (I.5)$$

Dans un premier temps nous allons repérer toutes les opérations de symétrie permutation – inversion des molécules auxquelles nous nous intéressons. Les opérations sont reliées à la partie spatiale de la fonction d'onde et caractérisent le groupe ponctuel de la molécule. Trouver l'équivalence entre les opérations des groupes ponctuels (rotation, inversion des coordonnées dans le référentiel de la molécule, réflexion) et celles des groupes permutation – inversion (permutation pure, inversion des coordonnées dans l'espace) va permettre d'exprimer le principe de Pauli et de trouver les contributions possibles entre les fonctions d'onde spatiale et de spin nucléaire.

Nous illustrons ces considérations avec CH_3F et H_2CO , molécules sur lesquelles nous avons mené une étude expérimentale (CH_3F) et théorique (H_2CO).

1.2.2.1 Exemple: CH_3F

Le groupe ponctuel de CH_3F est constitué des opérations E, $2C_3$ et $3\sigma_v$.

Les opérateurs $2C_3$ correspondent à une rotation axiale autour de l'axe CF de $\pm 2\pi/3$. Les trois opérateurs σ_v correspondent à une réflexion par rapport à un plan contenant l'axe CF de la molécule et respectivement chacun des trois atomes d'hydrogène (H_1), (H_2), (H_3) conformément à la figure I.2.

Le groupe de permutation inversion contient l'identité, les permutations deux à deux des trois hydrogènes (12) (13) (23) et les deux permutations circulaires des trois hydrogènes (123) (132).

L'équivalence entre le groupe ponctuel et le groupe de permutation inversion est donnée dans le Tableau I.1. La notation utilisée est usuelle : (1) correspond au remplacement de H_1 par lui même, (12) à la permutation de H_1 avec H_2 , (123) est la permutation circulaire $H_1 \rightarrow H_2 \rightarrow H_3 \rightarrow H_1$, (1)(23)* correspond à la permutation des hydrogènes H_2 et H_3 , H_1 restant le même, suivi d'une inversion de l'ensemble des coordonnées.

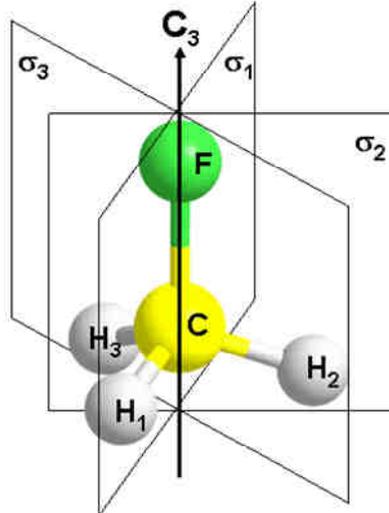


Figure I. 2. Groupe ponctuel de CH_3F

Pourquoi est-il nécessaire d'introduire l'opération d'inversion pour décrire l'équivalence des opérations géométriques? σ_1 par exemple laisse H_1 invariant (1), permute H_2 et H_3 d'où la permutation (23). Mais les deux molécules avant et après la transformation σ_1 ne sont plus superposables, c'est à dire ne peuvent plus se déduire l'une de l'autre par une rotation dans l'espace. Cela redevient vrai si l'on effectue en plus l'opération d'inversion des coordonnées dans le référentiel moléculaire. On trouve ainsi l'équivalence entre σ_1 et (1)(23)*.

Groupe ponctuel			Groupe permutation – inversion (P-I)	
E			Équivalent	(1)(2)(3)
$2C_3$	C_3^+	(123)		
	C_3^-	(132)		
$3\sigma_v$	σ_1	(1)(23)*		
	σ_2	(2)(13)*		
	σ_3	(3)(12)*		

Tableau I. 1. Equivalence entre le groupe ponctuel et le groupe P-I pour CH_3F

I.2.2.2 Exemple: H_2CO

Le groupe ponctuel de H_2CO présente les opérations suivantes : E, C_2 , σ_{\perp} et σ_{plan} . C_2 correspond à une rotation de π radians autour de l'axe CO. σ_{plan} est une réflexion par rapport au plan de la molécule. σ_{\perp} est une réflexion par rapport au plan médiateur des deux atomes H_1 et H_2 .

Pour établir le Tableau I.2 on peut considérer la transformation d'un point fictif hors du plan de la molécule. Considérant alors les transformations du groupe ponctuel et celles du groupe de permutation inversion, on déduit quelles transformations sont équivalentes dans le sens où l'état initial peut se transformer en l'état final par une rotation de l'espace.

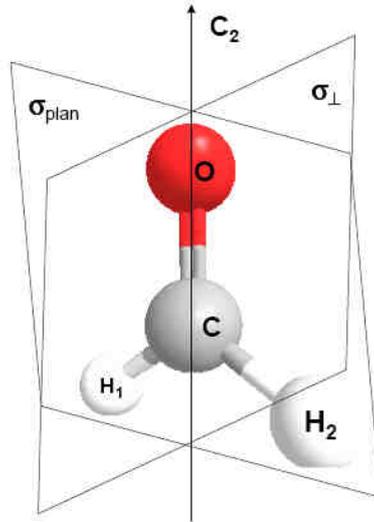


Figure I. 3. Le groupe ponctuel de H₂CO

Groupe ponctuel	Équivalent	Groupe permutation – inversion (P-I)
E		(1)(2)
C ₂		(12)
σ _⊥		(12)*
σ _{plan}		(1)(2)*

Tableau I. 2. Equivalence entre le groupe ponctuel et le groupe P-I pour H₂CO

Symétrie liée aux fonctions de spin

Dans un deuxième temps nous avons besoin de connaître les différentes fonctions de spin nucléaire liées à chaque M_I, composante du moment angulaire de spin nucléaire I dans le référentiel fixe dans l'espace. La technique utilisée pour déterminer la symétrie de ces fonctions de spin nucléaire est la même que celle utilisée pour les fonctions de spin électronique^[Con]. Ainsi, la fonction de spin nucléaire d'un seul noyau s'écrit :

$$|I, M_I\rangle, \text{ avec } M_I = -I, -I+1, \dots, +I.$$

Pour simplifier les notations, nous allons utiliser désormais « + » pour la fonction de spin avec $M_I = +\frac{1}{2}$, « 0 » pour celle avec $M_I = 0$ et « - » pour celle avec $M_I = -\frac{1}{2}$. Ainsi, au lieu d'écrire $|I_1 M_{I_1}\rangle |I_2 M_{I_2}\rangle$ on va écrire $|++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |--\rangle$.

Le nombre d'états de spin possibles pour ce noyau est $(2I + 1)$, et si dans la molécule il y a n noyaux de ce type le nombre total des états de spin nucléaire de tous les noyaux de type H est $(2I + 1)^n$.

La molécule H₂CO contient deux noyaux d'hydrogène situés dans des positions équivalentes. $I = \frac{1}{2}$ a deux composantes dans le référentiel fixe dans l'espace $M_I = +\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}$. Les fonctions de spin $|I_1 M_{I_1}\rangle |I_2 M_{I_2}\rangle$, ou dans une forme plus contractée $|M_{I_1} M_{I_2}\rangle$, sont présentées dans le tableau suivant :

M_{total}	$ M_{I_1} M_{I_2}\rangle$
1	$ ++\rangle$
0	$ +-\rangle; -+\rangle$
-1	$ --\rangle$

Tableau I. 3. Fonctions d'onde de spin nucléaire pour H₂CO

Si on prend l'exemple de CH₃F, pour laquelle il existe trois noyaux d'hydrogène dans des positions équivalentes, nous pouvons écrire chacune des fonctions nommées plus haut comme étant :

$$|I_1 M_{I_1}\rangle |I_2 M_{I_2}\rangle |I_3 M_{I_3}\rangle \quad (\text{I.6})$$

qui dans une forme contractée donne :

$$|M_{I_1} M_{I_2} M_{I_3}\rangle \quad (\text{I.7})$$

Les fonctions de spin pour CH₃F sont présentées dans le tableau suivant :

M_{total}	$ M_{I_1} M_{I_2} M_{I_3}\rangle$
$+\frac{3}{2}$	$ +++ \rangle$
$+\frac{1}{2}$	$ ++-\rangle ; +-+\rangle ; -++\rangle$
$-\frac{1}{2}$	$ --+\rangle ; -+-\rangle ; +--\rangle$
$-\frac{3}{2}$	$ --- \rangle$

Tableau I. 4. Fonctions d'onde de spin nucléaire pour CH₃F

Examinant l'ensemble des fonctions, nous allons chercher le nombre de fonctions invariantes par chacune des opérations de permutation – inversion. L'effet d'une permutation est facile à déterminer puisqu'il faut juste permuter les labels de chaque noyau d'hydrogène. Par exemple, pour la permutation circulaire (123) on a:

$$(123)|M_{I_1} M_{I_2} M_{I_3}\rangle = |M_{I_3} M_{I_1} M_{I_2}\rangle \quad (\text{I.8})$$

Pour cette opération de permutation, seules deux fonctions restent inchangées : $|+++ \rangle$ et $|--- \rangle$.

Pour une permutation (23) on a:

$$(23)|M_{I_1} M_{I_2} M_{I_3}\rangle = |M_{I_1} M_{I_3} M_{I_2}\rangle \quad (\text{I.9})$$

ce qui donne pour CH₃F quatre fonctions de spin qui restent inchangées après cette permutation : $|+++ \rangle$, $| - + + \rangle$, $| + - - \rangle$ et $| - - - \rangle$.

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux I.5 pour H₂CO et I.6 pour CH₃F.

C _{2v}	E	C ₂	σ _⊥	σ _{in plane}
PI	(1)(2)	(12)	(12)*	(1)(2)*
$ ++ \rangle$	1	1	1	1
$ +- \rangle; -+ \rangle$	2	0	0	2
$ -- \rangle$	1	1	1	1
Nombre de fonctions de spin invariantes	4	2	2	4

Tableau I. 5. Nombre de fonctions de spin invariantes de H₂CO

C _{3v}	E	2C ₃	3σ _v
PI	(1)(2)(3)	(123) ((132))	(12)* (23)* (13)*
$ +++ \rangle$	1	1	1
$ ++- \rangle; +-+ \rangle; -++ \rangle$	3	0	1
$ --+ \rangle; -+- \rangle; +-- \rangle$	3	0	1
$ --- \rangle$	1	1	1
Nombre de fonctions de spin	8	2	4

Tableau I. 6. Nombre de fonctions de spin invariantes de CH₃F

Le but de ce sous-chapitre est de connaître la représentation générée par les 4 fonctions de spin nucléaire de H₂CO et les 8 fonctions de spin nucléaire pour CH₃F. Pour cela nous avons besoin des tables caractères associées à chacune des molécules, qui vont nous permettre de calculer les poids pour chaque symétrie, et par conséquent d'en déduire ^{ns}Γ.

Pour connaître la représentation de la symétrie A pour H₂CO, on multiplie la ligne correspondante à la symétrie recherchée par celle représentant le nombre de fonctions de spin invariantes. On fait la somme des quatre et on divise par le nombre total d'opérations du groupe (4 dans le cas présent). (A : [4×1 (E) + 2×1 (12) + 2×1 (12)* + 4×1 (1)(2)*]/4 = 3). Pour les autres représentations des symétries on procède de la même manière.

	E	(12)	(12)*	(1)(2)*	
A	1	1	1	1	
B _a	1	1	-1	-1	
B _b	1	-1	1	-1	
B _c	1	-1	-1	1	
Nb. fonctions de spin	4	2	2	4	Caractère => ^{ns} Γ = 3A ⊕ B _c

Tableau I. 7. Groupe de permutation équivalent à C_{2v} pour H₂CO

On peut remarquer que l'opérateur d'échelle descendante $I_- = \sum_i (I_X - iI_Y)_i$ est de symétrie A (I_X et I_Y sont les composantes du moment angulaire de spin nucléaire I dans le repère fixe dans l'espace). Il en résulte que toutes les composantes M_I du spin total $I = 1$ construites à partir de $M_I = 1$ par application de cet opérateur sont donc aussi de symétrie A. Le spin $I = 0$ ne comportant que la composante $M_I = 0$ est de symétrie B_c .

A partir de ce tableau nous pouvons déduire la symétrie associée à chaque valeur de spin nucléaire total :

M_I	Nombre de fonctions de spin	Symétrie	$I = 1$	$I = 0$
1	1	A	A	/
0	2	A+B _c	A	B _c
-1	1	A	A	/

Tableau I. 8. Symétrie des fonction de spin nucléaire et le spin associé pour H₂CO

De la même manière il est possible de déduire facilement $^{ns}\Gamma$ et la symétrie associée à chaque valeur de spin nucléaire dans le cas de CH₃F

	E	2(123)	3(12)*	
A ₁	1	1	1	
A ₂	1	1	-1	
E	2	-1	0	
Nb. fonctions de spin	8	2	4	Caractère => $^{ns}\Gamma = 4 A_1 \oplus 2E$

**Tableau I. 9. Groupe de permutation équivalent à C_{3v} pour CH₃F
Propriétés des fonction de spin nucléaire**

M_I	Nombre de fonctions de spin	Symétrie	$I = 3/2$	$I = 1/2$
3/2	1	A ₁	A ₁	
1/2	3	A ₁ +E	A ₁	E
-1/2	3	A ₁ +E	A ₁	E
-3/2	1	A ₁	A ₁	

Tableau I. 10. Symétrie des fonction de spin nucléaire total et spin associé pour CH₃F

1.2.3 La symétrie des fonctions rotationnelles

Après avoir déduit $^{ns}\Gamma$ nous avons besoin de connaître $^{rv}\Gamma$. Pour cela, comme dans le cas des fonctions de spin nucléaire, il faut connaître la symétrie et le nombre des fonctions d'onde rotationnelles invariables dans les opérations appropriées.

Avant de faire cette évaluation nous allons rappeler quelques notions nécessaires sur le mouvement de rotation (moment angulaire, moment d'inertie, axe de symétrie) et décrire brièvement les propriétés des toupies symétriques et asymétriques.

Le moment angulaire classique d'un système de particules peut être écrit suivant la relation:

$$\mathbf{J} = \sum_n \mathbf{r}_n \times \mathbf{p}_n \quad (\text{I.10})$$

où \mathbf{p}_n est le moment linéaire instantané $m_n \mathbf{v}_n$ de la particule n et \mathbf{r}_n son vecteur radial avec l'origine dans le centre de rotation supposé être fixe dans l'espace.

Le moment angulaire classique d'un système rigide de particules est donné par:

$$\mathbf{J} = \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\omega} \quad (\text{I.11})$$

où $\boldsymbol{\omega}$ et \mathbf{I} sont respectivement la vitesse angulaire et le tenseur moment d'inertie.

Dans une approche classique, la rotation des molécules se décompose en une rotation autour de l'axe de symétrie de la molécule en précession autour d'une direction fixe dans l'espace qui correspond à la direction du moment angulaire total. L'origine du système de coordonnées est choisie au centre de masse parce que l'énergie cinétique totale s'exprime comme la somme de l'énergie cinétique du mouvement de translation du centre de masse et de l'énergie cinétique du mouvement relatif au centre de masse. Ainsi, les mouvements de translation et de rotation peuvent être traités séparément. Il est par ailleurs possible de choisir les axes des coordonnées de telle manière que les produits d'inertie s'annulent, en gardant uniquement les éléments diagonaux, ce qui définit les moments principaux d'inertie.

L'hamiltonien d'un rotateur rigide s'écrit dans le cas général:

$$H_r = \frac{1}{2} \left(\frac{J_x^2}{I_x} + \frac{J_y^2}{I_y} + \frac{J_z^2}{I_z} \right) \quad (\text{I.12})$$

où l'on a remplacé par rapport à l'hamiltonien classique les moments angulaires par les opérateurs correspondants. Cet hamiltonien s'écrit en fonction des moments principaux d'inertie :

$$H_r = A J_A^2 + B J_B^2 + C J_C^2 \quad (\text{I.13})$$

où A, B et C sont les constantes principales d'inertie.
 $A = 1/2I_A$, $B = 1/2I_B$, $C = 1/2I_C$ avec l'ordre $I_A < I_B < I_C$.

Dans le repère (x, y, z) lié à la molécule le tenseur d'inertie est diagonal. I_x , I_y et I_z sont les termes diagonaux associés. L'hamiltonien est invariant par rotation quelconque de l'espace. Ainsi il commute avec les générateurs du groupe des rotations, J_x , J_y , J_z , composantes du moment cinétique exprimé dans le référentiel du laboratoire.

Les relations de commutation de ces opérateurs sont connues:

$$[J_\alpha, J_\beta] = i \epsilon_{\alpha\beta\gamma} J_\gamma \quad (\text{I.14})$$

où $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$ est le tenseur antisymétrique unité du troisième ordre.

La conséquence est que H_r commute avec J^2 et chacune des composantes J_x, J_y, J_z , qui ne commutent pas entre elles. Il commute avec les opérateurs échelle J_+ et J_- ($J_+ = J_x + iJ_y$ et $J_- = J_x - iJ_y$), ce qui permet de montrer que les énergies propres ne dépendent pas de H et sont $(2J + 1)$ dégénérées.

De manière générale, on ne peut pas connaître à la fois la valeur du moment cinétique sur deux axes perpendiculaires. Mais, on peut chercher les états stationnaires du système, solutions de l'équation $H\Psi = E\Psi$ comme fonctions propres de J^2 et J_z par exemple. Par conséquent, on obtient:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}|\alpha, J, M\rangle &= E_\alpha|\alpha, J, M\rangle \\ \mathbf{J}^2|\alpha, J, M\rangle &= J(J+1)|\alpha, J, M\rangle \\ \mathbf{J}_z|\alpha, J, M\rangle &= M|\alpha, J, M\rangle \end{aligned} \quad (\text{I.15})$$

On sait que les relations de commutation particulières du moment cinétique conduisent à ce résultat avec en particulier J , qui prend des valeurs entières ou demi-entières et M possèdent $2J + 1$ valeurs entre $-J$ à $+J$.

L'ensemble H, J^2, J_z n'est cependant pas complet et α permet de gérer la structure du sous espace des fonctions propres du système de valeurs propres respectives $E, J(J + 1), M$.

Lorsqu'on s'intéresse au moment cinétique exprimé dans le référentiel de la molécule J_x, J_y, J_z , on peut vérifier que les règles de commutation sont dites anormales:

$$[J_\alpha, J_\beta] = -i \epsilon_{\alpha\beta\gamma} J_\gamma \quad (\text{I.16})$$

J_z commute avec J^2 et on peut démontrer que les fonctions propres de $[J^2, J_z]$ se construisent de manière analogue à celle de $[J^2, J_z]$ en remplaçant chaque élément par son conjugué. On forme ainsi les vecteurs propres $|J, K\rangle$ avec:

$$\begin{aligned} J^2|J, K\rangle &= J(J+1)|J, K\rangle \\ J_z|J, K\rangle &= k|J, K\rangle \end{aligned} \quad (\text{I.17})$$

J étant entier et K prenant $2J + 1$ valeurs allant de $-J$ à $+J$.

J^2 s'écrivant indifféremment

$$J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 \quad (\text{I.18})$$

il commute avec J_z et J_z, J_z et J_z commutent entre eux. On dispose par conséquent d'un ensemble (J^2, J_z, J_z) d'opérateurs qui commutent. En fait les axes liés à la molécule et ceux liés au laboratoire étant indépendants, on peut démontrer que J_x, J_y, J_z commutent avec chaque composante J_x, J_y, J_z .

Les fonctions propres $\Psi_{J,M,K}$ qui leurs sont associées donnent:

$$\langle J, K, M | J^2 | J, K, M \rangle = \hbar^2 J(J+1)$$

$$\langle J, K, M | J_z | J, K, M \rangle = \hbar K \quad (I.19)$$

$$\langle J, K, M | J_z | J, K, M \rangle = \hbar M$$

avec $J = 0, 1, 2, 3, \dots$

$K = J, J-1, J-2, \dots, -J$ - projection de J dans la direction de l'axe principal de la molécule

$M = J, J-1, J-2, \dots, -J$ - projection de J dans le repère fixe dans l'espace.

Dans le cas général J^2, J_z commutent avec H , donc J et M sont les bons nombres quantiques. Par contre J_z ne commute pas toujours avec H (toupie asymétrique) mais on peut utiliser les fonctions $|J, K, M\rangle$ pour diagonaliser l'hamiltonien. Dans le cas d'une toupie symétrique H commute avec J_z et les fonctions $|J, K, M\rangle$ sont fonctions propres de l'hamiltonien^[Kro].

Nous allons maintenant donner quelques éléments supplémentaires spécifiques d'une toupie symétrique (CH_3F) et d'une toupie asymétrique (H_2CO).

1.2.3.1 Molécules symétriques

Une molécule pour laquelle deux des moments d'inertie sont égaux est une toupie symétrique. Cette condition est réalisée quand la molécule possède au moins un axe de symétrie d'ordre trois ou plus.

Le moment cinétique total J est une constante du mouvement. L'axe de la molécule tourne (nutation) autour de \vec{J} . Dans le repère (x, y, z) , z est choisi comme axe de symétrie de la toupie. Si a , l'axe avec le plus petit moment d'inertie ($I_a < I_b = I_c$) correspond à l'axe de symétrie, la molécule est une toupie symétrique allongé. Si c , l'axe avec le plus grand moment d'inertie ($I_a = I_b < I_c$) correspond à l'axe de symétrie, la molécule est une toupie symétrique aplatie.

Dans le cas où a est l'axe de symétrie, donc $I_b = I_c$, et avec $J^2 = J_a^2 + J_b^2 + J_c^2$, l'hamiltonien de rotation s'écrit alors:

$$H_r = \frac{J^2}{2I_b} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b} \right) J_a^2 \quad (I.20)$$

Puisque J^2 et J_z^2 commutent avec J_z , H_r commute donc aussi avec J_z . Les fonctions $|J, K, M\rangle$ sont fonctions propres de l'hamiltonien d'énergie:

$$E_{J,K} = \langle J, K, M | H_r | J, K, M \rangle = \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{J(J+1)}{I_y} + \left(\frac{1}{I_z} - \frac{1}{I_y} \right) K^2 \right] \quad (I.21)$$

Dans le cas d'une toupie symétrique allongée, ($I_z = I_a < I_b = I_c (= I_y)$) on a :

$$E_{J,K} = BJ(J+1) + (A - B)K^2 \quad (I.22)$$

avec $A = h^2/(8\pi^2 I_a)$ et $B = h^2/(8\pi^2 I_b)$.

Dans le cas d'une molécule symétrique aplatie on écrit $I_a = I_b < I_c$. En suivant le même raisonnement que pour une toupie symétrique allongée, on peut retrouver l'expression de l'énergie rotationnelle quantifiée de la toupie symétrique aplatie rigide :

$$E_{J,K} = BJ(J+1) + (C - B)K^2 \quad (I.23)$$

avec $C = h^2/(8\pi^2 I_c)$

1.2.3.1a Angles d'Euler et fonctions d'ondes rotationnelles

Le mouvement d'une molécule par rapport au référentiel lié au laboratoire peut être décrit à l'aide de six coordonnées: les trois coordonnées marquant la position de son centre de masse (O) et trois angles, nommés les angles d'Euler. Les angles d'Euler servent ainsi à représenter l'orientation de la molécule par rapport au repère lié au laboratoire. On peut donc dire que les angles d'Euler définissent l'orientation des axes du repère lié à la molécule (x, y, z) par rapport aux axes du repère fixe de l'espace (X, Y, Z). Les angles d'Euler θ , ϕ et χ (conforme à la notation de P. Bunker^[Bun]) sont présentés dans la Figure I.4.

Les angles d'Euler sont choisis de façon à permettre, d'une manière simple, la description de la rotation de la molécule.

On passe du référentiel fixe de l'espace OXYZ, au référentiel Oxyz lié à la molécule, par trois rotations successives:

- la rotation d'angle ϕ (précession), autour de l'axe OZ, qui fait passer de OXYZ au référentiel OX'Y'Z, X' qui est dans le plan (XY) et orthogonal au plan (OzZ);
- la rotation d'angle θ (nutation), autour de l'axe OX', qui fait passer de OX'Y'Z à OX'Y''z;
- la rotation d'angle χ (rotation propre), autour de l'axe Oz, qui fait passer de OX'Y''z au référentiel lié à la molécule Oxyz.

Cela signifie que χ décrit la rotation autour de l'axe de la molécule Oz et ϕ est l'angle de rotation autour de l'axe fixe OZ.

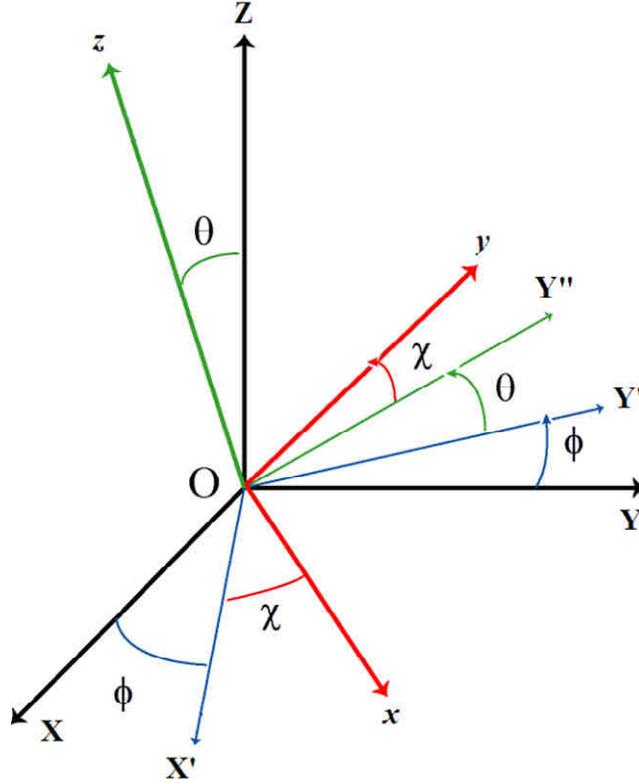


Figure I. 4. Les angles d'Euler

Les fonctions propres d'une toupie symétrique en fonction des angles d'Euler sont données par^{[Den][Mul]}.

$$\Psi_r = \Psi_r(\theta, \chi, \phi) = |JKM\rangle = \Theta_{JKM}(\theta) \cdot e^{iK\chi} \cdot e^{iM\phi} \quad (I.24)$$

dans lesquelles

$$\Theta_{JKM}(\theta) = N_{JKM} \left(\sin \frac{\theta}{2} \right)^{|K-M|} \left(\cos \frac{\theta}{2} \right)^{|K+M|} F\left(\sin^2 \frac{\theta}{2} \right) \quad (I.25)$$

La fonction $F(\sin^2\theta/2)$ est une série hypergéométrique et N_{JKM} est un facteur de normalisation déterminé à partir de la condition $N_{JKM}^2 \int \Psi_{JKM} \Psi_{JKM}^* d\tau = 1$.

On reconnaît le terme de phase qui décrit la rotation autour de Oz , décrite par le nombre quantique K et celle autour de OZ décrite par le nombre quantique M .

Les fonctions $|J, K, M\rangle$ sont donc des fonctions des angles d'Euler θ, χ et ϕ ($f(\theta, \chi, \phi)$).

1.2.3.1b Propriétés de transformations des coordonnées rotationnelles. Rotations équivalentes

L'étape suivante est l'analyse du comportement de ces variables par rapport aux différentes opérations de symétrie. Pour déterminer l'effet d'un élément du groupe de symétrie moléculaire (MS) sur une fonction d'onde rotationnelle il faut remplacer chaque élément du groupe MS par sa rotation équivalente: on décrit ainsi l'effet de l'élément du groupe MS sur les angles d'Euler. De manière générale cela s'écrit:

$$R(\theta, \chi, \phi) = (\theta', \chi', \phi') \quad (I.26)$$

L'effet des opérations de symétrie de type R donne des rotations équivalentes.

Le groupe ponctuel contient en général des opérations du type: E, C_n , σ_v et σ_h . C_n correspond à une rotation axiale de $\pm 2\pi/n$ autour de l'axe principal de la molécule. L'opération σ_v correspond à une réflexion par rapport à un plan contenant l'axe principal de la molécule. L'opération σ_h correspond à une réflexion par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe principal de la molécule.

Il y a donc deux types de rotation qui nous intéressent, équivalentes aux opérations C_n et réflexions σ respectivement, en généralisant les notations précédentes.

La rotation d'angle $\beta = 2\pi/n$ autour de l'axe de symétrie de la molécule (un premier type de rotation), R_z^β , change l'angle d'Euler χ en $\chi + \beta$. $\beta = 2\pi/n$ va décrire les opérations C_n .

$$\begin{aligned} C_n &\leftrightarrow R_z^\beta \\ R_z^\beta(\theta, \chi, \phi) &= (\theta, \chi + \beta, \phi) \end{aligned} \quad (I.27)$$

Un deuxième type de rotation va intervenir pour décrire les réflexions σ_v et σ_h . Il s'agit d'une rotation d'angle π autour d'un axe perpendiculaire à l'axe de symétrie de la molécule et faisant un angle α avec l'axe x . Une telle rotation, R_α^π , change les angles d'Euler: θ en $\pi - \theta$, χ en $2\pi - 2\alpha - \chi$ et ϕ en $\pi + \phi$.

$$\begin{aligned} \sigma &\leftrightarrow R_\alpha^\pi \\ R_\alpha^\pi(\theta, \chi, \phi) &= (\pi - \theta, 2\pi - 2\alpha - \chi, \pi + \phi) \end{aligned} \quad (I.28)$$

On remarque immédiatement qu'il ne peut pas y avoir d'équivalence directe entre une réflexion par rapport à un plan et une rotation de l'espace. Par contre, si on multiplie la réflexion par l'opération d'inversion, l'équivalence devient possible. C'est ce que J. Hougen^[Hou,1970] propose pour trouver la rotation équivalente aux opérations de réflexion. Dans la base des coordonnées rectangulaires i s'écrit:

$$i = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

Avoir trouvé la rotation équivalente à une opération de réflexion permet de connaître la transformation des angles d'Euler.

1.2.3.1c Rotations équivalentes. Expression des fonctions d'onde

L'effet général des rotations R_z^β et R_α^π sur une fonction de toupie symétrique $|J, K, M\rangle$ permet de déterminer les propriétés de transformation de toute fonction d'onde des toupies symétriques ou asymétriques dans un groupe de symétrie moléculaire (MS).

Connaissant la transformation des angles d'Euler on peut écrire $|J, K, M\rangle$ en fonction de ceux-ci.

$$|J, K, M\rangle = \Psi_r(\theta, \chi, \phi) \quad (I.29)$$

L'utilisation des opérateurs échelles $\hat{J}_m^\pm = (\hat{J}_x \pm i\hat{J}_y)$ (indice m pour le référentiel moléculaire), permet de calculer les transformations R_z^β et R_α^π des fonctions d'onde^[Bunk]. Une partie du calcul est présentée en annexe 1. Les expressions généralisées s'écrivent:

$$R_z^\beta |J, K, M\rangle = e^{iK\beta} |J, K, M\rangle \quad (I.30)$$

$$R_\alpha^\pi |J, K, M\rangle = (-1)^J e^{-2iK\alpha} |J, -K, M\rangle \quad (I.31)$$

Les propriétés de transformation des fonctions $|J, K, M\rangle$ s'écrivent^[Hou,1962]:

$$\begin{aligned} C_n |JKM\rangle &= e^{2\pi i/n} |JKM\rangle \\ \sigma_v |JKM\rangle &= (-1)^{J-K} |J-KM\rangle \\ \sigma_h |JKM\rangle &= (-1)^K |JKM\rangle \end{aligned} \quad (I.32)$$

1.2.3.1d Application pour une molécule de symétrie C_{3v}

Nous allons considérer la molécule CH_3F qui appartient au groupe ponctuel C_{3v} et nous allons déterminer les rotations équivalentes aux éléments du groupe de symétrie moléculaire (MS): (123) et (23)*. On associe l'axe z à la direction de la liaison C – F et l'origine du centre de masse au niveau de cette liaison, l'axe x dans la direction de la liaison C – H_1 et l'axe y dans une direction perpendiculaire sur l'axe x et se trouvant entre les liaisons C – H_1 et C – H_2 .

La permutation (123) est obtenue par la rotation du référentiel Oxyz par un angle de $2\pi/3$ radians autour de l'axe z.

La permutation inversion (23)* résulte de la rotation de π du référentiel Oxyz autour de l'axe y. Dans ce cas l'axe qui se trouve dans le plan xy, faisant un angle α ($= \pi/2$) avec l'axe x, est donc l'axe y.

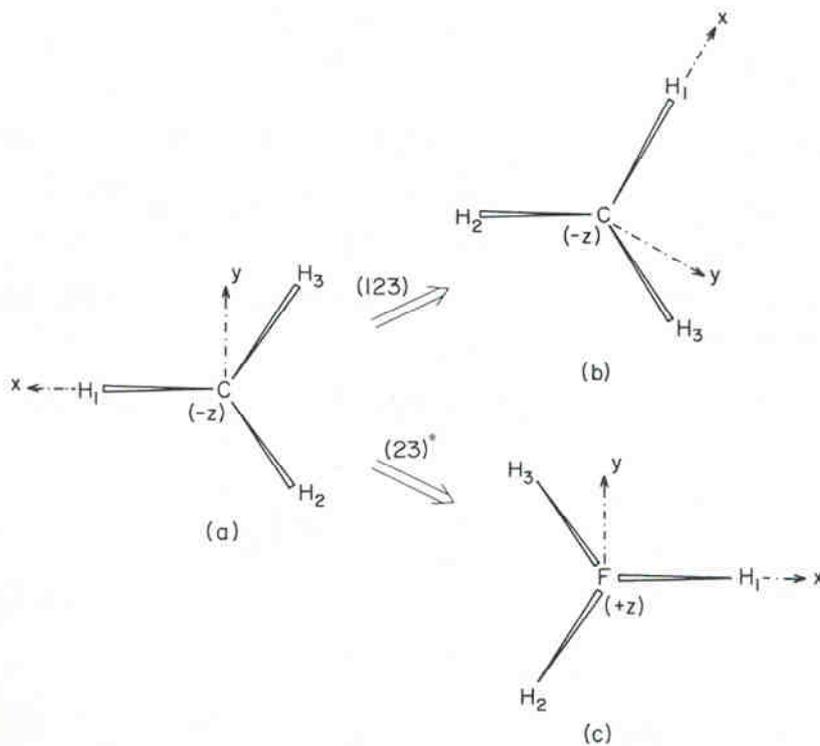


Figure I. 5 Effet des opérations (123) et (23)* pour CH₃F dans sa configuration d'équilibre

Les rotations équivalentes de (123) et (23)* sont $R_z^{2\pi/3}$ et $R_{\pi/2}^\pi$, respectivement, et on peut écrire :

$$\begin{aligned}
 (123) (\theta, \chi, \phi) &= R_z^{2\pi/3} (\theta, \chi, \phi) = (\theta, \chi + 2\pi/3, \phi) \\
 (23)^* (\theta, \chi, \phi) &= R_{\pi/2}^\pi (\theta, \chi, \phi) = (\pi - \theta, \pi - \chi, \pi + \phi)
 \end{aligned}
 \tag{I.33}$$

Le résultat des équations I.30 et I.31 peut être écrit en termes de représentations irréductibles de $C_{3v}(M)$. Ces opérations de symétrie sont présentées dans les tableaux suivants, en fonction de J et K :

$$\begin{aligned}
 C_n |JKM\rangle &= e^{2\pi i/3} |JKM\rangle \\
 \sigma_v |JKM\rangle &= (-1)^{J-K} |J-K, M\rangle
 \end{aligned}$$

$C_{3v}(M)$	E	(123)	(23)*
C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Rotation équivalente	R^0	$R_z^{2\pi/3}$	$R_{\pi/2}^\pi$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

Tableau I. 11. Groupe $C_{3v}(M)$ (exemple : CH₃F)

Si nous appliquons les opérations du groupe C_{3v} aux fonctions d'onde rotationnelles $|J, K, M\rangle$ pour CH₃F, nous trouvons les caractères associés à ces opérations. Remarquons que l'espace pour $K \neq 0$ comporte deux fonctions: $|J, K, M\rangle$ et $|J, -K, M\rangle$.

On déduit, grâce à la table de caractère ci-dessus, la symétrie des fonctions d'onde rotationnelles. Prenons l'exemple du caractère de la transformation C_3 pour $|K| \neq 3n$, qui est: $e^{2\pi i/3} + e^{-2\pi i/3} = 2\cos(2\pi/3) = -1$.

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
K = 0	1	1	$(-1)^J$	J pair $\rightarrow A_1$
				J impair $\rightarrow A_2$
$ K \neq 3n$	2	-1	0	E
$ K = 3n$	2	2	0	$A_1 + A_2$

Tableau I. 12. Opérations du groupe C_{3v} . Fonctions d'onde rotationnelles de CH_3F

1.2.3.2 Molécules asymétriques

Les molécules de type toupie asymétrique se caractérisent par le fait que les trois moments d'inertie de la molécule sont non nuls et différents les uns des autres. Dans une telle molécule il n'y a aucune composante interne du moment angulaire qui soit une constante du mouvement, et seuls J et M restent de « bons » nombres quantiques. Pour l'attribution des niveaux, des pseudo nombres quantiques, J , K_a et K_c , sont utilisés. Cela fait référence aux toupies symétriques allongée et aplatie, et donc au comportement de la toupie asymétrique en fonction du paramètre d'asymétrie de Ray:

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (I.34)$$

Les cas limites $\kappa = -1$ et $+1$ correspondent aux toupies symétriques allongée et aplatie, respectivement. La toupie la plus asymétrique est celle pour laquelle $\kappa = 0$. La notation K_a (la projection de J sur l'axe a) représente la valeur de K dans le cas limite de la toupie allongée ($\kappa \rightarrow -1$). D'une manière similaire K_c (la projection de J sur l'axe c) représente la valeur de K dans le cas limite de la toupie aplatie ($\kappa \rightarrow +1$).

Contrairement à l'hamiltonien des rotateurs symétriques, l'hamiltonien des rotateurs asymétriques est tel que l'équation de Schrödinger ne peut pas être résolue directement. L'hamiltonien ne commute pas avec J_z , mais il est possible de le calculer dans cette base. Il est impossible d'avoir une expression analogique des fonctions d'onde pour une toupie asymétrique. Mais il est possible, en revanche, de représenter ces fonctions comme une combinaison linéaire des fonctions d'onde du rotateur symétrique.

Même si les niveaux d'énergie peuvent être identifiés grâce à ce type de calcul, une méthode plus simple est de considérer les propriétés de symétrie de l'hamiltonien. Les propriétés de symétrie peuvent être déduites à partir de l'ellipsoïde d'inertie. Il est symétrique non pas uniquement pour une opération identité E, mais aussi pour une rotation de 180° , C_2 , autour de n'importe quel de ses axes principaux d'inertie (qui forment un ensemble de trois rotations C_2^a, C_2^b, C_2^c). Cet ensemble d'opérations forme un groupe désigné par $V(a, b, c)$ ou D_2 . L'hamiltonien d'une toupie asymétrique est invariant pour ces opérations et, par conséquent, a la symétrie de $V(a, b, c)$. La table de caractères de ce groupe est donnée dans le Tableau I.13.

Type de symétrie	E	C_2^a	C_2^b	C_2^c
A	1	1	1	1
B _a	1	1	-1	-1
B _b	1	-1	1	-1
B _c	1	-1	-1	1

Tableau I. 13. Tableau des caractères du groupe V(*a, b, c*)

Les fonctions rotationnelles d'une toupie asymétrique sont classées par rapport à leur comportement vis à vis des opérations qui caractérisent le groupe D_2 . Les niveaux d'énergie sont classés en termes des valeurs limites K allongée et aplatie, i.e., $J_{K_a K_c}$. Dans le cas d'un rotateur symétrique allongé il faut considérer le pseudo nombre quantique K_a . Si K_a est pair la fonction rotationnelle Ψ_{JKM} est symétrique par rapport à une rotation de 180° autour de l'axe a et ne change pas de signe avec la rotation. Le fait que la fonction soit paire est indiqué dans la littérature par e (even en anglais). Cela est évident (en faisant référence aux angles d'Euler) parce que une telle rotation autour de l'axe de symétrie lié à la molécule (dans l'exemple nous avons considéré l'axe a) change l'angle χ en $\chi + \pi$, et laisse les autres angles inchangés. Parce que l'angle χ fait partie de l'expression de Ψ_{JKM} par le facteur $e^{iK\chi}$, il en résulte:

$$C_2^a : \Psi_{JKM} \rightarrow e^{iK\pi} \Psi_{JKM} = (-1)^K \Psi_{JKM} \quad (\text{I.35})$$

Si K_a est impair, Ψ_{JKM} est antisymétrique (change de signe – fonction impaire – désignée par o : odd en anglais) par rapport à la même opération.

D'une manière similaire, pour un rotateur symétrique aplati, il faut considérer K_c . Si K_c est pair, Ψ_{JKM} est symétrique (fonction de type e) par rapport à une rotation de π radians autour de l'axe de symétrie, i.e., l'axe c . Si K_c est impair entier, Ψ_{JKM} est antisymétrique par rapport à cette opération.

La connaissance de la parité de K_a et K_c donne directement la classification de la symétrie des niveaux.

En effet la symétrie d'un niveau d'énergie d'une toupie asymétrique doit être invariante par rapport à une modification des moments d'inertie. Il faut donc connaître le comportement des deux cas limites avec lesquels il est en corrélation. Par conséquent, si K_a est de type e et K_c de type o , la fonction d'onde est symétrique par rapport à une rotation autour de a et antisymétrique par rapport à une rotation autour de c . Une rotation successive autour de deux axes quelconques est équivalente à une rotation autour du troisième axe: dans le cas présent une rotation autour de l'axe b doit générer une fonction antisymétrique.

Pour attribuer la bonne symétrie aux fonctions propres de l'hamiltonien, il faut analyser leur comportement par rapport aux opérations du groupe V (x, y, z) :

$$C_{2a} |J_{K_a K_c}\rangle = (-1)^{K_a} |J_{K_a K_c}\rangle$$

$$C_{2c} |J_{K_a K_c}\rangle = (-1)^{K_c} |J_{K_a K_c}\rangle \quad (\text{I.35})$$

$$C_{2b} |J_{K_a K_c}\rangle = (-1)^{K_a + K_c} |J_{K_a K_c}\rangle$$

$$C_{2b} = C_{2a} C_{2c} = C_{2c} C_{2a}$$

A partir de ces relations il est possible d'obtenir les propriétés de symétrie des niveaux d'une toupie asymétrique en fonction de K_a et K_c :

K_a	K_c	
e	e	A
e	o	B_a
o	o	B_b
o	e	B_c

Tableau I. 14. Propriétés de symétrie des fonctions rotationnelles en fonction de K_a et K_c

1.2.3.2a Propriétés de transformations des coordonnées rotationnelles. Rotations équivalentes. Exemple de H_2CO

La transformation du groupe de permutation inversion nous permet de rechercher des rotations équivalentes, et par conséquent d'établir la symétrie de ces éléments.

Pour une toupie asymétrique, nous présentons dans le tableau suivant le comportement des angles d'Euler par rapport aux trois rotations C_2^a , C_2^b , C_2^c :

	χ	θ	ϕ
C_2^a	$-\chi$	$\pi - \theta$	$\pi + \phi$
C_2^b	$\pi - \chi$	$\pi - \theta$	$\pi + \phi$
C_2^c	$\pi + \chi$	θ	ϕ

Tableau I. 15. Rotations et angles d'Euler

Il faut donc trouver les rotations pures équivalentes des opérations du groupe C_{2v} . Pour cela nous allons prendre l'exemple de H_2CO , pour mieux illustrer la façon dont on établit cette équivalence.

C_{2v}		E*		
	(1)(2)	(12)	(12)*	(1)(2)*
	E ↓	C_2 ↓	σ_{\perp} ↓	$\sigma_{\text{in plane}}$ ↓
	E ↓	C_{2a} ↓	σ_{ac} ↓	σ_{ab} ↓
Rotations pures	E	C_{2a}	C_{2b}	C_{2c}

Tableau I. 16. Rotations pures

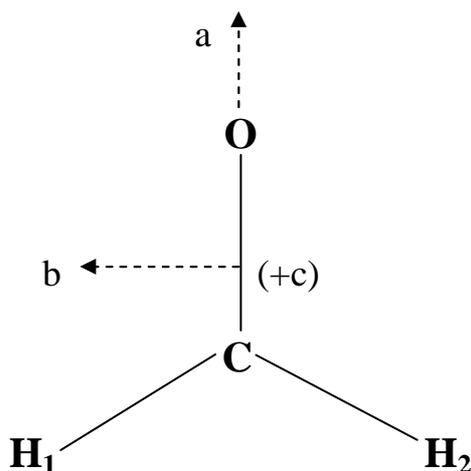


Figure I. 6. Axes principaux d'inertie de H₂CO

Si nous appliquons les opérations du groupe C_{2v} aux fonctions d'onde rotationnelles |J, K, M⟩ pour H₂CO, nous trouvons la symétrie correspondante à chaque niveau rotationnel J_{K_aK_c}, et la parité de K_a et K_c associée (pour résumer nous présentons dans le tableau I.17 toutes les informations utilisées) :

C _{2v}		E*				Types de symétrie des niveaux J _{K_aK_c}
		(1)(2)	(12)	(12)*	(1)(2)*	
		E ↓	C ₂ ↓	σ _⊥ ↓	σ _{in plane} ↓	
		E ↓	C _{2a} ↓	σ _{ac} ↓	σ _{ab} ↓	
Rotations pures		E	C _{2a}	C _{2b}	C _{2c}	
K _a K _c	ee	1	1	1	1	A ₁
	eo	1	1	-1	-1	B _a
	oo	1	-1	1	-1	B _b
	oe	1	-1	-1	1	B _c

Tableau I. 17. Types de symétrie des niveaux J_{K_aK_c}

1.2.4 Fonction d'onde totale. Poids statistique

Dans les sous chapitres précédents nous avons brièvement évoqué les propriétés de symétrie électroniques et vibrationnelles, nous avons établi les propriétés des fonctions de spin nucléaire, et nous avons discuté les propriétés de symétrie des fonctions rotationnelles. A ce niveau nous pouvons construire les fonctions d'onde totales, déduire leur poids statistique et leur symétrie. A l'aide du principe de Pauli, nous pouvons trouver les fonctions Ψ=Ψ_{evr}Ψ_{ns} permises.

1.2.4.1 Exemple de CH₃F

Le principe de Pauli ne considère pas la transformation d'inversion. Nous occultons donc cette partie dans le tableau du groupe C_{3v} et son équivalent du groupe de Permutation – Inversion. Le principe de Pauli considère la permutation de deux éléments. Parce que (123) est une double permutation, la fonction d'onde totale doit être symétrique par application de cette permutation circulaire : (-1)·(-1) = 1. Les symétries de type A₁, et de type A₂ sont donc les seules permises (partie grisée du Tableau I.18).

P-I	(1)(2)(3)	(132)	(12)*	Principe de Pauli
	(123)	(23)*	(23)*	
C _{3v}	E	2C ₃	3σ _v	
A ₁	1	1	1	A ₁
A ₂	1	1	-1	A ₂
E	2	-1	0	

Tableau I. 18. Principe de Pauli (CH₃F)

Il en résulte que $\Gamma(\Psi) = \Gamma(\Psi_{\text{evr}}) \times \Gamma(\Psi_{\text{ns}})$ doit avoir uniquement les symétries A₁ et A₂ pour CH₃F (les autres symétries qui résultent de ce produit ne sont pas prises en compte – rayées dans le tableau I.19):

		^{ns} Γ	4A ₁ (I = 3/2)	2E (I = 1/2)
^{evr} Γ	A ₁ (K = 0, J pair)		4A ₁	2E
	A ₂ (K = 0, J impair)		4A ₂	2E
	E (K ≠ 3n)		4E	2(A ₁ +A ₂ +E)
	A ₁ +A ₂ (K = 3n)		4 A ₁ + 4A ₂	2E

Tableau I. 19. Calcul de Γ(Ψ) pour CH₃F

Dans le tableau suivant nous réunissons toutes les informations présentées plus haut (voir les tableaux I.10 et I.12) qui permettent de déterminer la symétrie de la fonction d'onde totale de CH₃F:

Γ(Ψ)	Γ(Ψ _{ns})	Poids statistique	I	K
A ₁	A ₁	4	3/2	K = 0, J pair
A ₂	A ₁	4	3/2	K = 0, J impair
A ₁ +A ₂	E	4	1/2	K ≠ 3n
A ₁ +A ₂	A ₁	8	3/2	K = 3n

Tableau I. 20. Symétrie et poids statistique pour CH₃F

L'isomère de plus grand poids statistique est nommé isomère *ortho*, et celui de plus petit poids statistique est appelé *para*. Dans notre cas, l'isomère de CH₃F avec le moment angulaire de spin nucléaire total $I = 3/2$ (*ortho* CH₃F) a un poids égal à l'isomère avec $I = 1/2$ (*para* CH₃F) si on ne tient pas compte des états pour $K = 0$.

I.2.4.2 Exemple de H₂CO

Pour H₂CO, la molécule contient deux noyaux de H, qui sont des fermions. Le principe de Pauli ne considère pas la transformation d'inversion, nous allons procéder de la même manière que dans le cas précédent en occultant cette partie dans le Tableau I.21. Le Principe de Pauli considère la permutation de deux éléments, il faut en conséquence regarder la permutation (12). La fonction d'onde totale doit être antisymétrique par application de cette permutation circulaire (-1). Il en résulte que les symétries permises pour la fonction d'onde totale par le Principe de Pauli sont de type B_b et B_c (partie grisée du Tableau I.21).

P-I	(1)(2)	(12)	E*		Principe de Pauli
	(12)*	(1)(2)*	σ_{\perp}	$\sigma_{\text{in plane}}$	
C _{2v}	E	C ₂	σ_{\perp}	$\sigma_{\text{in plane}}$	
A	1	1	1	1	
B _a	1	1	-1	-1	
B _b	1	-1	1	-1	B _b
B _c	1	-1	-1	1	B _c

Tableau I. 21. Principe de Pauli

Il en résulte que $\Gamma(\Psi) = \Gamma(\Psi_{\text{evr}}) \times \Gamma(\Psi_{\text{ns}})$ doit avoir uniquement les symétries B_b et B_c dans le cas de H₂CO:

		^{ns} Γ	3A (I = 1)	B _c (I = 0)
^{evr} Γ	A (K _a = e ; K _c = e)		3A	B _c
	B _a (K _a = e ; K _c = o)		3B _a	B _b
	B _b (K _a = o ; K _c = o)		3B _b	B _a
	B _c (K _a = o ; K _c = e)		3B _c	A

Tableau I. 22. Calcul de $\Gamma(\Psi)$ pour H₂CO

Dans le tableau suivant nous réunissons toutes les informations présentées plus haut pour arriver à déterminer la symétrie de la fonction d'onde totale de H₂CO:

$\Gamma(\Psi)$	$\Gamma(\Psi_{\text{ns}})$	Poids statistique	I	K_a
B _c	B _c	1	0	e
B _b	B _c	1	0	e
B _b	A	3	1	o
B _c	A	3	1	o

Tableau I. 23. Symétrie et poids statistique pour H₂CO

Pour le formaldéhyde l'isomère *ortho* ($I = 1$) a un poids statistique 3 fois plus grand que l'isomère *para* ($I = 0$).

1.2.5 Discussion

Il existe des molécules plus compliquées, qui présentent plus de deux isomères de spin. Leur symétrie est alors utilisée pour identifier les différents isomères de spin nucléaire. Nous présentons dans le tableau ci-dessous l'exemple de C_2H_4 , pour laquelle des mesures récentes de conversion ont été publiées^[Sun]. Cette molécule a quatre isomères de spin avec des symétries différentes. Cela est un argument qui nous permet de montrer une caractéristique particulière de la conversion de spin, soulignée par Hougen et Oka^[Hou,2005] : il est aussi difficile de passer d'une symétrie à l'autre, correspondant au même valeur de I , que de passer de I à une autre valeur I' . Quand on parle de conversion de spin il faut donc se référer au moment angulaire total de spin nucléaire et à la symétrie.

$\Gamma(\Psi_{ns})$	Poids statistique	I	K_a
A_g	7	2, 0	e
B_{1g}	3	1	o
B_{3u}	3	1	e
B_{2u}	3	1	o

Tableau I. 24. Symétrie et poids statistique pour C_2H_4

Remarque: dans ce tableau les trois spins $I = 1$ correspondent à des fonctions d'ondes nucléaires différentes.

Certaines molécules homonucléaires présentent des bandes dans lesquelles les raies de J impair manquent, d'autres molécules diatomiques ont une alternance d'intensité pour J impair. Une telle alternance d'intensités a été observée dans les spectres électroniques de H_2 , Li_2 . Mecke^[Mec] a été le premier à avoir reconnu que l'alternance d'intensité et le manque de raies sont caractéristiques des molécules ayant des noyaux identiques. Puis Hund a montré que ce phénomène peut être considéré dans sa globalité si on suppose que les noyaux dans les molécules présentant une alternance d'intensité possèdent un spin nucléaire total non-nul, alors que pour les molécules pour lesquelles des raies sont absentes, le spin nucléaire est nul.

En présence du spin nucléaire, la règle de sélection sym. \leftrightarrow antisym. (échange de noyaux) n'est plus absolue, même si elle est encore très stricte. Les deux termes du système, symétrique et antisymétrique, existent, mais avec des poids statistiques différents.

1.3 Interactions intramoléculaires

Changer le spin total d'une molécule nécessite un fort gradient de champ magnétique à l'échelle des distances interatomiques de la molécule. A l'intérieur de la molécule il existe des champs magnétiques induits par les spins nucléaires et par la rotation de la molécule. Ces interactions magnétiques intramoléculaires représentent le facteur essentiel de la conversion de spin nucléaire. Dans ce sous chapitre nous détaillons ces deux types d'interaction.

1.3.1 Interaction spin-spin

Les particules chargées de spin non nul se comportent comme un dipôle magnétique qui interagit avec un champ magnétique créé par une autre particule de spin non nul (interaction dipôle-dipôle magnétique ou spin-spin).

Considérant deux dipôles magnétiques $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ placés dans un même plan à grande distance r_{12} fixe, on peut déterminer l'énergie d'interaction de ces deux dipôles et de déduire les positions d'équilibre stable du dipôle 2 dans le champ du dipôle 1 supposé fixe. En utilisant l'expression du champ magnétique du dipôle dans sa forme vectorielle générale, présentée dans l'annexe 2, l'énergie d'interaction du dipôle 2 dans le champ du dipôle 1 est:

$$U = -\vec{\mu}_2 \cdot \vec{B}_1 = -\frac{\mu_0}{4\pi r_{12}^3} \left[\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - 3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{n})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{n}) \right] \quad (\text{I.36})$$

où $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ kg m A}^2 \text{ s}^{-2}$ est la perméabilité magnétique du vide.
 \vec{n} est le vecteur unité orienté de la première particule vers la seconde.

Nous constatons une invariance par permutation des indices 1 et 2.

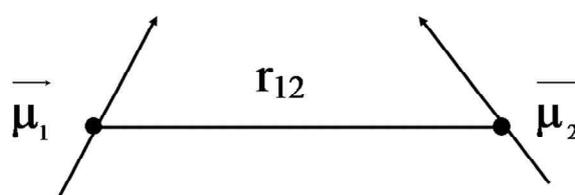


Figure I. 7. Interaction de deux dipôles magnétiques

L'opérateur du moment magnétique dipolaire d'une particule ($\vec{\mu}$) est exprimé à l'aide de l'opérateur du spin de la particule (\vec{S}):

$$\vec{\mu} = \frac{\mu \vec{S}}{S} \quad (\text{I.37})$$

où μ et S sont respectivement le moment magnétique et le spin de la particule. Ainsi, l'énergie d'interaction s'écrit:

$$\begin{aligned}
U &= \frac{\mu_0}{4\pi r_{12}^3} \left[\frac{\mu_1 \mu_2}{S^{(1)} S^{(2)}} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 - 3 \frac{\mu_1 \mu_2}{S^{(1)} S^{(2)}} (\vec{S}_1 \cdot \vec{n})(\vec{S}_2 \cdot \vec{n}) \right] \\
&= \frac{\mu_0}{4\pi r_{12}^3} \frac{\mu_1 \mu_2}{S^{(1)} S^{(2)}} \left[\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 - 3 (\vec{S}_1 \cdot \vec{n})(\vec{S}_2 \cdot \vec{n}) \right] \\
&= P_{12} \left[\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 - 3 (\vec{S}_1 \cdot \vec{n})(\vec{S}_2 \cdot \vec{n}) \right]
\end{aligned} \tag{I.38}$$

avec $P_{12} = \frac{\mu_0}{4\pi r_{12}^3} \frac{\mu_1 \mu_2}{S^{(1)} S^{(2)}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1 \gamma_2}{r_{12}^3} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{g_1 g_2 \mu_N^2}{r_{12}^3}$ qui se retrouve aussi dans le modèle proposé par Chapovsky^[Cha,1991]. r_{12} est la distance entre les particules 1 et 2.

Dans ces équations on définit:

$$\begin{aligned}
\mu_1 &= \gamma_1 S^{(1)} \\
\mu_2 &= \gamma_2 S^{(2)}
\end{aligned}$$

γ étant le rapport gyromagnétique: $\gamma_1 = g_1 \mu_N$, $\gamma_2 = g_2 \mu_N$, avec les facteurs g pour les noyaux 1 et 2 respectivement.

L'interaction magnétique dipôle – dipôle s'écrit aussi sous la forme compacte suivante^[Lan]:

$$\hat{V}_{12} = \sum_{i,j} P_{12} \hat{S}_i^{(1)} \hat{S}_j^{(2)} T_{ij}^{(1,2)} \tag{I.39}$$

$$P_{12} = \frac{\mu_1 \mu_2}{r_{12}^3 S^{(1)} S^{(2)}} \tag{I.40}$$

$$T_{ij}^{(1,2)} = \delta_{ij} - 3n_i n_j \tag{I.41}$$

$S^{(i)}$ est leur spin nucléaire et n_i le vecteur unitaire orienté de la première particule vers la seconde.

Nous nous intéressons à la conversion ortho-para liée au spin des noyaux équivalents. L'interaction spin-spin dépend de la distance entre les noyaux par les facteurs P_{12} et par la partie vectorielle de l'équation ci-dessus. Si l'interaction dipôle – dipôle a lieu entre l'un des noyaux équivalents, noté X, et un autre noyau, Y, de spin non nul, l'expression du facteur d'échelle, que nous notons dans ce qui suit P_{YX} , est analogue au P_{12} . On va introduire les notations: $\hat{S}^{(m)}$ pour les opérateurs de spin du m^{eme} X et \hat{I} pour le noyaux Y, respectivement. Les tenseurs des coordonnées pour les interactions X_m - X_n , Y - X_m sont notés: $T_{ij}^{(m,n)}$ et $Q_{ij}^{(m)}$, respectivement. Ainsi, les opérateurs de l'interaction magnétique dipôle – dipôle entre les noyaux d'une molécule, dans les coordonnées du repère fixe dans l'espace, s'écrivent:

$$\hat{V}_{XX} = P_{XX} \sum_{m < n} \sum_{i,j} \hat{S}_i^{(m)} \hat{S}_j^{(n)} T_{ij}^{(m,n)}; \quad m, n = 1, 2, 3... \tag{I.42}$$

$$\hat{V}_{YX} = P_{YX} \sum_m \sum_{i,j} \hat{S}_i^{(m)} \hat{I}_j Q_{ij}^{(m)} \quad (\text{I.43})$$

\hat{V}_{YY} existe mais il n'a pas de contribution pour notre cas.

Pour simplifier les calculs, on peut exprimer ces opérateurs à l'aide de tenseurs sphériques. En utilisant les formules consacrées de la théorie du moment angulaire^[Lan], dans le référentiel fixe du laboratoire, les opérateurs s'écrivent:

$$\hat{V}_{XX} = P_{XX} \sum_{m < n} \sum_q (-1)^q \left(\hat{S}^{(m)} \hat{S}^{(n)} \right)_{2,-q} T_{2,q}^{(m,n)} \quad (\text{I.44})$$

$$\hat{V}_{YX} = P_{YX} \sum_m \sum_{q_1, q_2} \sqrt{5} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ q_1 & q_2 & q \end{pmatrix} \hat{S}_{1,q_1}^{(m)} \hat{I}_{1,q_2} Q_{2,q}^{(m)} \quad (\text{I.45})$$

où $\left(\hat{S}^{(m)} \hat{S}^{(n)} \right)_{2,-q}$ est le tenseur de rang 2 construit avec les composantes des vecteurs (tenseurs de rang 1) $\hat{S}^{(m)}$ et $\hat{S}^{(n)}$.

$\sum_{q_1, q_2} \sqrt{5} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ q_1 & q_2 & q \end{pmatrix} \hat{S}_{1,q_1}^{(m)} \hat{I}_{1,q_2}$ est aussi le tenseur de rang 2 construit avec les composantes de $\hat{S}^{(m)}$ et \hat{I}_1 .

Une partie du calcul est détaillée dans l'annexe 4.

1.3.1.1 Les éléments de matrice

L'idée est de simplifier les éléments de matrice des opérateurs pour les transitions entre des états moléculaires ortho et para. Dans un premier temps on note l'ensemble des nombres quantiques des états ortho par $o = \{J, K, M, S, \sigma\}$ et celui des états para par $p = \{J', K', M', S', \sigma'\}$.

L'élément de matrice de l'opérateur \hat{V}_{XX} est:

$$\langle p, k' | \hat{V}_{XX} | o, k \rangle = \frac{1}{2} \left[M_{+,+} + (-1)^{J'+K'+k'} M_{-,+} + (-1)^{J+K+k} M_{+,-} + (-1)^{J',K'+k'+J+K+k} M_{-,-} \right] \quad (\text{I.46})$$

avec les notations $M_{\pm,\pm} = \langle J', \pm K', M', S', \sigma' | \hat{V}_{XX} | J, \pm K, M, S, \sigma \rangle$

La raison pour l'apparition des notations k et k' dans l'équation précédente est qu'un état désigné par o ou p est dégénéré deux fois sauf pour $K = 0$. Les états K et $-K$ ont même énergie. On définit alors deux facteurs de symétrie différente:

$$|o, k\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|J, K, M\rangle + (-1)^{J+K+k} |J, -K, M\rangle \right) |S, \sigma\rangle \quad (\text{I.47})$$

avec $k = 0$ ou 1 .

De manière générale la somme des éléments de matrice nécessaires pour le calcul du taux de conversion peut s'exprimer:

$$\sum_{k',k} |\langle p, k' | \hat{V}_{XX} | o, k \rangle|^2 \quad (\text{I.48})$$

Pour effectuer le calcul il faut considérer la symétrie et appliquer les règles de sélection relatives à la molécule étudiée.

Les opérateurs \hat{V}_{YX} dépendent du spin du noyau Y. Les fonctions d'onde contenant ces variables s'écrivent :

$$|o, \sigma_Y\rangle = |o\rangle |\sigma_Y\rangle \quad (\text{I.49})$$

où σ_Y sont les projections des spins nucléaires des noyaux Y sur l'axe fixe de l'espace.

La fonction d'onde $|o\rangle$ est le produit des parties de spin et des coordonnées:

$$|o\rangle = |J, K, M\rangle |S, \sigma\rangle^{[\text{Tot}]}$$

Les composantes du tenseur $Q_{2q}^{(m)}$ dans le repère fixe de l'espace, par l'intermédiaire des composantes du tenseur $\tilde{Q}_{2q}^{(m)}$ dans le système des coordonnées lié à la molécule, s'expriment:

$$Q_{2q}^{(m)} = \sum_{q'} D_{q'q}^{(2)} \tilde{Q}_{2q'}^{(m)} \quad (\text{I.50})$$

où $D_{q'q}^{(2)}$ sont les fonctions de Wigner.

En utilisant cette expression et en tenant compte des relations entre les éléments de matrices des opérateurs $\hat{S}_{1q_1}^{(m)}$, on peut calculer les éléments de matrice des opérateurs \hat{V}_{YX} .

Le théorème Wigner-Eckart permet de calculer les éléments de matrice des opérateurs de spin $\hat{S}_{1q_1}^{(m)}$ et \hat{I}_{1q_2} . Les éléments de matrice des fonctions Wigner sont bien connus^[Lan].

Le mélange entre des états ortho et para résulte de la contribution de l'interaction magnétique dipolaire entre les noyaux Y et X et aussi entre les noyaux X:

$$\hat{V}_{\text{tot}} = \hat{V}_{XX} + \hat{V}_{YX} \quad (\text{I.51})$$

La somme est réalisée sur toutes les variables $M', M, \sigma', \sigma, \sigma'_Y, \sigma_Y$.

Les règles de sélection pour les éléments de matrice des opérateurs de l'interaction spin-spin résultent directement des expressions de type (I.51):

$$|\Delta J| \leq 2; \quad J'+J \geq 2; \quad |\Delta K| \leq 2 \quad (\text{I.52})$$

$J' + J \geq 2$ car il n'y a pas d'interaction si un des J est égal à zéro.

Ainsi, dans l'exemple de $^{13}\text{CH}_3\text{F}$, l'interaction spin-spin s'écrit:

$$\hat{V}^{\text{SS}} = \hat{V}^{\text{HH}} + \hat{V}^{\text{FH}} + \hat{V}^{\text{CH}} \quad (\text{I.53})$$

$$\sum |\mathbf{V}_{\text{op}}^{\text{SS}}|^2 = (2J'+1)(2J+1) \begin{pmatrix} J' & 2 & J \\ -K' & q & K \end{pmatrix} \times \left(3|\mathbf{P}_{\text{HH}} \mathbf{T}_{2q}^{(1,2)}|^2 + 2|\mathbf{P}_{\text{FH}} \mathbf{T}_{2q}^{\text{1F}}|^2 + 2|\mathbf{P}_{\text{CH}} \mathbf{T}_{2q}^{\text{1C}}|^2 \right) \quad (\text{I.54})$$

où $\mathbf{T}_{2q}^{\text{1C}}$ sont les composantes sphériques du tenseur de rang deux, \mathbf{T}_2^{1C} , calculées dans le référentiel moléculaire. Dans la partie gauche de l'équation I.54, l'addition est faite sur tous les nombres quantiques dégénérés des états o et p , qui sont les projections sur l'axe de quantification du repère fixe dans l'espace, du moment angulaire M , des spins des trois protons, du fluor et du carbone. Il faut souligner que les états pour lesquels $|\Delta K| = 0$ ne contribuent pas à la conversion de spin puisque les deux fonctions sont de même symétrie.^[Cha,1999]

I.3.2 Interaction spin-rotation

Contrairement à l'interaction spin-spin, l'interaction spin-rotation est une quantité plus difficile à calculer. Cette différence est due au fait que le couplage spin-rotation est le résultat de l'interaction du moment dipolaire magnétique nucléaire avec les champs magnétiques produits par la rotation des noyaux et des électrons. La contribution des électrons au champ magnétique est difficilement calculable principalement parce que tous les états électroniques excités doivent être pris en compte, et aussi à cause des effets relativistes. Dans le cas de l'interaction spin-rotation les champs magnétique et électrique sont produits par des charges en mouvement. Dans le cas de l'interaction spin-spin ces champs sont générés par les moments magnétiques d'autres particules. La constante spin-rotation peut être définie comme étant une somme d'un terme dépendant des positions nucléaires d'équilibre et d'un terme dépendant de tous les états électroniques excités de la molécule^[Fly].

Le couplage spin-rotation résulte de l'interaction des spins nucléaires avec le champ magnétique produit par les électrons et les noyaux de la molécule^[Bah-1]:

$$h\hat{V}_{\text{SR}} = -\frac{\mu_p}{I_p} \hat{I}_p \cdot \vec{\mathbf{H}} - \frac{1}{2m_p c} \frac{\mu_p}{I_p} \hat{I}_p \cdot [\vec{\mathbf{E}} \wedge \vec{\mathbf{P}}] \quad (\text{I.55})$$

μ_p est le moment magnétique du proton
 m_p est la masse du proton

\hat{I}_p est l'opérateur de spin

\hat{P} est l'opérateur moment angulaire

\vec{H} et \vec{E} sont les champs magnétique et électrique à la position du proton

Par la suite on calculera le couplage pour un proton dans la molécule, en supposant que les champs magnétique et électrique sont produits par des charges en mouvement et non par les moments magnétiques des autres particules (qui fait l'objet de l'étude de l'interaction spin-spin). De plus, on suppose qu'il n'y a aucun champ externe.

Bahloul *et al*^[Bah-2] ont montré que la partie électrique de V_{SR} , dernier terme de la partie droite de l'équation I.55, est négligeable.

Le champ magnétique H près du proton 1 produit par une particule k de charge q_k et de vitesse \vec{v}_k est donné par:

$$\vec{H}_{1k} = \frac{q_k}{R_k^3} (\vec{R}_k \wedge \vec{v}_k) \quad (I.56)$$

$$\vec{H}_{1k} = \frac{q_k}{R_k^3} (\vec{R}_k \wedge (\vec{G} \wedge \vec{r}_k)) = \frac{q_k}{R_k^3} [(\vec{r}_k \cdot \vec{R}_k) \vec{G} - (\vec{R}_k \cdot \vec{G}) \vec{r}_k]$$

où \vec{R}_k est le vecteur orienté du proton 1 vers la charge k .

La contribution des électrons est très difficile à calculer (effet relativiste). Cependant, au premier ordre de l'approximation de Born-Oppenheimer, les électrons ne produisent pas de champ magnétique puisque les moments linéaire et angulaire moyens sont nuls dans l'état fondamental électronique. On peut ainsi faire des estimations numériques de \hat{V}_{SR} en prenant en compte seulement la contribution des noyaux (la contribution électronique est déterminée *ab initio*).

La vitesse \vec{v}_k est reliée à la vitesse angulaire moléculaire selon l'expression:

$$\vec{v}_k = \vec{G} \wedge \vec{r}_k \quad (I.57)$$

où \vec{r}_k est le vecteur orienté du centre de masse O vers la charge k .

La vitesse angulaire \vec{G} peut s'exprimer à partir du moment angulaire \vec{J} :

$$\begin{aligned} \vec{G} &= \mathbf{B} \cdot \vec{J} \\ \vec{G}_\alpha &= B_{\alpha l} \vec{J}_l \end{aligned} \quad (I.58)$$

\mathbf{B} est la matrice inverse des moments d'inertie ; elle est diagonale dans le référentiel de la molécule. Ces éléments sont égaux à deux fois les constantes de rotation obtenues en spectroscopie.

En combinant ces équations, on obtient la contribution nucléaire de couplage spin-rotation:

$$V_{SR} = \frac{q_k}{R_k^3} \mu_I \left[(\vec{r}_k \cdot \vec{R}_k) (\vec{G} \cdot \vec{I}) - (\vec{R}_k \cdot \vec{G}) (\vec{r}_k \cdot \vec{I}) \right] \quad (I.59)$$

$${}^n V_{SR} = \hat{I}^{(1)} \cdot {}^n C \cdot \hat{J}$$

où ${}^n C$ est le tenseur spin-rotation du proton 1 dont l'expression est donnée par:

$${}^n C = \sum_k b_k \left[(\vec{r}_k \cdot \vec{R}_k) \mathbf{1} - \vec{r}_k \vec{R}_k \right] \cdot B \quad (I.60)$$

$\mathbf{1}$ est la matrice unité

$$b_k = \frac{2\mu_I q_k}{c\hbar R_k^3}$$

k représente tous les noyaux de la molécule sauf le noyau 1.

Dans le repère lié à la molécule, les composantes de ${}^n C$ sont des constantes réelles ($C_{xy}, C_{yx}, C_{xx}, \dots$) avec $C_{xy} \neq C_{yx}$. On peut montrer que sur cette forme, $C_{xx} I_x J_x + C_{xy} I_x J_y + C_{yx} I_y J_x + \dots$ l'hamiltonien n'est pas hermitique. En effet, $V_{SR}^+ = C_{xx} J_x I_x + C_{xy} J_y I_x + C_{yx} J_x I_y + \dots$. Les règles de calcul sur les commutateurs dans le référentiel de la molécule donnent : $[\hat{J}_x, \hat{I}_y] = -i\epsilon_{xyz} \hat{I}_z$, alors que $[\hat{J}_x, \hat{I}_y] = 0$ dans le repère fixe. (Le calcul des composantes tensorielles est présenté dans l'annexe 3). De ce fait, par conjugaison hermitienne $\hat{V}_{SR}^+ \neq \hat{V}_{SR}$. Pour garantir des valeurs propres réelles, l'hamiltonien doit être hermitique. La procédure de symétrisation permet de convertir \hat{V}_{SR} en hamiltonien hermitien ($\hat{J}_x \hat{I}_y \rightarrow \frac{(\hat{J}_x \hat{I}_y + \hat{I}_y \hat{J}_x)}{2}$):

$$\hat{V}_{SR} = \frac{(\hat{V}_{SR} + \hat{V}_{SR}^+)}{2} = -\frac{1}{2} \sum_k (\hat{J} C \hat{I} + \hat{I} C^T \hat{J}) \quad (I.61)$$

où

$${}^n C = \sum_k b_k \left[(\vec{r}_k \cdot \vec{R}_k) \mathbf{1} - \vec{r}_k \vec{R}_k \right] \cdot B \quad (I.62)$$

$$\vec{r} \begin{pmatrix} r_x & r_y & r_z \end{pmatrix} \quad \vec{R} \begin{pmatrix} R_x \\ R_y \\ R_z \end{pmatrix} \quad \vec{r}_k \vec{R}_k = \begin{pmatrix} r_x R_x & r_x R_y & r_x R_z \\ r_y R_x & r_y R_y & r_y R_z \\ r_z R_x & r_z R_y & r_z R_z \end{pmatrix} \quad (I.63)$$

$$\left(\vec{r}_k \cdot \vec{R}_k \right) \mathbf{1} = \begin{pmatrix} r_x R_x + r_y R_y + r_z R_z & 0 & 0 \\ 0 & r_x R_x + r_y R_y + r_z R_z & 0 \\ 0 & 0 & r_x R_x + r_y R_y + r_z R_z \end{pmatrix} \quad (I.64)$$

$$\alpha = \left(\overrightarrow{r_k} \cdot \overrightarrow{R_k} \right) - \overrightarrow{r_k} \cdot \overrightarrow{R_k} = \begin{pmatrix} r_y R_y + r_z R_z & -r_x R_y & -r_x R_z \\ -r_y R_x & r_x R_x + r_z R_z & -r_y R_z \\ -r_z R_x & -r_z R_y & r_x R_x + r_y R_y \end{pmatrix} \quad (\text{I.65})$$

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 2\mathbf{B}_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & 2\mathbf{B}_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 2\mathbf{B}_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{I.66})$$

B_{ii} sont les constantes de rotation

$$\begin{aligned} {}^n C_{ij} &= \sum_k b_k (\alpha \mathbf{B})_{ij} \\ &= \sum_k b_k \sum_l \alpha_{il} B_{lj} \\ &= \sum_k b_k \sum_l \left[\left(\overrightarrow{r_k} \cdot \overrightarrow{R_k} \right) \delta_{il} - r_{ki} R_{kl} \right] B_{lj} \end{aligned} \quad (\text{I.67})$$

1.3.2.1 Estimation du terme spin-rotation

Le but de ce sous chapitre est de donner une première approche physique du terme spin-rotation incluant les effets électroniques.

L'hamiltonien qui décrit l'interaction d'un moment magnétique dipolaire du noyau k , avec le champ effectif au niveau du noyau du à la rotation libre de la molécule, est^[Fly]:

$$\begin{aligned} H_k &= \frac{e\mu_N}{c} \sum_k \sum_i r_{ik}^{-3} (r_i - r_k) \times \left[v_i - \left(1 - \frac{Z_k M_p}{g_k M_k} \right) v_k \right] \cdot g_k \mathbf{I}^{(k)} - \\ & \frac{e\mu_N}{c} \sum_k \sum_l \prime Z_l r_{lk}^{-3} (r_k - r_l) \times \left[\left(1 - \frac{Z_k M_p}{g_k M_k} \right) v_k - v_l \right] \cdot g_k \mathbf{I}^{(k)} \end{aligned} \quad (\text{I.68})$$

où le prime sur la somme indique $l \neq k$ et Z_l est la charge sur le noyau l . e , μ_N et c sont la charge électronique, le magnétron nucléaire et la vitesse de la lumière respectivement. L'origine de cette vitesse $\left(1 - \frac{Z_k M_p}{g_k M_k} \right) v_k - v_l$ est expliquée par le fait que la rotation des noyaux est

différente de la rotation des électrons. Les sommes sont réalisées sur tous les noyaux k et l , et les i électrons. Z_k , M_p , g_k et M_k sont la charge du noyau k , la masse du proton, le facteur nucléaire g du noyau k et la masse du noyau k respectivement. $\mathbf{I}^{(k)}$ est l'opérateur moment angulaire du noyau k . Pour montrer quels sont les termes importants dans l'hamiltonien qui ont un effet sur les états rotationnels d'une molécule, Gunter-Mohr, Townes et Van Vleck^[Gun] ont appliqué la théorie des perturbations d'ordre deux et ont exprimé l'hamiltonien de la façon suivante:

$$\mathbf{H} = \mathbf{I} \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{J} = \sum_g \sum_{g'} \sum_k \mathbf{I}_g^{(k)} \mathbf{M}_{gg'}^{(k)} \mathbf{J}_{g'} \quad (\text{I.69})$$

où $\mathbf{I}_g^{(k)}$ et $\mathbf{J}_{g'}$ sont les projections du moment angulaire nucléaire et rotationnel sur les axes cartésiens g et g' , respectivement. Les éléments du tenseur symétrique d'ordre deux qui représente le couplage entre les moments angulaires rotationnel et nucléaire s'écrit^[Fly]:

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{gg'}^{(k)} = & \frac{2e\mu_n g_k G_g}{\hbar c} \left\{ \sum_i Z_i r_{ik}^{-3} \left[\delta_{gg'}(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i) \cdot \left[\left(1 - \frac{Z_k M_p}{g_k M_k} \right) \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i \right] - (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i)_g \left[\left(1 - \frac{Z_k M_p}{g_k M_k} \right) \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i \right]_{g'} \right] \right\} \\ & + \frac{2e\mu_n g_k G_g}{\hbar c} \left(1 - \frac{Z_k M_p}{g_k M_k} \right) \left\langle \Psi^0 \left| \sum_i r_{ik}^{-3} \left[\delta_{gg'}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k) \cdot \mathbf{r}_k - (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k)_g (\mathbf{r}_k)_{g'} \right] \Psi^0 \right. \right\rangle \\ & + \frac{2e\mu_n g_k G_g}{\hbar c m} \sum_{p>0} \left[\frac{\langle \Psi^0 | \bar{\mathbf{L}}_g | \Psi^p \rangle \langle \Psi^p | \mathbf{L}_{g'}/r^3 | \Psi^0 \rangle + \langle \Psi^0 | \mathbf{L}_{g'}/r^3 | \Psi^p \rangle \langle \Psi^p | \bar{\mathbf{L}}_g | \Psi^0 \rangle}{E_0 - E_p} \right] \end{aligned} \quad (\text{I.70})$$

où $\delta_{gg'}$ est le delta Kronecker. Toutes les quantités vectorielles ont l'origine au centre de masse moléculaire. x, y, z sont les axes inertiels principaux. Les constantes rotationnelles G_g sont les constantes rotationnelles principales G_x, G_y, G_z en unités adéquates. Les premier et second termes dans l'équation I.70 sont moyennés sur l'état vibrationnel fondamental avec les positions d'équilibre des noyaux choisies comme une approximation appropriée pour cette moyenne. Le premier terme de l'équation I.70 dépend uniquement des positions d'équilibre des noyaux. Le deuxième terme dépend de l'état électronique fondamental Ψ^0 de la molécule. Le troisième terme de l'équation I.70 (où m est la masse électronique) implique une somme qui contient tous les états électroniques excités Ψ^p .

Le premier opérateur qui implique les états électroniques excités est :

$$\bar{\mathbf{L}}_g = \sum_i (\mathbf{L}_i)_g = \sum_i (\mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i)_g \quad (\text{I.71})$$

où p_i est le moment linéaire de l'électron i avec l'origine au centre de masse moléculaire.

Le deuxième opérateur est :

$$\frac{\mathbf{L}_{g'}}{r^3} = \sum_i \frac{[(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k) \times \mathbf{p}_i]_{g'}}{r_{ik}^3} \quad (\text{I.72})$$

où tous les vecteurs ont également l'origine dans le centre de masse moléculaire.

L'interaction spin-rotation a une grande importance pour la physique moléculaire. Ce type d'interaction est à l'origine d'une structure hyperfine dans les spectres. Ainsi, l'interaction spin-rotation peut constituer un outil sensible pour vérifier les calculs *ab initio* sur la structure moléculaire électronique. Une autre application apparaît grâce au lien direct qui existe entre l'interaction spin-rotation et l'écrantage magnétique dans les molécules.

L'écrantage génère des changements de positions chimiques dans la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire. L'étude des interactions spin-rotation est abordée principalement par l'analyse de la structure hyperfine des spectres. Cette structure hyperfine dépend en première approximation des éléments diagonaux de la perturbation spin-rotation. En conséquence, la structure hyperfine des spectres moléculaires donne seulement une partie de l'information sur l'interaction spin-rotation.^[Bah-2]

Les études de conversion de spin dans des molécules polyatomiques montrent que le taux de conversion dépend des interactions hyperfines intramoléculaires : spin-spin^[Cha,1991]^[Nag,1996] et spin-rotation^[Gus,1995]. Les paramètres du tenseur spin-rotation impliqués dans la conversion de spin nucléaire sont différents de ceux liés à la spectroscopie hyperfine. L'étude spectroscopique du spectre hyperfine de CH₃F^[Wof] donne les termes diagonaux $(C_{xx}+C_{yy})/2$ et C_{zz} . Par contre, le taux de conversion de spin est lié directement à l'anisotropie transversale $C_{2,2}$ définie comme:

$$C_{2,2}^{(1)} = (C_{yy}^{(1)} - C_{xx}^{(1)})/2 \quad (\text{I.73})$$

La prise en compte de la symétrisation change l'expression de certains termes (pour la partie liée à la rotation des électrons). Pour obtenir l'expression \hat{V}_{SR}^+ Gus'kov^[Gus,1995] choisit de transformer les composantes du tenseur spin-rotation initialement avec des indices et exposants réductibles (équation I.67), en tenseurs doublement irréductibles. Il considère les noyaux qui se trouvent sur l'axe principal de la molécule (z) – C et F, et ceux qui sont hors cet axe (le plan xy). Ces derniers sont les trois noyaux H et il va leur associer la symétrie de type E, les autres (C, F) la symétrie de type A₁. De ce fait, les composantes du tenseur spin rotation qu'il utilise dans l'article référencé plus haut sont:

$$C_{\perp}^{HE} = g_I^H \tilde{B}_{\perp} R_{\perp}^{HE} \text{ et } C_{(\pm)z}^{HE} = g_I^H (\tilde{B}_{(\pm)} R_{(+z)}^{HE} + \tilde{B}_{(\mp)} R_{(-z)}^{HE}) \quad (\text{I.74})$$

où $\tilde{B} = 2B$ et $\tilde{B}_{(\pm)} = (\tilde{B}_{\perp} \pm \tilde{B}_z)/2$.

La symétrisation change un seul facteur de $C_{(-)z}^{HE}$ dans l'expression de Gus'kov^[Gus,1995], par exemple: $\left\{ \begin{matrix} J' & 1 & J \\ 1 & J & 1 \end{matrix} \right\} \sqrt{\hat{J}^2[J]}$ (I.75)

est remplacé par $\frac{1}{2} \left[\left\{ \begin{matrix} J' & 1 & J \\ 1 & J & 1 \end{matrix} \right\} \sqrt{\hat{J}^2[J]} - \left\{ \begin{matrix} J & 1 & J' \\ 1 & J' & 1 \end{matrix} \right\} \sqrt{\hat{J}'^2[J']} \right] = \frac{\delta_{|\Delta J|,1}}{2} \frac{\Delta J (J'+J+1)}{\sqrt{6}}$ (I.76)

Le facteur analogue pour C_{\perp}^{HE} et $C_{(+z)}^{HE}$, dans la forme explicite, est:

$$\left\{ \begin{matrix} J' & 1 & J \\ 1 & J & 2 \end{matrix} \right\} \sqrt{\hat{J}^2[J]} = -\frac{\delta_{|\Delta J|,1}}{2} \sqrt{\frac{(J'+J+3)(J'+J-1)}{10}} \quad (\text{I.77})$$

1.3.2.2 Intensité de la conversion de spin

La difficulté liée à l'écriture du terme de spin rotation vient du fait que les fonctions d'ondes de base ont pour nombres quantiques J et K (de quantité exprimée dans le référentiel de la molécule), mais aussi caractérisé par un spin nucléaire (quantifié dans le référentiel du laboratoire). On transforme l'expression à l'aide du tenseur D , qui transforme une écriture d'un tenseur du référentiel du laboratoire dans celui de la molécule, ici D^{11} . Le calcul tensoriel correspondant est présenté en annexe 3.

Pour estimer l'intensité des raies o-p l'hamiltonien spin-rotation doit être exprimé comme une somme des produits scalaires des tenseurs vibronique et spin-rotation:

$$H_{\text{sr}} = -\frac{\sqrt{3}}{2} \sum_{n,t} {}^n C^{t0} \cdot [{}^n P^{t0} + (-1)^t {}^n Q^{t0}] \quad (\text{I.78})$$

L'indice premier est relatif au référentiel de la molécule, le second au référentiel du laboratoire.

${}^n C_{\delta}^t = (-1)^{\delta} {}^n C_{-\delta,0}^{t0}$ est le tenseur spin-rotation relatif au noyau n , écrit dans la base sphérique du référentiel moléculaire. Il est composé de deux parties, une générée par les champs magnétiques produits par le mouvement des charges nucléaires et une autre partie qui est construite à partir du couplage des moments angulaires électroniques avec les spins nucléaires et le moment rotationnel. Les tenseurs spin-rotation s'expriment par:

$${}^n P^{t0} = -\frac{1}{\sqrt{3}} [J^{10} \times {}^n I^{10}]^{t0} = \left[[J^{10} \times D^{11}]^{t1} \times {}^n I^{01} \right]^{t0} \quad (\text{I.79})$$

où $[J^{10} \times {}^n I^{10}]^{t0}$ désigne le tenseur de rang t dans le référentiel de la molécule construit à partir du produit des deux tenseurs de rang 1, J et I .

$${}^n Q^{t0} = -\frac{1}{\sqrt{3}} [{}^n I^{10} \times J^{10}]^{t0} = \left[{}^n I^{01} \times [D^{11} \times J^{10}]^{t1} \right]^{t0} \quad (\text{I.80})$$

Ces tenseurs sont des tenseurs sphériques irréductibles d'ordre deux. Ceux sont des scalaires dans le repère fixe dans l'espace et de rang $t = 0, 1, 2$ dans le repère lié à la molécule (annexe 3).

P^{t0} est le tenseur de rang t dans le référentiel de la molécule, construit à partir de tenseurs de rang 1 J et I dans le même référentiel.

Dans l'annexe 3 nous montrons comment construire de tels tenseurs de rang 0, 1, 2.

Les composantes du tenseur ${}^n C$ sont calculées dans le référentiel de la molécule, dépendant de la charge, de la matrice des moments d'inertie et des distances entre les noyaux de la molécule.

Afin de calculer facilement les éléments de matrice de cet opérateur tensoriel entre des états propres du système, il faut faire apparaître les valeurs du spin nucléaire I dans le

référentiel du laboratoire puisque les fonctions d'onde de spin correspondent à une quantification dans ce référentiel. Pour cela on utilise les éléments de matrice de la rotation du repère lié à la molécule en fonction des angles d'Euler, D_{mm}^{jj} .

L'écriture de l'équation $\left[\left[J^{10} \times D^{11} \right]^{t1} \times^n I^{01} \right]$ exprime que l'on remplace la multiplication de deux tenseurs de rang 1 dans le référentiel de la molécule par le produit de deux tenseurs de rang 1 dans le référentiel du laboratoire. Le premier est le tenseur de rang t résultant de la transformation par la rotation des angles d'Euler du tenseur J^{10} c'est à dire (J_x, J_y, J_z) . D étant un tenseur de rang 1 dans le référentiel du laboratoire, on peut construire un tenseur de rang t (0, 1, 2) en combinant avec J^{10} (D^{11} possède 9 composantes).

L'hamiltonien décrit plus haut est dans une forme assez générale. Nous allons regarder plus en détail les éléments de matrice ortho-para. Ainsi, l'hamiltonien $H_{op} = |p\rangle\langle p|H_D|o\rangle\langle o|$ est exprimé en termes de tenseurs relatifs à un proton, choisi sur l'axe x , noté a :

$$H_{op} = -\frac{3\sqrt{3}}{2} \sum_{t=1,2}^a C_{\delta}^t \left[{}^a P_{\delta 0}^{t0} + (-1)^{ta} Q_{\delta 0}^{t0} \right] \quad (I.81)$$

où les composantes δ sont fixées par la règle de sélection $\delta = K_p - K_o$. Ainsi, les éléments de matrice o-p et les intensités de raies sont obtenus à partir du théorème de Wigner-Eckart et de l'algèbre des éléments de matrice réduits.

Le théorème Wigner-Eckart donne des informations sur les éléments de matrice d'un opérateur tensoriel sphérique entre des états propres du moment angulaire. Les opérateurs tensoriels sont liés à la rotation, qui est générée par le moment angulaire. L'expression générale d'un élément de matrice résolu avec le théorème Wigner-Eckart est:

$$\langle \alpha, J, M | T_q^k | \alpha', J', M' \rangle = \langle kq, J' M' | JM \rangle \langle \alpha J || T_k || \alpha', J' \rangle \quad (I.82)$$

où k est le rang du tenseur, qui a par conséquence $(2k + 1)$ éléments, $q = -k, -k + 1, \dots, k - 1, k$.

Le premier terme représente le coefficient Clebsch-Gordon pour deux moments angulaires (de valeur J et K) qui par couplage vont donner un moment angulaire total J' . Le second terme est l'élément de matrice réduit.

Cela permet l'application des règles de sélection pour les coefficients Clebsch-Gordon pour réduire de manière significative le nombre de coefficients à calculer. Ainsi, l'élément de matrice est nul sauf quand:

$$q = M' - M \text{ et } |J - J'| \leq k \leq J + J'$$

L'élément de matrice réduit ne dépend pas de quel élément de \hat{T}_k est choisi (ne dépend pas de q) et également ne dépend pas de M ou M' .

En revenant au calcul des éléments de matrice de la matrice o-p, nous pouvons écrire:

$$\begin{aligned} \left\langle J_o K_o I_o FM \left| \left[\left[J^{10} \times D^{11} \right]^{t1} \times I^{01} \right]_{\delta,0}^{t0} \right| J_p K_p I_p FM \right\rangle &= (-1)^{t+K_p+I_p+F+1} \frac{[t]^{1/2}}{\sqrt{3}} \\ &\times \begin{pmatrix} J_o & t & J_p \\ -K_o & \delta & K_p \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} J_o & J_p & 1 \\ I_p & I_o & F \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & t \\ J_p & J_o & J_o \end{Bmatrix} \left\langle J_o \parallel J^1 \parallel J_o \right\rangle \left\langle J_o \parallel D^{11} \parallel J_p \right\rangle \times \left\langle I_o \parallel a I^1 \parallel I_p \right\rangle \end{aligned} \quad (I.83)$$

avec les symboles $3j (:::)$ et $6j \{:::\}$.

L'expression des éléments de matrice de l'interaction spin-rotation devient donc:

$$\left\langle J_o K_o I_o FM \mid H \mid J_p K_p I_p FM \right\rangle = a \sum_t (-1)^t [t]^{1/2} b_t \begin{pmatrix} J_p & t & J_o \\ -K_p & K_p - K_o & K_o \end{pmatrix} a C_{K_p - K_o}^t \quad (I.84)$$

avec les coefficients numériques:

$$a = -\sqrt{\frac{3}{2}} (-1)^{I_p+F+K_p} [J_p, J_o]^{l/2} \begin{Bmatrix} J_p & J_o & 1 \\ I_o & I_p & F \end{Bmatrix} \quad (I.85)$$

$$b_t(J_p, J_o) = \left\{ J_p (J_p + 1) [J_p] \right\}^{l/2} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & t \\ J_o & J_p & J_p \end{Bmatrix} + (-1)^t \left\{ J_o (J_o + 1) [J_o] \right\}^{l/2} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & t \\ J_p & J_o & J_o \end{Bmatrix} \quad (I.86)$$

Suivant les règles de sélection imposées par le théorème Wigner-Eckart, valables pour les transitions ortho-para pour $\text{CH}_3\text{F}^{\text{[III,1998]}}$, nous trouvons $\Delta J = |J_o - J_p| \leq 1$ dans le cas de l'interaction spin-rotation, qui est différente de la règle imposée par les interactions spin-spin, $\Delta J \leq 2$. Il faut aussi tenir compte des transitions pour lesquelles $\Delta K = |K_o - K_p| = 1$ et $\Delta K = 2$.

Les transitions $\Delta K = 2$ sélectionnent la composante $\delta = -2q$ des tenseurs nucléaires impliqués dans l'hamiltonien et donc le rang $l = 2$ ($q = \pm 1$ est défini par $K_p \equiv q(3)$). Ces transitions conservent les états d'inversion.

Les transitions $\Delta K = 1$ sélectionnent les composantes $\delta = q$ du tenseur de rang $t = 1$ et $t = 2$, et changent les états d'inversion (elles conservent cependant la parité de l'état).

La condition nécessaire pour que l'interaction spin-rotation existe, dans le cas des toupies asymétriques, est que les tenseurs d'interaction spin-rotation des deux noyaux ne soient pas orientés dans le même sens. C'est le cas des molécules H_2O et H_2CO , pour lesquelles le plan de la molécule est perpendiculaire sur l'axe c . Les composantes tensorielles d'interaction spin-rotation non nulles sont T_{aa} , T_{bb} , T_{cc} et T_{ab} . Les valeurs de T_{aa} , T_{bb} , et T_{cc} sont les mêmes pour les deux noyaux et ne génèrent pas la conversion. $T_{ab}^{(1)}$ du noyaux 1 est égal à $-T_{ab}^{(2)}$ du noyaux 2. L'hamiltonien qui nous intéresse est:

$$H = H_{rot} + T_{ab} \left[(I_{1a} - I_{2a}) J_b + (I_{1b} - I_{2b}) J_a \right] \quad (I.87)$$

Le terme en T_{ab} relie des états rotationnels de symétries différentes par rapport à l'axe C_{2b} pour H_2O , C_{2a} pour H_2CO , et de spin nucléaire différents. La symétrie de T_{ab} dans le groupe de symétrie rotationnelle D_4 est de type B_c . Il connecte des états rotationnels A avec B_c et B_a avec B_b . Les règles de sélection sont donc: $\Delta J = 0, \pm 1$, $A \leftrightarrow B_c$, $B_b \leftrightarrow B_a$. Dans le cas limite de toupie allongée $\Delta K_{-1} = \pm 1$. Pour le cas limite de toupie aplatie $\Delta K_{+1} = \pm 2$.

Les éléments de matrice de l'interaction spin-rotation dans le cas limite de toupie allongée, pour des spins nucléaires égaux à 1/2, sont:

$$\begin{aligned} \langle J'_{K'_-K'_+} I' F M_F | H | J_{K_-K_+} I F M_F \rangle &= (-1)^{J+J'+K'_-+I'+F} \{15[J(J+1)(2J'+1)]\}^{1/2} (2J+1) \\ &\times \begin{Bmatrix} F & I' & J' \\ 1 & J & I \end{Bmatrix} \times \begin{Bmatrix} J' & J & 2 \\ 1 & 1 & J \end{Bmatrix} \times \begin{Bmatrix} J' & 2 & J \\ -K'_- & 1 & K_- \end{Bmatrix} \times T_{ab} \end{aligned} \quad (I.88)$$

où $I' = 1$, $I = 0$, $F = J$ et K'_+ de même parité que K_+ . K'_- est supposé être $K_- + 1$. Une expression similaire est utilisée lorsque $K'_- = K_- - 1$.

Les éléments de matrice pour un rotateur asymétrique peuvent être calculés si la transformation qui diagonalise l'hamiltonien du rotateur asymétrique est connue, puis en appliquant cela à la matrice des interactions. Ainsi, si les trois constantes de rotation de la molécule, A, B, C et le paramètre d'interaction T_{ab} sont connus, il est possible de calculer les fonctions d'onde des états mélangés $I = 0$ avec $I = 1$.

CHAPITRE II

MODELE DE RELAXATION QUANTIQUE

II. MODELE DE RELAXATION QUANTIQUE

II.1. Introduction

Ce chapitre est consacré aux aspects théoriques généraux liés au rôle des spins nucléaires dans une molécule et aux interactions dont ils peuvent être la source. Dans un premier temps la molécule est considérée comme un système isolé. Pour que la conversion de spin soit possible nous montrerons qu'il y a un aspect dynamique, représenté par des collisions de ce système avec son environnement. A partir de cette idée nous présenterons le modèle qui a permis de comprendre le phénomène de conversion de spin. Le modèle a été nommé Modèle de Relaxation Quantique (MRQ), dont les termes expriment, de manière contractée, les principales étapes de la conversion.

L'étude des isomères de spin des molécules a presque 80 ans d'histoire. Nous avons montré dans le sous chapitre consacré aux propriétés de symétrie que les isomères de spin sont associés aux niveaux rotationnels de la molécule. Le phénomène de transformation d'un état caractérisé par un certain spin nucléaire dans un état avec un spin différent est nommé conversion de spin. Un des développements importants du domaine étudiant les isomères est la confirmation de l'existence de la conversion de spin, les exemples comme H_2 , H_2CO , H_2O étant décrits plus loin dans ce chapitre. Curl *et al.*^[Cur], en 1967, proposent un schéma important conduisant à l'équilibre de la statistique de spin nucléaire, pour les molécules non linéaires possédant des noyaux identiques. Dans cet article la conversion n'a pas été observée. Elle est considérée comme trop rapide. Cela est justifié par un modèle basé sur le mélange plus au moins important des fonctions d'onde, mélange induit par des interactions spin-rotation et dans certains cas par des interactions spin-spin. Les auteurs prennent l'exemple de CH_4 , molécule pour laquelle le mélange est très grand, générant un très rapide rééquilibre de la statistique de ses trois isomères de spin. Pour des toupies asymétriques telles que H_2O et H_2CO , citées également, la vitesse de retour à l'équilibre est sensible à l'écart énergétique. Comme ces interactions magnétiques sont faibles, il faut une quasi-dégénérescence accidentelle des niveaux pour que la conversion ait lieu. Ils en concluent que la plus grande partie de la conversion se fait via les niveaux quasi-dégénérés.

Curl *et al.* ont ainsi modélisé le phénomène de conversion en utilisant la variation temporelle de l'hamiltonien. Dans cet article, qui est le premier à décrire le mécanisme de la conversion de spin, on retrouve les bases du modèle de *relaxation quantique*. Cette dénomination, que Chapovsky a initiée en 1991, est justifiée pour indiquer le rôle nécessaire des collisions (*relaxation*), et celui du mélange d'états (*quantique*). Chapovsky reprend la théorie de Curl *et al.* en la développant à l'aide de la matrice densité. C'est cette présentation que nous détaillons maintenant.

II.2 Le principe du modèle

Décrivons d'abord le scénario de la conversion de spin nucléaire d'une molécule que nous supposons ortho. Celle-ci va subir des collisions et se déplacer dans l'échelle d'énergie des états accessibles. C'est le phénomène de la relaxation avec des règles de sélection sur l'état de départ et les possibles états d'arrivée. Ce même processus assure la redistribution de l'énergie et conduit par moyenne statistique temporelle à la distribution de Boltzmann.

Une hypothèse, vérifiée expérimentalement, est que la collision n'induit pas directement de changement du spin total de la molécule, c'est à dire de conversion de spin. La molécule se déplace donc uniquement entre les états ortho.

Supposons maintenant qu'il existe des paires de niveaux ortho-para quasi dégénérés, couplés par les interactions magnétiques intra moléculaires V . Les fonctions propres du système, solutions de l'équation de Schrödinger, ne sont plus rigoureusement ortho ou para. En d'autres termes, le spin total I ne commute plus avec l'hamiltonien.

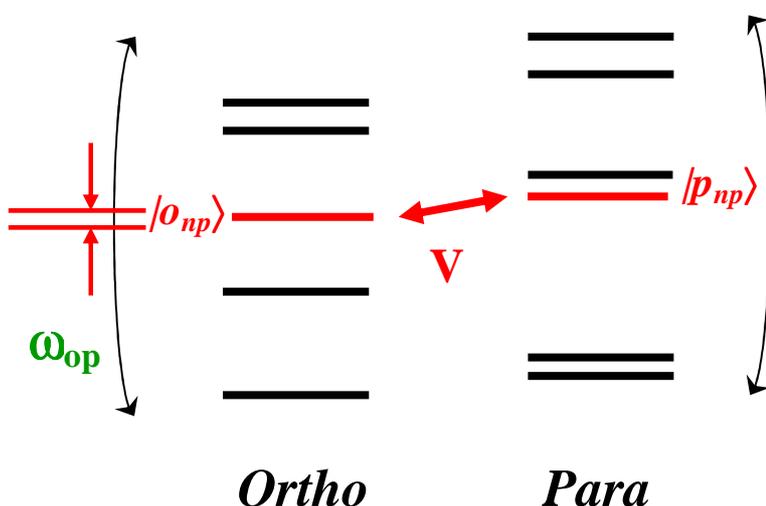


Figure II. 1. Schéma du modèle de relaxation quantique

Les fonctions propres sont des combinaisons de fonctions avec des valeurs du spin total différentes.

Un exemple est donné par:

$$\Psi_a = \cos \theta |\Psi_{\text{evr}}^o\rangle |o\rangle + \sin \theta |\Psi_{\text{evr}}^p\rangle |p\rangle \quad (\text{II.1})$$

$$\Psi_b = -\sin \theta |\Psi_{\text{evr}}^o\rangle |o\rangle + \cos \theta |\Psi_{\text{evr}}^p\rangle |p\rangle$$

où Ψ_{evr}^o , Ψ_{evr}^p sont des fonctions des coordonnées spatiales compatibles avec le caractère o (ortho), respectivement p (para) de la fonction d'onde de spin nucléaire. L'angle θ représente le couplage entre les niveaux ortho et para. Il est défini par:

$$\tan 2\theta = 2|V|/\omega_{\text{op}} \quad (\text{II.2})$$

avec $\hbar\omega_{op} = |E_p - E_o|$.

Ces fonctions peuvent être considérées comme les fonctions non perturbées par l'interaction V.

Les énergies propres s'obtiennent à partir de la matrice 2x2 suivante $\begin{pmatrix} E_o & V \\ V & E_p \end{pmatrix}$ qui

conduit à

$$E_a = E_m + \varepsilon$$

$$E_b = E_m - \varepsilon$$

où $E_m = \frac{1}{2}(E_o + E_p)$ et $\varepsilon = \frac{1}{2}\sqrt{(E_o - E_p)^2 + 4V^2}$, E_o et E_p sont les énergies des niveaux ortho et para non perturbés.

Dans notre hypothèse, au moment de la collision, la molécule arrive dans un état ortho, fonction propre du spin total I , mais qui n'est pas une fonction propre de l'hamiltonien. Pour connaître son évolution future, il faut écrire cette fonction comme combinaison des fonctions propres Ψ_a Ψ_b et les faire évoluer avec leur énergie propre E_a et E_b . La fonction propre s'écrit à l'instant initial $t = 0$:

$$|\Psi(t=0)\rangle = \cos\theta|\Psi_a\rangle - \sin\theta|\Psi_b\rangle \quad (\text{II.3})$$

et à l'instant t:

$$|\Psi(t)\rangle = \cos\theta|\Psi_a\rangle e^{iE_a t/\hbar} - \sin\theta|\Psi_b\rangle e^{iE_b t/\hbar} \quad (\text{II.4})$$

Cette fonction peut être écrite sous la forme:

$$|\Psi(t)\rangle = \left[(\cos\Omega t - i \cos 2\theta \sin \Omega t) |\Psi_{\text{evr}}^o\rangle |o\rangle - i \sin 2\theta \sin \Omega t |\Psi_{\text{evr}}^p\rangle |p\rangle \right] e^{-i \frac{E_a + E_b}{2\hbar} t} \quad (\text{II.5})$$

Pendant l'évolution libre du système, la fonction d'onde acquiert donc une partie du caractère para et revient périodiquement, à la fréquence de Rabi, Ω , à une fonction ortho pure. La fréquence d'oscillation Ω est définie par:

$$\Omega = \frac{E_b - E_a}{\hbar} = \frac{1}{2\hbar} \sqrt{(E_p - E_o)^2 + 4V^2} \quad (\text{II.6})$$

La collision suivante qui arrive après un instant t peut projeter la fonction d'onde $\Psi(t)$ dans le sous espace para. Cette collision brise donc la cohérence créée par l'interaction magnétique entre les sous espaces ortho et para.

La probabilité de se trouver dans l'état para est donc:

$$P_{12}(t) = \left| \langle \Psi_{\text{evr}} | \langle p | \Psi(t) \rangle \right|^2 = \sin^2 \theta \sin^2 \left(\frac{\Omega t}{2\hbar} \right) \quad (\text{II.7})$$

La probabilité de conversion peut s'écrire comme le produit de la fréquence de l'événement collisionnel que l'on a décrit précédemment par la valeur moyenne de la probabilité P_{12} d'avoir une conversion suite à cet événement.

Un formalisme plus adapté est celui de la matrice densité qui permet de décrire un système dont l'énergie peut varier à cause de l'interaction avec son environnement (collisions).

Pour caractériser les largeurs de raies dans le domaine centimétrique, nous introduisons l'effet de ces collisions dans notre modèle en suivant le raisonnement de Liu et Marcus^[Liu]. En effet, une analogie peut être faite avec l'élargissement collisionnel d'une transition moléculaire. La transition est liée à une cohérence créée par l'interaction dipolaire de la radiation entre l'état initial et l'état final. Les collisions brisent cette cohérence et conduisent à un élargissement spectral. Dans notre processus de conversion de spin nucléaire, la cohérence est créée par les interactions magnétiques intramoléculaires, les collisions agissent aussi en brisant cette cohérence^[Cac,2006]. Ainsi, on considère le système représenté par une seule molécule, notée 1. Cette molécule est perturbée par des interactions magnétiques intramoléculaires \mathbf{V} et par des collisions avec les $N-1$ autres molécules, que l'on nommera «perturbatrices», pour lesquelles on ne prend pas en compte les perturbations internes \mathbf{V} .

Le but de cette partie est de retrouver dans le formalisme de la matrice densité le rôle de certains paramètres: la pression par l'intermédiaire du nombre $N - 1$ de molécules autres que la molécule étudiée, la matrice S décrivant la relaxation collisionnelle, le rôle des cohérences et enfin les différentes approximations conduisant à la formulation du taux de conversion γ .

Le système des N molécules décrit par la matrice densité $\rho^{(N)}$ satisfait l'équation de Liouville:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho^{(N)} = [\mathbf{H}^{(N)} + \mathbf{V}, \rho^{(N)}] \quad (\text{II.8})$$

L'hamiltonien $H^{(N)}$ a pour expression:

$$\mathbf{H}^{(N)} = H_1 + \sum_{i=2}^{i=N} [\mathbf{H}^w(i) + \mathbf{W}_{1i}] \quad (\text{II.9})$$

H_1 représente l'hamiltonien non perturbé de la molécule 1, $H^w(i)$ est l'hamiltonien d'un perturbateur i . \mathbf{W}_{1i} décrit l'interaction entre la molécule 1 et ce perturbateur. Cette interaction respecte la symétrie ortho/para, comme nous l'avons présenté dans le sous chapitre consacré aux propriétés de symétrie : une collision de la molécule avec un perturbateur change le niveau rotationnel sans modifier son état de spin.

Les matrices densité réduites, $\rho^{(1)}$ pour la molécule 1, et $\rho^{(2)}$ pour la molécule interagissant avec un perturbateur, sont définies par:

$$\rho^{(1)} = \text{Tr}^{(2,\dots,n)} \rho^{(N)} \quad (\text{II.10})$$

$$\rho^{(2)}(1,i) = \text{Tr}^{(2,\dots,i-1,i+1,\dots,n)} \rho^{(N)} \quad (\text{II.11})$$

Si on considère que W_{1i} a la même forme quel que soit le perturbateur, l'évolution du système peut être déduite à partir des équations (II.8) et (II.9):

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho^{(1)} = [H_1 + V, \rho^{(1)}] + (N-1) \text{Tr}^{(2)} [W_{12}, \rho^{(2)}(1,2)] \quad (\text{II.12})$$

$$H^N = H_1 + (N-1) [H^w(2) + W_{12}] \quad (\text{II.13})$$

Pour pouvoir calculer $\rho^{(2)}(1,2)$ dans l'équation (II.12), décrivant les collisions, quelques approximations doivent être faites.

La première, l'approximation d'impact suppose que:

(a) les perturbateurs sont indépendants de point de vue statistique et seules les collisions binaires entre un perturbateur et la molécule active sont prépondérantes (pas d'interaction à 3 corps);

(b) la durée d'une collision est courte par comparaison avec le temps entre deux collisions.

Ainsi, en dehors de la région d'interaction, la matrice densité des paires 1 et 2 peut être écrite comme le produit de la matrice densité de la molécule active $\rho^{(1)}$ et une matrice densité du perturbateur (approximation du couplage faible).

Une autre approximation est de ne considérer que des interactions à courtes distances : W_{12} disparaît quand les deux molécules sont loin l'une de l'autre. Par conséquent on doit seulement considérer le calcul de $\rho^{(2)}(1,2)$ pendant une collision. Avec ces approximations, l'équation à résoudre est:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho^{(2)}(1,2) = [H_1 + H^w(2) + V, \rho^{(2)}(1,2)] + [W_{12}, \rho^{(2)}(1,2)] \quad (\text{II.14})$$

Supposant l'équilibre pour les états translationnels de la molécule active et ceux du perturbateur, la trace de la matrice densité de l'équation (II.12) peut être considérée comme la trace sur tous les états internes du perturbateur et sur le déplacement translationnel relatif de la molécule active et du perturbateur (v_{12} – la vitesse relative de 1 et 2).

Cette équation ressemble à l'équation de Schrödinger dans le cas de la diffusion. L'hamiltonien $K = H + H^w(2) + V$ et la théorie de la diffusion peuvent être utilisés pour trouver une solution pour $\rho^{(2)}(1,2)$. Cela conduit à la description de l'effet des collisions à l'aide d'une matrice de relaxation Λ , telle que:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho^{(1)} = [H + V, \rho^{(1)}] - \Lambda \cdot \rho^{(1)} \quad (\text{II.15})$$

L'élément de matrice $\Lambda \cdot \rho^{(1)}$ peut être évalué parmi les états propres de l'hamiltonien H . Bien que l'interaction V soit présente pendant la collision, puisque apparaissant dans l'hamiltonien K , sa présence n'influence pas la dynamique de la collision. L'élément de matrice entre un état final et un état initial s'écrit habituellement de la façon suivante:

$$\langle f | \Lambda \cdot \rho^{(t)} | i' \rangle = \sum_{\tilde{f}\tilde{i}} \Lambda_{\tilde{f}\tilde{i}} \rho_{\tilde{f}\tilde{i}}^{(t)} \quad (\text{II.16})$$

i', f' peut être l'état interne ou les états externes de la molécule.

Dans la représentation de l'interaction, l'équation (II.15) devient:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho} = [\tilde{V}, \tilde{\rho}] - i\hbar \tilde{\Lambda} \cdot \rho \quad (\text{II.17})$$

avec:

$$\begin{aligned} \tilde{\Lambda} \cdot \rho &= e^{iH_0 t} \Lambda \cdot \rho e^{-iH_0 t} \\ \tilde{\rho} &= e^{iH_0 t/\hbar} \rho e^{-iH_0 t/\hbar} \\ \tilde{\rho}(t) &= e^{iH_0 t/\hbar} \rho(t) e^{-iH_0 t/\hbar} \end{aligned} \quad (\text{II.18})$$

où ρ suit la lente relaxation du système : $\frac{\partial \rho}{\partial t} \ll \Lambda \rho$. Le changement de ρ durant la période Λ^{-1} est faible.

L'évolution de chaque population ρ_{oo} est alors donnée par:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{oo} &= \frac{i}{\hbar} \sum_p (\tilde{\rho}_{op} \tilde{V}_{po} - \tilde{V}_{op} \tilde{\rho}_{po}) - \sum_{o'p'} \Lambda_{oo'o'p'} \tilde{\rho}_{o'p'} e^{-i\omega_{o'p'} t} \\ \tilde{V}_{op} &= \tilde{V}_{op}(t) = V_{op} \exp^{i\omega_{op} t} \end{aligned} \quad (\text{II.19})$$

La population ortho totale $\rho_0 = \sum_{o \in \text{ortho}} \rho_{oo}$ suit l'évolution:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_0 = \sum_{o \in \text{ortho}} \frac{i}{\hbar} \sum_p (\tilde{\rho}_{op} \tilde{V}_{po} - \tilde{V}_{op} \tilde{\rho}_{po}) - \sum_{o \in \text{ortho}} \sum_{o'p'} \Lambda_{oo'o'p'} \tilde{\rho}_{o'p'} e^{-i\omega_{o'p'} t} \quad (\text{II.20})$$

Dans le premier terme de la partie droite de l'équation (II.20), les éléments pour lesquels p est un niveau para en interaction avec un niveau ortho s'annulent, parce que suite à l'interaction avec un niveau ortho, le premier est perturbé et emprunte le caractère du perturbateur. Seule la partie de la somme où p est un niveau para pur est à considérer. Cela est en concordance avec le fait qu'un changement de la population ortho peut arriver seulement par les termes d'interaction \tilde{V}_{op} qui couplent les niveaux ortho et para. Pour le deuxième terme de la partie droite de l'équation II.20, o' et p' appartiennent nécessairement aux sous espaces ortho et para respectivement, comme une conséquence de l'hypothèse selon laquelle les collisions ne peuvent pas changer le caractère. Ce terme est nul par conservation de la population ortho totale, en ignorant l'interaction V ($\tilde{V}_{oo} = 0$). En utilisant ce fait et la condition que l'opérateur densité doit être hermitien ($\rho^+ = \rho$), l'équation (II.20) devient:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_o = \sum_{\substack{o \in \text{ortho.} \\ p \in \text{para}}} \frac{2}{\hbar} \text{Re}(i \tilde{\rho}_{op} \tilde{V}_{po}) \quad (\text{II.21})$$

Il est nécessaire de connaître la cohérence entre les niveaux ortho et para, ρ_{op} . Son évolution est donnée par:

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}_{op} = \frac{i}{\hbar} \sum_{o'} (\tilde{\rho}_{oo'} \tilde{V}_{o'p} - \tilde{V}_{oo'} \tilde{\rho}_{o'p}) - \sum_{o'} \Lambda_{opo'} \tilde{\rho}_{o'p} e^{i(\omega_{op} - \omega_{o'p'})t} \quad (\text{II.22})$$

où ω_{op} représente la différence d'énergie entre les deux niveaux o et p .

Une approximation au premier ordre est faite pour le premier terme de la partie droite de l'équation (II.22), où seuls les termes correspondant à la population sont gardés, soit les éléments à l'ordre zéro: les éléments diagonaux ρ_{oo} . Ainsi $\rho_{o'p} = \rho_{op} \delta_{o'p}$ et $\rho_{oo'} = \rho_{oo} \delta_{oo'}$. La somme sur o' disparaît.

Une deuxième approximation consiste à ne garder dans la matrice de relaxation Λ que le terme avec $(o,p)=(o',p')$, c'est à dire on néglige les couplages possibles entre les cohérences. En effet, si les différences d'énergie ω_{op} et $\omega_{o'p'}$ sont assez grandes en comparaison avec la variation à l'échelle du temps de ρ , la moyenne temporelle du facteur $e^{i(\omega_{op} - \omega_{o'p'})t}$ annule le deuxième terme de la partie droite de l'équation (II.22). Alors les seuls termes à conserver sont ceux pour lesquels il y a l'égalité de ω_{op} et $\omega_{o'p'}$. Ces termes sont responsables du phénomène bien connu de mélange de raies (line-mixing). Le couplage entre les cohérences (les termes $\Lambda_{opo'p'}$) doit néanmoins être considéré parfois, en particulier en présence d'un champ électrique, cohérences créées entre les sous paires Stark (\mathbf{M}, \mathbf{M}') des paires ($\mathbf{J}, \mathbf{K}/\mathbf{J}', \mathbf{K}'$) par exemple.

Cette deuxième approximation a été implicitement utilisée par Chapovsky pour déduire l'expression du taux de conversion de spin. L'équation (II.22) devient:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}_{op} &= \frac{i}{\hbar} \tilde{V}_{op} (\rho_{oo} - \rho_{pp}) - \Gamma_{op} \tilde{\rho}_{op} \\ \omega_{op} &\equiv \omega_{o'p'} \end{aligned} \quad (\text{II.23})$$

avec $\Gamma_{op} = \Lambda_{opo}$

L'utilisation de la représentation d'interaction permet de considérer la variation lente de $\tilde{\rho}$ pour le système perturbé par une collision, ce qui ne fait plus intervenir l'évolution libre exponentielle non perturbée. Γ_{op} est alors le taux de décroissance de la partie non- oscillante de la cohérence ρ_{op} . Pour le premier ordre de la perturbation, l'évolution des populations est lente comparée à l'oscillation de \tilde{V}_{op} qui varie avec le temps: $\tilde{V}_{op} = V_{op} \exp^{i\omega_{op}t}$. La solution de l'équation (II.23) est alors:

$$\tilde{\rho}_{op} = \frac{1}{i\hbar} \frac{\tilde{V}_{op} (\rho_{pp} - \rho_{oo})}{\Gamma_{op} + i\omega_{op}} \quad (\text{II.24})$$

Si l'environnement est en équilibre, les populations ρ_{oo} et ρ_{pp} sont données par les facteurs de Boltzmann:

$$\begin{aligned}\rho_{oo} &= \rho_o W_o \\ \rho_{pp} &= \rho_p W_p\end{aligned}\quad (\text{II.25})$$

où W_o (W_p respectivement) est le facteur de Boltzmann relatif à la fonction de partition ortho (para respectivement).

De manière générale, le facteur de Boltzmann a pour expression:

$$W(J, K) = \frac{1}{Z} \exp\left[\frac{-E_{\text{rot}}(J, K)}{kT}\right] \quad (\text{II.26})$$

où Z , la fonction de partition, satisfait la condition $\sum_{\alpha} W_{\alpha} \equiv 1$. Pour une molécule de type XYQ la fonction de partition s'écrit:

$$Z = \sum_{J, K} 2(2J+1)(2I_x+1)(2I_y+1)(2I_Q+1) \exp\left[\frac{-E_{\text{rot}}(J, K)}{kT}\right] \quad (\text{II.27})$$

Pour calculer W_o et W_p on doit faire la somme soit sur les seuls états ortho, soit sur les seuls états para, respectivement.

En fonction de la température, une partie des molécules va se trouver dans un état vibrationnel excité. Par conséquent, dans l'expression du taux de conversion il faut multiplier le facteur de Boltzmann par Z_{vib}^{-1} , inverse de la fonction de partition vibrationnelle d'expression:

$$Z_{\text{vib}} = \sum_v \left(1 - e^{-E_{\text{vib}}(v)/kT}\right) \quad (\text{II.28})$$

La différence de population peut être écrite en supposant une distribution de Boltzmann:

$$\rho_{pp} - \rho_{oo} = W_o \rho_o - W_p \rho_p \quad (\text{II.29})$$

La conservation du nombre total de molécules $\rho_o + \rho_p = N$ conduit à:

$$\rho_{pp} - \rho_{oo} = (W_o + W_p) \rho_o - W_p N \quad (\text{II.30})$$

Si ρ_o est la somme d'une partie en équilibre $\bar{\rho}_o$, et d'une partie «variable» $\delta\rho_o(t)$

$$\rho_o = \bar{\rho} + \delta\rho_o(t)$$

on peut calculer cet «enrichissement», $\delta\rho_o(t)$, à l'aide des équations (II.29) et (II.30).

$$\begin{aligned}
(\rho_{pp} - \rho_{oo}) &= \rho_p W_p - \rho_o W_o = (N - \rho_o)W_p - \rho_o W_o \\
&= NW_p - \rho_o (W_p + W_o)
\end{aligned} \tag{II.31}$$

$$= NW_p - \bar{\rho}_o (W_p + W_o) - \delta\rho_o(t)(W_p + W_o)$$

$$\frac{\partial\rho_o}{\partial t} = \sum_{o,p} \frac{2\Gamma_{op}|V_{op}|^2}{\Gamma_{op}^2 + \omega_{op}^2} [NW_p - \bar{\rho}_o (W_p + W_o)] - \left\{ \sum_{o,p} \frac{2\Gamma_{op}|V_{op}|^2}{\Gamma_{op}^2 + \omega_{op}^2} [W_p + W_o] \right\} \delta\rho_o(t) \tag{II.32}$$

Par ailleurs on peut écrire l'évolution de l'enrichissement $\delta\rho_o(t)$:

$$\delta\rho_o(t) = \delta\rho_o(t=0)e^{-\gamma t} \tag{II.33}$$

Comme $\frac{\partial\rho_o}{\partial t} = \frac{\partial\bar{\rho}_o}{\partial t} + \frac{\partial\delta\rho_o}{\partial t} = \frac{\partial\bar{\rho}_o}{\partial t} - \gamma\delta\rho_o(t)$

par identification, quand un déséquilibre dans la statistique de spin est obtenu, le taux exponentiel de retour à l'équilibre par la conversion de spin, γ , est donné par:

$$\boxed{\gamma = \sum_{\alpha \in \text{ortho}} \sum_{p \in \text{para}} \frac{2\Gamma_{op}|V_{op}|^2}{\Gamma_{op}^2 + \omega_{op}^2} (W_o + W_p)} \tag{II.34}$$

II.3 Validation du modèle

Le taux de conversion fait intervenir les paramètres Γ , W et ω , qui sont fonctions de la pression du gaz, de la température et d'un éventuel champ électrique (niveaux Stark) respectivement. En faisant varier ces paramètres dans les expériences de conversion, on peut déduire quantitativement des grandeurs intrinsèques à la molécule comme V .

II.3.1 Influence de la pression: Γ

L'influence de la pression est exprimée via le taux de décohérence qui lui est proportionnel. Le dénominateur de l'expression du taux de conversion, fait apparaître la somme $\Gamma_{op}^2 + \omega_{op}^2$. Pour CH_3F à une pression de 1 Torr le taux de décohérence vaut $\Gamma/2\pi \cong 30$ MHz, valeur beaucoup plus petite que ω_{op} qui est de l'ordre de quelques centaines de MHz : par exemple pour $^{13}\text{CH}_3\text{F}$, 130 MHz pour la première paire et 352 MHz pour la deuxième paire. Dans le régime de pression où $\Gamma \ll \omega_{op}$, on peut négliger le terme Γ_{op}^2 devant ω_{op}^2 . Ainsi le taux de conversion devient proportionnel à Γ , donc proportionnel à la pression.

Dans un régime haute pression, où $\Gamma \gg \omega_{op}$, on peut à l'inverse négliger ω_{op}^2 devant Γ^2 . Dans ce cas le taux de conversion est inversement proportionnel à la pression. Par conséquent, à haute pression, on a un régime dans lequel le taux de conversion diminue avec l'augmentation du nombre de collisions. Les collisions sont très rapides et empêchent la molécule de changer son spin. Ce comportement est en fait une inhibition de la conversion due aux collisions. Ce phénomène est appelé dans la littérature «Effet Zeno Quantique»^[Mis].

Des expériences sur $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ en phase gazeuse ont été menées dans le laboratoire de Leiden. La conversion a été étudiée pour des pressions inférieures à 2 Torr. Cette limite est imposée par plusieurs raisons liées à la technique d'enrichissement par dérive induite par laser, qui est présentée au chapitre suivant.

La dépendance du taux de conversion en fonction de la pression est linéaire dans le domaine de pressions 0,2 Torr – 2 Torr. Les auteurs parlent aussi de la contribution de la surface pour la conversion comme étant l'origine à l'abscisse de l'ajustement linéaire du taux de conversion fonction de la pression, qui est une quantité petite en comparaison de la partie volumique ($\gamma/p = 12,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$). L'expérience dans laquelle $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ est mélangé avec O_2 est parmi les plus intéressantes^[Nag] (Figure II.2). Les raisons du choix de O_2 sont : cette molécule présente un grand moment magnétique dipolaire dans l'état fondamental $^3\Sigma$ et, auparavant, des expériences sur H_2 en phase gaz ont montré que la conversion est accélérée par O_2 , fait expliqué par l'existence d'interactions magnétiques intermoléculaires entre H_2 et O_2 ^[Wig]. Dans le cas de $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ le comportement de la conversion est complètement différent, en se manifestant dans une diminution significative (un facteur 4) du taux de conversion quand des molécules de $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ sont remplacées par des molécules de O_2 . Des résultats similaires ont été obtenus pour des collisions de $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ avec des molécules de N_2 et de CH_3Cl (Figure II.3). Cela montre que les champs magnétiques produits par les molécules avec lesquelles les molécules de $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ interagissent n'influencent pas la vitesse de la conversion de spin.

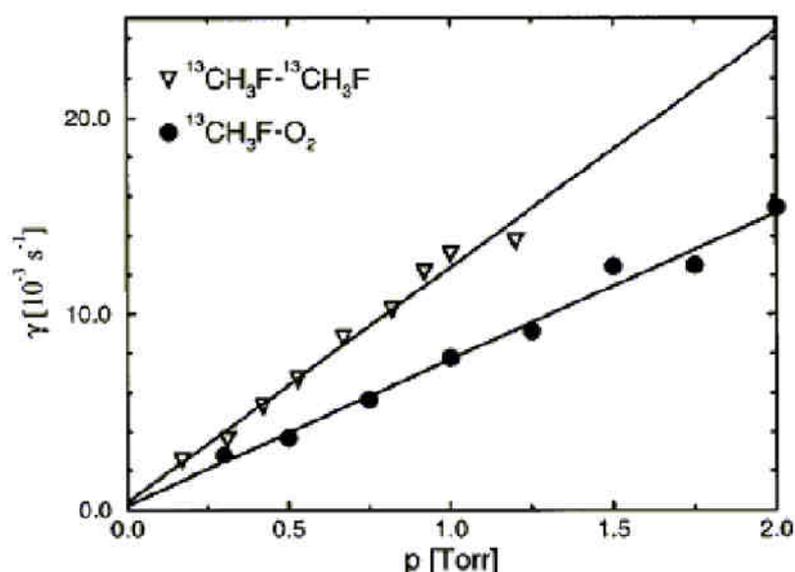


Figure II. 2. Mesures de conversion de $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ en fonction de la pression totale ^[Nag,1995] pour $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ pur et en présence de O_2 (50:50)

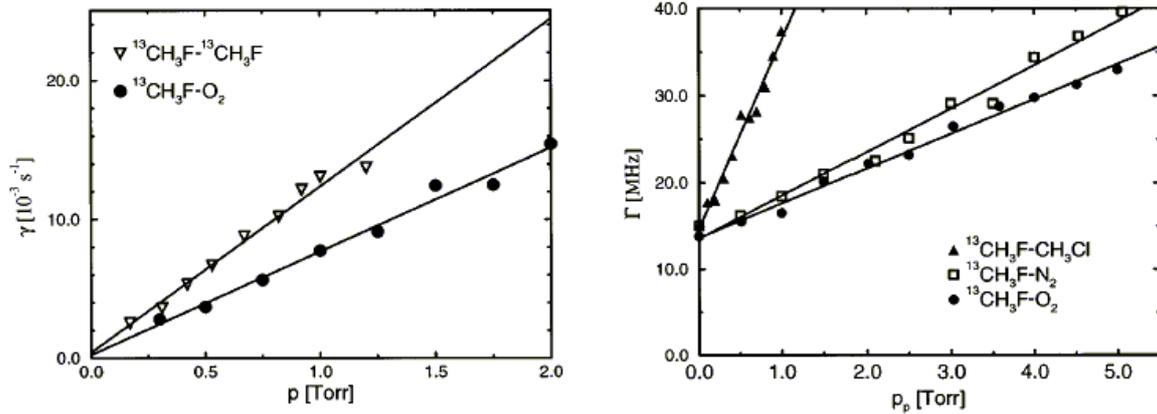


Figure II. 3. Comparaison du taux de conversion avec l'élargissement collisionnel ^[Nag,1995]

À gauche sont présentés les résultats des mesures du taux de conversion de $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ en fonction de la pression totale pour $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ pur et en présence de O_2 (50:50). A droite est présenté le comportement du taux d'élargissement collisionnel Γ en fonction de la pression p_p du perturbateur.

Dans le régime haute pression des mesures sur H_2CO ont été publiées par Schramm *et al.*^[Bec]. H_2CO polymérisant à haute pression, ils ont utilisé un mélange de H_2CO avec un autre gaz (H_2 et SF_6) pour augmenter la pression et par conséquent le nombre de collisions. Les résultats montrent la concordance avec le modèle théorique, présenté plus haut.

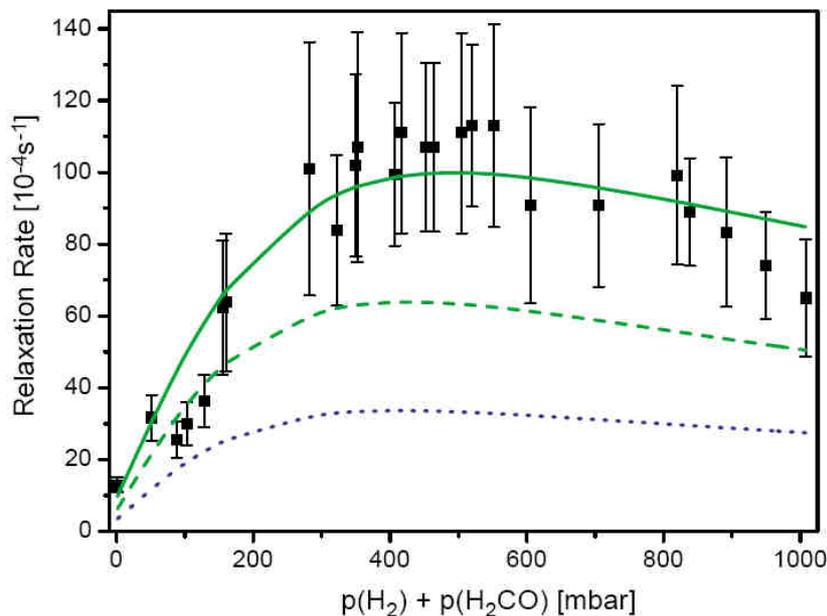


Figure II. 4. Taux de conversion en fonction de la pression pour H_2CO en présence de H_2 ^[Bec]
 Courbe en trait plein: calcul avec les paramètres de Curl *et al.* ^[Cur]
 Courbe en pointillée: calcul avec les paramètres de Chapovsky ^[Cha, 2001]

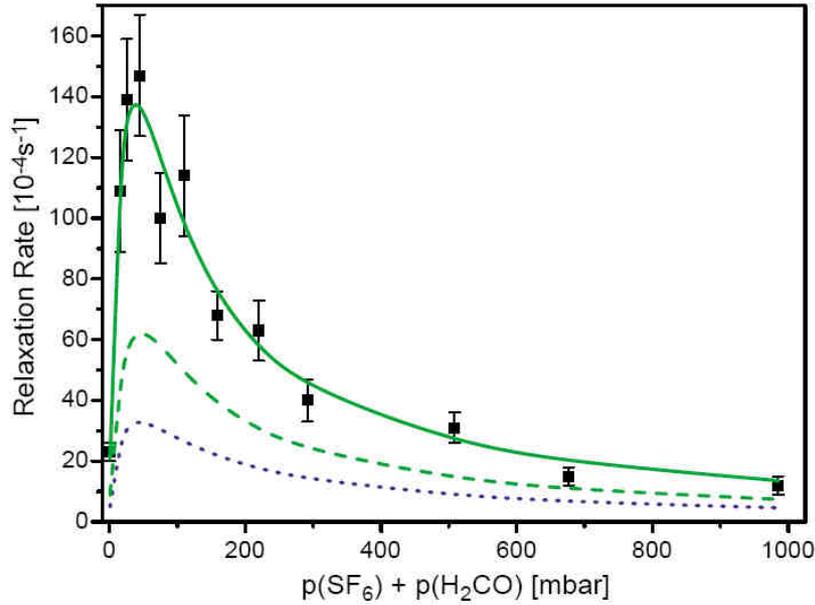


Figure II. 5. Taux de conversion en fonction de la pression pour H_2CO en présence de SF_6 ^[Bec]
 Courbe en trait plein: calcul avec les paramètres de Curl *et al.* ^[Cur]
 Courbe en pointillée: calcul avec les paramètres de Chapovsky ^[Cha, 2001]

Dans les deux cas le taux de conversion a le même comportement que celui prédit par la théorie: à basse pression il présente une dépendance linéaire, atteint un maximum de quelques dizaines de mbar en présence de SF_6 et de quelques centaines de mbar en présence de H_2 , et puis décroît à haute pression.

En même temps les expériences de la conversion en fonction de la pression réalisées à Leiden révèlent une influence assez grande et inattendue des surfaces (supposées nonmagnétiques). Ils ont observé que, dans la situation où le gaz est en contact avec une petite surface de connexion (1 cm^2 entre la cellule test et le volume en équilibre) en cuivre, l'extrapolation des dépendances linéaires de la conversion en fonction de la pression donne une valeur comparable au taux de conversion en volume: $4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour une pression de 0,5 Torr. Quand la surface des cellules en acier est couverte de paraffine le taux de conversion augmente à une valeur de l'ordre $\approx 9 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ pour une pression de 0,5 Torr ^[Nag, 1998]. Ces résultats montrent la nécessité d'étudier plus en détail les différents phénomènes au niveau de la surface, qui contribuent à la conversion de spin. Cela constitue une partie importante du travail reporté dans cette thèse.

II.3.2 Influence de la température: W

L'expression du taux de conversion est:

$$\gamma = \sum_{o \in \text{ortho}} \sum_{p \in \text{para}} \frac{2\Gamma_{op} |V_{op}|^2}{\Gamma_{op}^2 + \omega_{op}^2} (W_o + W_p) \quad (\text{II.35})$$

Elle montre que la contribution des paires dépend du niveau d'occupation (peuplement) des niveaux ortho et para, donc du facteur de Boltzmann. Comme nous l'avons défini plus tôt, de manière générale le facteur de Boltzmann s'écrit:

$$W_B(J, K) = \frac{1}{Z} \exp\left[\frac{-E_{\text{rot}}(J, K)}{kT}\right] \quad (\text{II.36})$$

où Z , la fonction de partition, satisfait la condition $\sum_{\alpha} W_B(\alpha) \equiv 1$.

On doit faire la somme soit uniquement sur les états ortho, soit uniquement sur les états para. Le facteur physique sur lequel il est possible d'intervenir dans ce cas est la température. En fonction de la température, une partie des molécules va se trouver dans des états rotationnels plus excités.

Il y a peu de niveaux qui peuvent être mélangés d'une manière efficace par interactions magnétiques. Pour $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ il existe quatre paires de niveaux, alors que dans le cas de $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ il n'y en a que deux qui sont significatives dans le processus de conversion dans cette gamme de température.

Les niveaux fortement mélangés sont situés à des énergies assez différentes pour les deux isomères de CH_3F comme le montre la Figure II.6. Pour $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ la paire de niveaux la plus importante se trouve à $E/hc \approx 2313 \text{ cm}^{-1}$, soit 10 fois plus grande que l'énergie thermique à la température ambiante, tandis que pour $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ la paire des niveaux les plus fortement mélangés $E/hc \approx 114 \text{ cm}^{-1}$ est située à une valeur d'énergie proche de l'énergie thermique ($kT = 205 \text{ cm}^{-1}$ à la température ambiante).

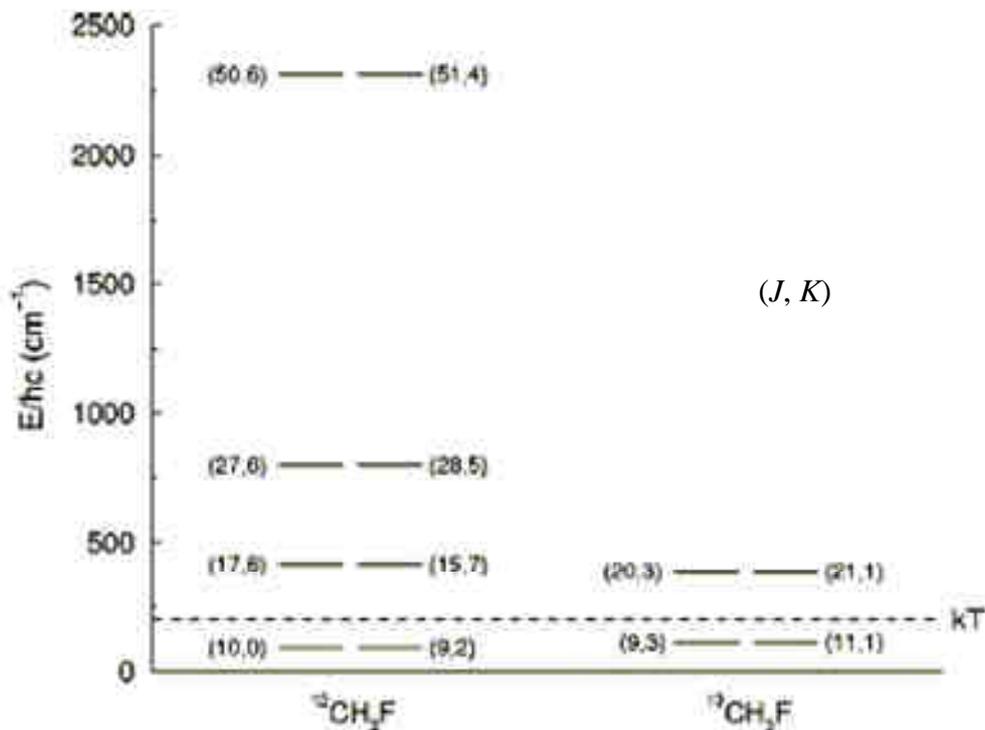


Figure II. 6. Comparaison des diagrammes d'énergie pour $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ et $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ ^[Nag,1995]
(Niveaux les plus mélangés dans les deux cas)

Dans le laboratoire de Leiden des études expérimentales de conversion sur $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ et $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ en phase gazeuse ont été réalisées pour des températures de 300 à 750 K. Les résultats de la dépendance en température sont en accord avec le modèle théorique de relaxation

quantique. L'investigation à des températures plus élevées que la température ambiante peut apporter des informations supplémentaires sur le rôle des états excités dans le phénomène de conversion de spin et peut permettre d'évaluer si il y a d'autres mécanismes qui peuvent contribuer aux interactions intramoléculaires.

Le taux de conversion en fonction de la température pour $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ diminue dans un premier temps avec l'augmentation de la température et puis augmente avec l'augmentation de la température. Dans le cas de $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ le taux de conversion augmente avec plus d'un ordre de grandeur quand la température augmente de 300 K jusqu'à 750 K.

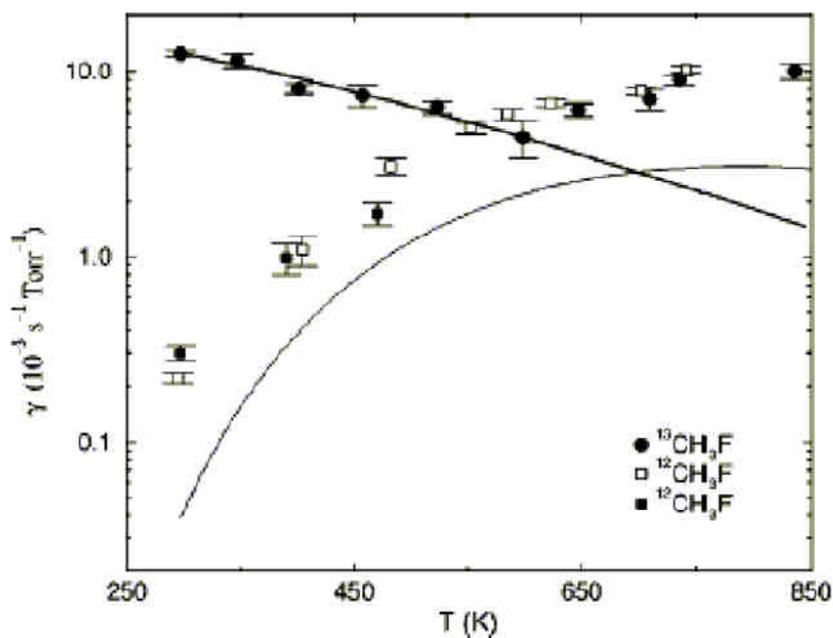


Figure II. 7 Mesures du taux de conversion en fonction de la température (échelle logarithmique) pour $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ (carrés pleins et creux) et $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ (cercles) [Nag,1995]

Les courbes en trait fin pour $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ et en trait gras pour $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ représentent les taux de conversion calculés dans le cadre du modèle de relaxation quantique. Dans les calculs les mêmes valeurs de Γ dépendantes de température ont été utilisées pour les deux isotopes de CH_3F .

La première conclusion est qu'il y a une grande différence entre les isotopes $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ et $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ pour la conversion de spin nucléaire à la température ambiante. Les mesures montrent qu'aux hautes températures la différence entre les taux de conversion pour les deux isotopes diminue progressivement et devient très faible à partir de 600 K.

Ainsi à température ambiante on observe une relaxation plus rapide pour $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ que pour $^{12}\text{CH}_3\text{F}$. Quand la température augmente, les populations des niveaux «utiles» de $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ à la conversion diminuent. A l'inverse, pour $^{12}\text{CH}_3\text{F}$, les populations des niveaux supérieurs qui participent beaucoup plus à la conversion augmentent.

La décroissance du taux de conversion avec la température dans le cas de $^{13}\text{CH}_3\text{F}$, dans le domaine des températures 300 – 600 K, s'explique par l'occupation des niveaux fortement mélangés qui décroît aux températures élevées. Les mesures du taux de conversion à des températures plus grandes que 600 K pour $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ indiquent qu'il existe un autre processus

qui contribue à la conversion de spin, la vibration. Les auteurs suggèrent que ce processus est dû aux niveaux vibrationnels excités. En effet, comme nous l'avons précisé plus haut, en fonction de la température, une partie des molécules va se trouver dans un état vibrationnel excité. Dans l'expression du taux de conversion (équation II.34) on doit multiplier le terme de droite par Z_{vib}^{-1} , où $Z_{\text{vib}} = \sum_{\nu} \left(1 - e^{-E_{\text{vib}}(\nu)/kT}\right)$ ($\nu_3 \approx 1048 \text{ cm}^{-1}$).

Plus tard il a été montré à Lille qu'il faut prendre en compte aussi la contribution de l'interaction spin-rotation, dictée par les règles de sélection que nous avons discutées dans le chapitre précédent. Cela explique le décalage entre les résultats expérimentaux et les courbes théoriques dans la Figure II.7.

Le calcul du taux de conversion d'après le modèle de relaxation quantique a montré un bon accord qualitatif avec les résultats expérimentaux pour CH_3F . Comme les niveaux concernés par la conversion de spin se situent à des énergies très différentes, un changement de température influence différemment la population de ces niveaux. Par conséquent les évolutions du taux de conversion en fonction de la température pour $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ et $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ sont en sens inverse.

II.3.3 Influence du champ électrique: ω

En l'absence de champ électrique, le taux de conversion est dominé par le nombre de paires ortho-para quasi-dégénérées. Puisque les valeurs de l'écart d'énergie pour les paires considérées ont été déterminées grâce à la spectroscopie, le taux de conversion dépend uniquement de la valeur des paramètres d'interaction magnétique V_{op} (spin-spin et spin-rotation) et Γ_{op} . Un champ électrique F modifie l'énergie des sous-niveaux Stark. Une description théorique de ces croisements de niveaux pour une molécule symétrique est présentée ci-dessous.

$$E(J, K, M) = -F\mu \frac{MK}{J(J+1)} \quad (\text{II.37})$$

μ le moment dipolaire électrique de la molécule,

M et K la projection du moment angulaire respectivement sur la direction du champ électrique et sur l'axe de symétrie de la molécule.

La différence d'énergie entre les sous-niveaux M des deux états $|J_o, K_o, M_o\rangle$ et $|J_p, K_p, M_p\rangle$ s'écrit donc:

$$\hbar\omega_{M_o, pM_p} = \hbar\omega_{\text{op}} - F\mu \left(\frac{M_o K_o}{J_o(J_o+1)} - \frac{M_p K_p}{J_p(J_p+1)} \right) \quad (\text{II.38})$$

où $\hbar\omega_{\text{op}}$ est la différence d'énergie entre les états $|J_o, K_o\rangle$ et $|J_p, K_p\rangle$ en absence de champ électrique.

Dans ce cas il faut prendre en compte, au lieu d'une seule paire de niveaux ortho-para, toutes les paires de sous niveaux Stark, avec les dégénérescences correspondantes possibles.

L'effet d'un champ électrique est de lever la dégénérescence des $(2J + 1)$ niveaux d'énergie de rotation et de créer des croisements de sous-niveaux Stark de chaque paire. Le taux de conversion de spin devient en présence de champ électrique:

$$\gamma = \sum_{o, M_o, p, M_p} \frac{2\Gamma_{op} |V_{oM_o, pM_p}|^2}{\Gamma_{op}^2 + \omega_{oM_o, pM_p}^2} (W_o + W_p) \quad (\text{II.39})$$

où $(o, M_o; p, M_p)$ désignent les différentes paires de sous-niveaux Stark. Pour certaines valeurs de champ correspondant à des croisements de niveaux, ω_{oM_o, pM_p} s'annule. Le taux de conversion de spin est alors augmenté et passe par un maximum pour chacune de ces valeurs.

La dépendance de la conversion avec le champ électrique, sur $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ et $^{12}\text{CH}_3\text{F}$, a été initiée à Leiden et fortement développée dans le laboratoire de Lille. Cela a donné des résultats importants que nous allons présenter.

Expérimentalement, lors de l'application d'un champ électrique, une accélération de la conversion est observée en comparaison avec le cas de la conversion sans champ.

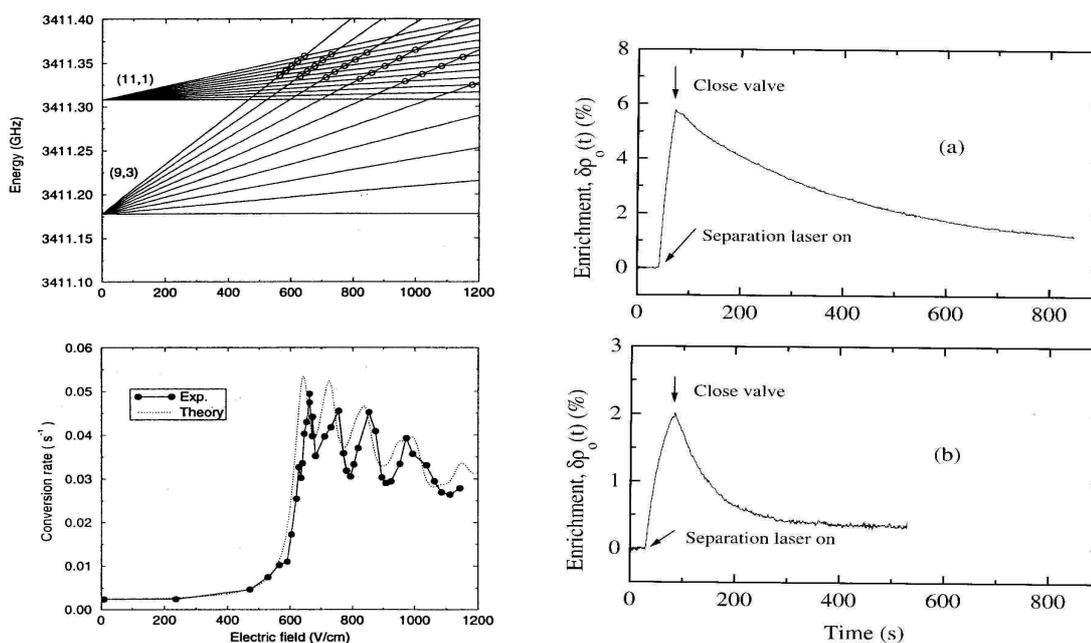


Figure II. 8. Mesures du taux de conversion en champ électrique de $^{13}\text{CH}_3\text{F}$

La figure II.8 montre sur la partie gauche les résultats obtenus à Leiden pour des valeurs de champ électrique allant de 0 à 1200 V/cm. La partie haute montre l'évolution du multiplet Stark de la paire (11,1) para – (9,3) ortho de $^{13}\text{CH}_3\text{F}$. La partie basse le relevé des taux de conversion qui est en bon accord avec l'idée des croisements des niveaux Stark. La partie droite montre un exemple de l'effet du champ électrique sur le signal de retour à l'équilibre de l'échantillon enrichi : l'accélération de la conversion est clairement visible en présence de champ électrique.

A Lille nous avons repris l'idée de Leiden avec beaucoup plus de résolution. Celle-ci a permis de confronter les données expérimentales à un calcul théorique utilisant le modèle de relaxation quantique. La courbe obtenue est représentée sur la Figure II.9. Elle montre l'allure d'une composante Lorentzienne autour de chaque croisement de sous-niveaux Stark. Les deux paires de niveaux sont prises en compte. L'allure générale est celle d'un spectre avec comme abscisse le champ électrique. Par analogie on désigne cette représentation sous le terme «spectre de conversion».

Les caractéristiques de ce spectre de conversion sont multiples: la position des maximums est bien sûr reliée à la bonne connaissance de la spectroscopie de la molécule et à la valeur du moment dipolaire. La hauteur de chaque pic dépend de la valeur des interactions magnétiques spin-spin et spin-rotation. Nous avons fait figurer un diagramme représentant le carré de l'interaction. La largeur de ces pics est reliée à la pression, elle augmente avec celle-ci. Cet aspect a fait l'objet d'une étude spécifique (Figure II.11).

Afin de donner quelques exemples détaillés de cette étude, il est important de noter que le bon accord modèle - expérience permet d'associer à chaque paramètre du spectre expérimental position, hauteur, largeurs des pics, la valeur issue du modèle : énergie, valeur de l'interaction, taux de relaxation.

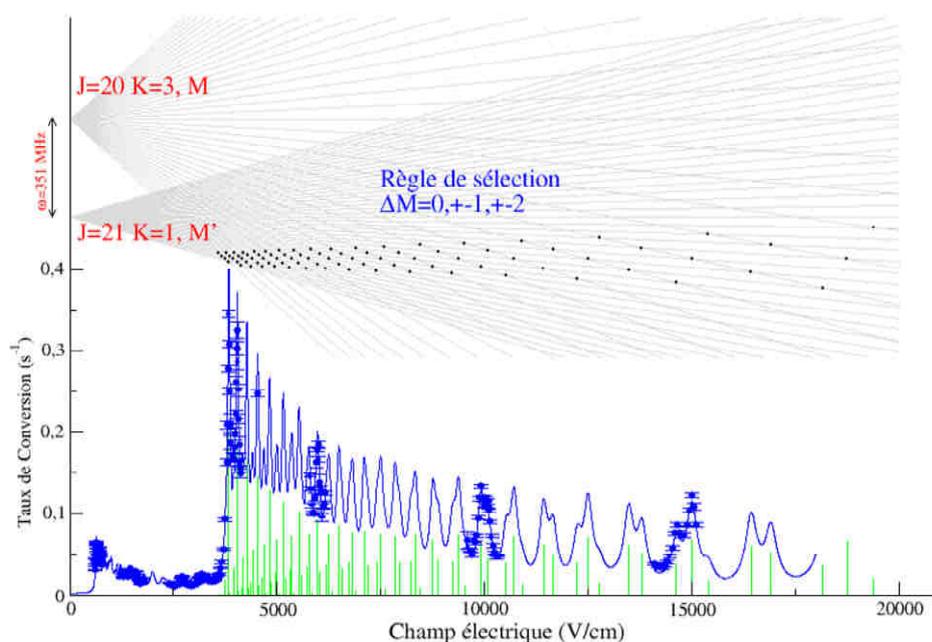


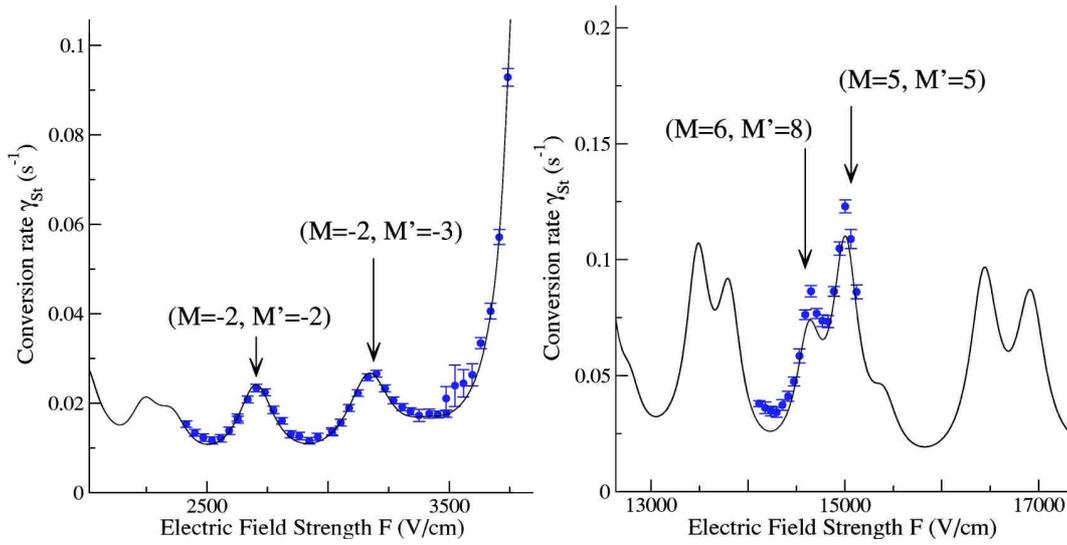
Figure II. 9. Diagramme d'énergie des sous-niveaux Stark

Dans la Figure II.9 nous présentons le diagramme d'énergie des sous-niveaux Stark pour une des deux paires ortho-para impliquées dans la conversion de spin de $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ avec $M = M_0$ et $M' = M_p$. Chaque croisement (point noir), en adéquation avec les règles de sélection définies pour chaque interaction magnétique hyperfine, conduit à un accroissement du taux de conversion.

Au bas de la figure, les bâtons sont placés au niveau de chaque croisement avec une intensité donnée par la force de l'interaction magnétique. Les points avec des barres d'erreurs sont des données expérimentales mesurées à la pression $P = 180$ mTorr. La courbe pleine est

tracée à l'aide des paramètres du modèle de relaxation quantique ajustés aux données expérimentales.

Pour les mesures présentées dans la Figure II.9, le taux de conversion a été mesuré; pour une pression fixée à 180 mTorr. Le champ Stark a été choisi pour correspondre à un croisement de niveaux d'une paire ortho-para. 7 croisements pour la première paire et 8 pour la deuxième ont été mesurés. Les deux parties de la figure II.10 montrent de taux de conversion autour des valeurs de $F=3500$ V/cm et 15 000 V/cm.



**Figure II. 10. Conversion de spin nucléaire pour deux valeurs de champ électrique:
 $F = 3500$ V/cm et 15 000 V/cm**

Avec ces expériences les deux types d'interaction peuvent être évalués séparément. Un exemple éloquent se trouve dans la deuxième paire, pour un champ autour 15 000 V/cm . Dans le double pic la première composante $(M, M') = (M_o, M_p)$ est gouvernée par l'interaction spin-spin tandis que la deuxième $(M, M') = (M_o, M_p)$ est principalement gouvernée par l'interaction spin-rotation. Ainsi, les deux «raies» donnent directement et séparément les valeurs des deux types d'interaction.

Des mesures autour d'un champ électrique donné et pour différentes pressions ont pu montrer que la largeur des pics (Γ_{op}) présente une dépendance linéaire en fonction de la pression, comme l'illustre la Figure II.11. L'explication est que plus la pression est faible, plus les pics correspondant aux croisements des sous niveaux Stark sont contrastés.

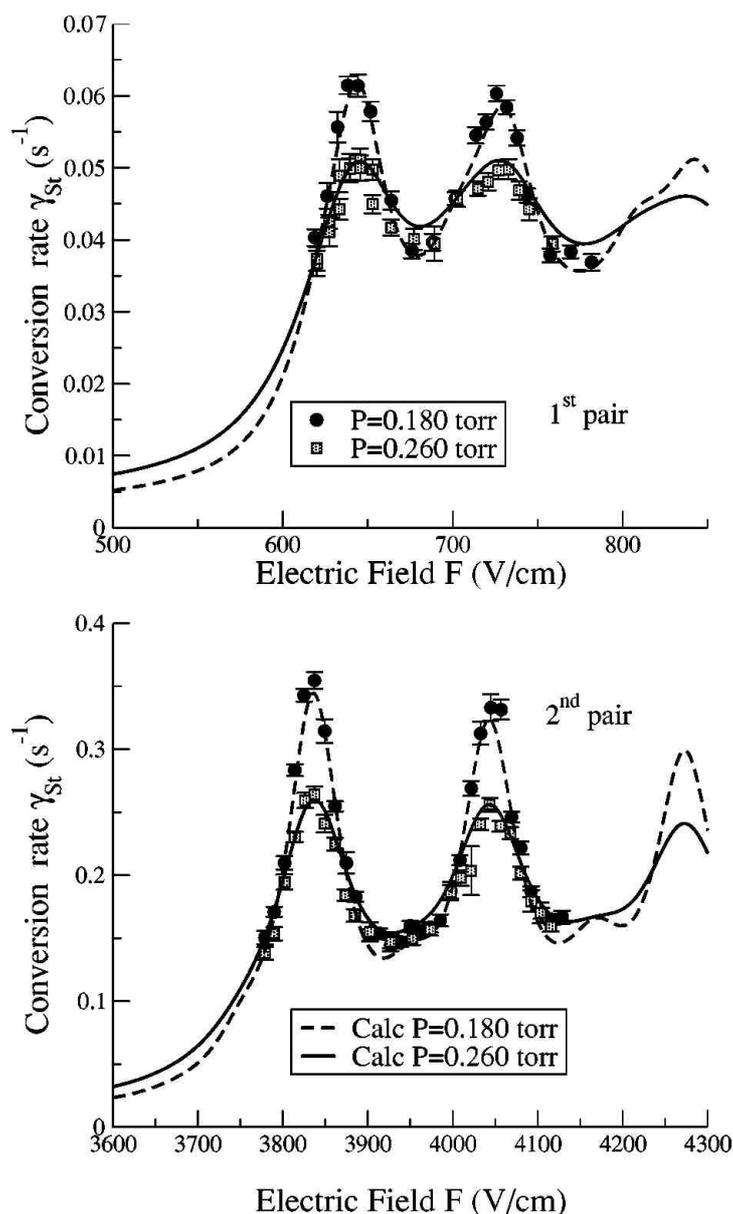


Figure II. 11. «Spectre de conversion» pour les deux premiers croisements pour deux valeurs de pression: 180 mTorr et 260 mTorr.

II.3.4 Sens physique des paramètres

Les études de conversion de spin nucléaire en champ électrique ont permis d'ajuster les données expérimentales à l'aide du modèle de relaxation quantique. Il est cependant important de vérifier le sens physique des paramètres du modèle, à savoir Γ et V .

II.3.4.a Sens Physique de Γ

Le modèle proposé par Curl *et al.* fait apparaître le temps moyen de collision t_c . Bechtel *et al.*^[Bec] ont utilisé le modèle proposé par Curl, pour étudier H₂CO. Pour eux, ce temps de collision dépend de la température et de la pression du gaz. Il est déduit à partir des

mesures d'élargissement collisionnel. L'idée est d'interpréter la section efficace d'élargissement comme la section efficace des collisions rotationnelles inélastiques, qui a une valeur plus grande que la section efficace géométrique. Cependant Chapovsky fait implicitement référence au taux de décohérence, qui est homogène à l'inverse d'un temps. Bien que les mesures soient très différentes, l'élargissement d'une raie comparé au taux de conversion de spin nucléaire, le traitement de la relaxation développé pour le premier cas peut être transféré au deuxième.

Nous avons préféré utiliser le modèle proposé par Chapovsky, qui considère le phénomène de la conversion de spin nucléaire du point de vue de la décohérence créée entre les niveaux couplés. Partant de l'analogie entre le taux de décohérence et le coefficient d'élargissement collisionnel, C. Boulet et J.-M. Hartmann ont calculé les taux de relaxation collisionnelle en s'appuyant sur le formalisme développé pour l'analyse de l'élargissement collisionnel, décrit selon plus haut dans ce chapitre^[Cac,2006].

II.3.4.b Sens physique de V

La conversion de spin permet de déterminer les interactions magnétiques spin-spin (dipole-dipole), liées aux distances entre les noyaux, accédant ainsi aux informations sur la structure moléculaire. L'interaction spin-rotation, qui a pu être déterminée grâce à cette expérience donne des informations sur la structure moléculaire et le mouvement relativiste des électrons.

II.3.4.c Contribution rotationnelle du moment dipolaire μ_J

Sur la Figure II.12, pour la première paire il y a concordance entre les positions des maxima des pics calculés et expérimentaux, mais un décalage en abscisse entre les mesures et le spectre de conversion calculé est visible pour la deuxième paire. Les auteurs expliquent ce décalage comme ayant l'origine dans les deux paramètres apparaissant dans l'expression de l'effet Stark: l'écart d'énergie entre les niveaux ortho et para pour chaque paire et le moment dipolaire. La vérification des énergies n'a pas apporté de modification au niveau du décalage de façon significative. La calibration et l'homogénéité du champ électrique, une autre origine possible de ce décalage, ont été aussi vérifiées. L'effet Stark du second ordre est trop faible pour des valeurs de J aussi grandes (comme c'est le cas ici). Ils ont inclus alors une contribution rotationnelle au moment dipolaire liée à la distorsion centrifuge:

$$\mu = \mu_0 + \mu_J J(J+1) + \mu_K K^2 \quad (\text{II.40})$$

La valeur théorique a été obtenue à partir du champ de force de CH_3F et des dérivées du moment dipolaire par rapport aux coordonnées normales obtenues par l'analyse des intensités des raies infrarouges. Ces résultats illustrent parfaitement le fait que l'étude de la conversion de spin peut mener à la connaissance de certaines propriétés intrinsèques à la molécule et difficilement accessibles par d'autres méthodes.

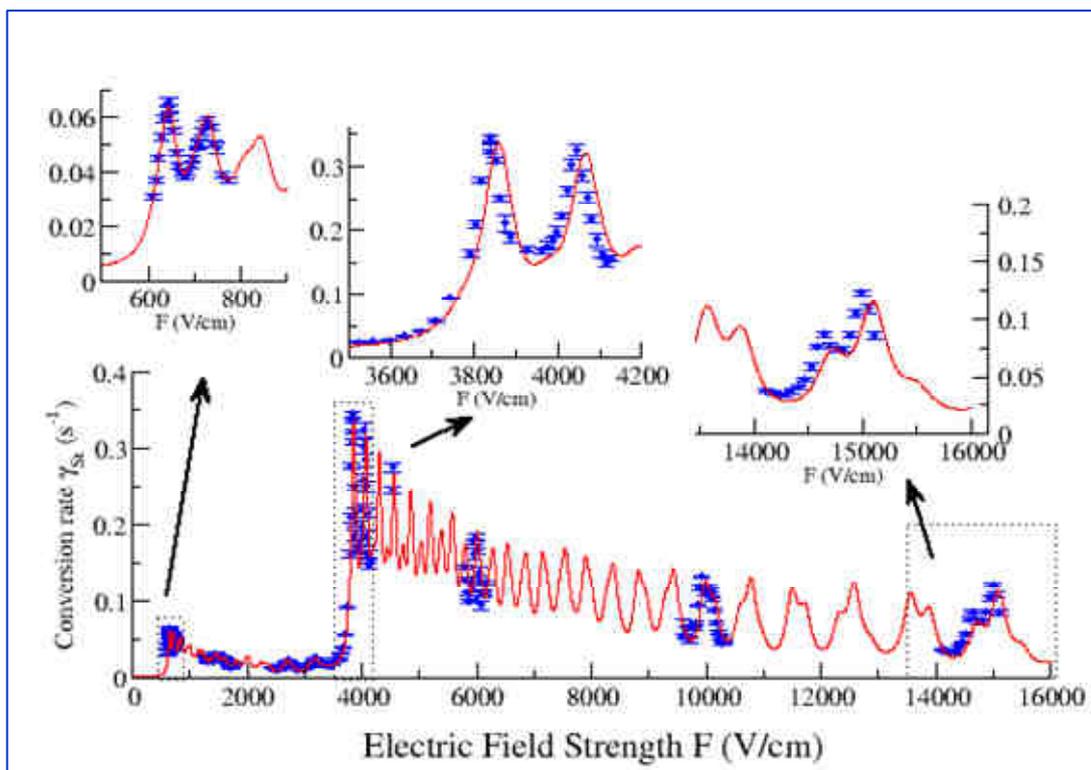


Figure II. 12. «Spectre de conversion»

Le bon accord entre le modèle et l'expérience valide le modèle de relaxation quantique. Dans le tableau suivant, nous présentons tous les paramètres qui ont pu être déduits des expériences en champ électrique, avec leur comparaison avec des données précédentes ou des calculs théoriques.

Parameter	Calculated	Reference [7]	This work
T_{22}	69.2 kHz	77 kHz	67.93(25) kHz
C_{22}	2.1 kHz ^a	1.55 kHz	1.995(10) kHz
Γ_1		$1.03 \times 10^8 \text{ s}^{-1}/\text{Torr}$	$1.545(31) \times 10^8 \text{ s}^{-1}/\text{Torr}$
Γ_2		$0.94 \times 10^8 \text{ s}^{-1}/\text{Torr}$	$1.342(13) \times 10^8 \text{ s}^{-1}/\text{Torr}$
μ_J	$1.50 \times 10^{-5} \text{ D}^b$		$2.7(17) \times 10^{-5} \text{ D}$

Tableau II. 1.^[Cac,2004] Paramètres déduits des expériences et calculs *ab initio*

Les meilleurs ajustements des paramètres. Les incertitudes dans les parenthèses correspondent à un écart-type des valeurs dans le cadre de l'analyse des moindres carrés.

^a Obtenu à partir de la valeur expérimentale en champ nul^[Gus,1999]

^b Référence [Cos]

[7] Référence [Cac,2003]

Ces données ont fait l'objet d'une étude particulière, elles ont été confrontées avec succès à des calculs *ab initio*: les interactions magnétiques (C. Puzzarini^[Puz]) et la valeur des taux de relaxation (C. Boulet et J.M. Hartmann^[Cac,2006]).

CHAPITRE III

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

III. Dispositif expérimental

III.1 Introduction

La première étape est la création d'un déséquilibre ("enrichissement") entre les populations des différents isomères de spin nécessaire à l'observation de la conversion (mesure du retour à l'équilibre statistique).

Avant de nous intéresser aux techniques d'enrichissement, nous allons d'abord décrire la méthode de détection utilisée pour mesurer les populations des différents isomères de spin.

Cette méthode de détection, l'absorption différentielle, permet de mesurer une faible variation de population. Nous allons ensuite passer en revue les techniques d'enrichissement qui permettent de créer un déséquilibre en fonction de la molécule étudiée. Les avantages de la dérive induite par laser vont être soulignés. Les détails et les particularités de notre expérience vont également être présentés dans ce chapitre.

III.2 La détection

La méthode de détection consiste à sonder la population d'une des espèces de spin (ortho ou para).

Le déséquilibre de la statistique de spin créé étant en général de 5 -10% au maximum (ceci est détaillé plus loin), ce type d'expérience nécessite une méthode de détection très sensible au moindre changement de la population. Nous utilisons par conséquent une technique d'absorption différentielle, avec comme source un laser CO₂ guide d'onde dont le faisceau passe dans deux cellules identiques (voir schéma III.1 (a)). Une de ces cellules, cellule «référence», est reliée à un réservoir dont le volume est suffisamment grand pour considérer que l'équilibre de la population en isomères de spin n'est pas perturbé pendant la phase d'enrichissement. L'autre cellule, cellule «de mesure», est reliée au tube capillaire d'enrichissement.

Le laser de sonde est un laser guide d'onde à CO₂, ce qui permet un élargissement de l'émission spectrale. Le faisceau de sonde est divisé en deux parties par une lame séparatrice 50% avant de passer dans les deux cellules. Les deux faisceaux ont quasiment la même longueur de parcours entre séparation et détection. Lorsque les deux cellules contiennent un échantillon de gaz à l'équilibre de statistique de spin, les signaux en sortie des deux cellules sont de même intensité.

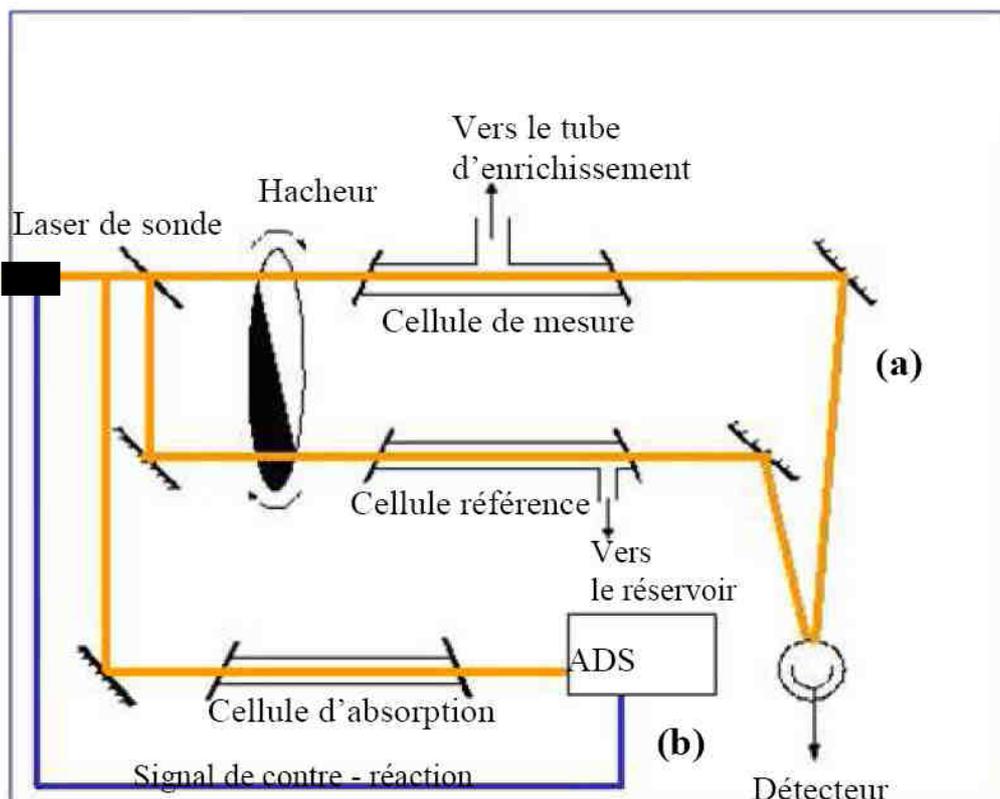


Figure III. 1. Schéma de détection

En travaillant dans le domaine du rayonnement infrarouge, deux types de détecteurs peuvent être utilisés. Les détecteurs HgCdTe sont rapides et très sensibles mais nécessitent un refroidissement à l'azote liquide et ont une surface de détection petite. Ils ne permettent pas de mesurer de grandes puissances (en particulier issues directement du laser). Les détecteurs pyroélectriques supportent des puissances plus importantes. Un hacheur (disque tournant de fréquence 270 Hz) est placé à l'entrée des cellules. Il permet d'envoyer alternativement sur le même détecteur pyroélectrique les rayonnements ayant traversé la cellule test et la cellule référence. La fréquence du hacheur est choisie au maximum de sensibilité du détecteur. Le signal mesuré à la sortie du détecteur est analysé par un amplificateur à détection synchrone (Figure III.1).

Ce laser de sonde est asservi pour avoir une bonne stabilisation en fréquence et une meilleure détection de l'absorption. Pour cela une partie du signal de sortie traverse une troisième cellule d'absorption, dans laquelle se trouve le gaz étudié, suivi d'un détecteur HgCdTe refroidi à l'azote liquide et d'un amplificateur à détection synchrone (Figure III.1 - b). Le signal corrige la fréquence d'émission du laser et la contraint sur le maximum d'absorption. Ceci est possible par l'intermédiaire de la céramique piézo-électrique qui soutient le réseau de la cavité laser. Une modulation (35 Hz) de faible amplitude appliquée sur la lame piézoélectrique se traduit sur le signal d'absorption de la cellule. Ce signal d'erreur, dont le signe dépend du sens de dérive du laser, est réinjecté sur la céramique piézo-électrique, afin d'assurer la fréquence du laser sur le maximum d'absorption. Pour $^{13}\text{CH}_3\text{F}$, la stabilisation s'effectue en asservissant le laser sur la transition R(4, 3), comme l'illustre la figure III.2.

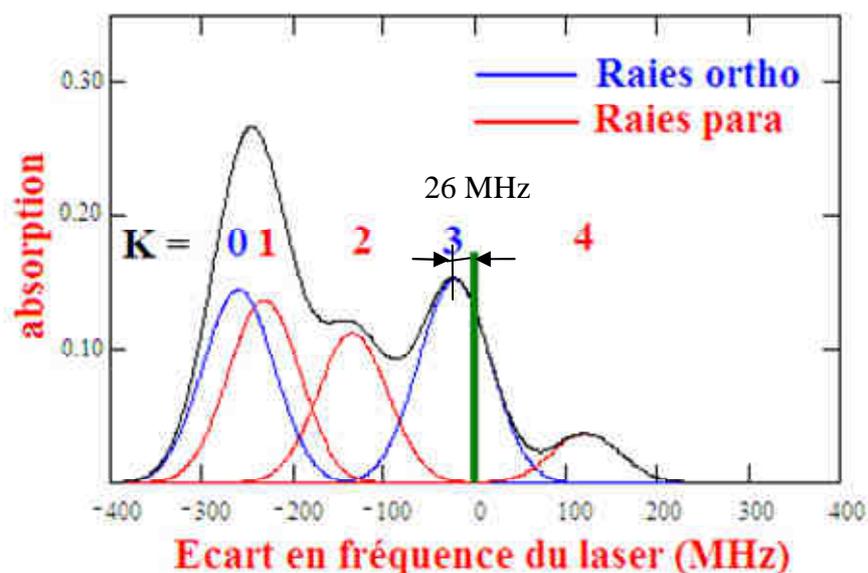


Figure III. 2. Transitions rovibrationnelles de $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ au voisinage de la transition laser CO_2 9P(32) (absorption en cm^{-1})

Les transitions R(4,K), avec $\Delta K = 0$, correspondent aux transitions des niveaux $J = 4$, $K = 0, 1, 2, 3$ de l'état fondamental vers l'état vibrationnel $\nu_3 = 1$, $J = 5$, $K' = K$. Les transitions R(4,0) et R(4,3) appartiennent à l'isomère ortho, les autres à l'isomère para. La raie laser 9P(32) proche des transitions du $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ est dans la bande $9,6 \mu\text{m}$.

III.3 L'enrichissement

L'enrichissement est difficile à mettre en œuvre car les propriétés physiques et chimiques des isomères d'une même molécule sont en général très semblables. De plus, les techniques imaginées pour certaines molécules ne sont pas applicables pour d'autres. Il est donc difficile de trouver une technique universelle pour enrichir un échantillon.

Néanmoins il a été possible de créer cet enrichissement pour quelques unes d'entre elles. Nous présentons des techniques utilisées, en sachant que la plupart d'entre elles ont été développées après les années 1990.

III.3.1 Refroidissement du gaz

Les premières expériences datent de 1929^[Bon] et concernent H_2 . Les niveaux rotationnels de H_2 avec une valeur paire de J appartiennent à l'isomère para ($I_{\text{total}} = 0$) tandis que ceux avec J impair appartiennent à l'isomère ortho ($I_{\text{total}} = 1$). L'écart entre le niveau rotationnel $J = 0$ et $J = 1$ correspond à une température de 170.6 K. En refroidissant l'hydrogène jusqu'à 20.4 K il est possible d'obtenir les molécules dans les états rotationnels les plus bas $J = 0$ et $J = 1$. Les niveaux $J = 1$ sont métastables et vont très lentement relaxer vers le niveau $J = 0$ para. En présence de catalyseur, la conversion s'opère rapidement et conduit à un échantillon entièrement composé de parahydrogène. Un tel échantillon ramené à température ambiante et pression atmosphérique peut être conservé très longtemps. Cela a

permis d'utiliser le parahydrogène comme un gaz à part entière dans des expériences étudiant la sélectivité vis à vis des isomères.

III.3.2 La photodissociation sélective

L'idée est basée sur la destruction d'un des isomères par photolyse UV, et a été utilisée pour réaliser la séparation des isomères de formaldéhyde^[Pet,1999] en 1998. Ainsi la photolyse (340 nm) du ortho - H₂CO a été réalisée à l'aide d'un laser UV accordé sur la fréquence d'une transition d'absorption relativement isolée de l'isomère devant être détruit et surtout non résonante avec une transition d'absorption de l'isomère para. Le premier photon amène la molécule sur un niveau excité électroniquement mais de symétrie ortho. Le second photon UV permet la dissociation de la molécule. Seul l'isomère ortho est photodissocié, cela conduit à un enrichissement en para-H₂CO. La photolyse donne des produits stables, respectivement H₂ et CO, avec une pression partielle difficile à mesurer.

III.3.3 Adsorption sélective

Pour trouver une méthode de séparation pour H₂O Konyukhov et Tikhonov sont partis sur l'idée que les caractéristiques d'adsorption des isomères ortho et para de H₂O sont différentes, l'isomère para étant supposé avoir la plus grande probabilité d'être adsorbé sur la surface. Ainsi l'enrichissement de H₂O a été d'abord essayé sur une surface d'oxyde d'aluminium à la température ambiante^[Kon]. Quelques années plus tard une autre équipe de chercheurs a réalisé l'enrichissement de H₂O à partir de vapeur d'eau traversant une colonne de chromatographie^[Tik]. Les auteurs affirment que, suite à cette adsorption sélective, il y a une accumulation de l'eau condensée enrichie en isomères métastables ortho et para. A partir de ces mesures ils estiment que le taux de conversion est de l'ordre de 4.4 jours pour H₂O en phase gaz, quelques dizaines de minutes pour H₂O en phase liquide et quelques mois dans la phase solide. En 2006 l'équipe de Chapovsky^[Veb] réalise la même étude sur l'enrichissement de l'eau, reprenant la méthode décrite plus haut. Elle montre que les différences d'adsorption entre les isomères de l'eau sont insignifiantes et ne peuvent reproduire les résultats expérimentaux. Ils émettent l'hypothèse que la méthode pour sonder les populations pourraient influencer sur la mesure. La conversion de spin nucléaire pour l'eau reste encore un défi à relever pour les scientifiques qui étudient la conversion de spin nucléaire et ses applications, parce que c'est une molécule qui joue un rôle majeur dans la biologie et l'environnement. En phase solide, les structures de différentes formes de glace ont été étudiées, en sachant que les grains de glace jouent un rôle important pour la chimie des milieux interstellaires et de l'atmosphère des planètes. A Lille une expérience de conversion de H₂O basée sur cette méthode, la chromatographie, est mise en œuvre.

Des études d'adsorption de l'eau en phase liquide sur des macromolécules biologiques, comme l'ADN, le lysozyme et quelques adsorbants inorganiques ont mis en évidence une différence de la cinétique d'adsorption, qui est déterminée par la différence de la statistique de spin nucléaire des isomères de spin^[Pot]. Les résultats révèlent un taux plus élevé de para H₂O adsorbé que celui d'ortho H₂O, dans tous les cas, et s'inscrivent dans la même gamme de valeurs pour toutes les surfaces étudiées. Les énergies des interactions spin-spin et spin-rotation de l'eau ne dépassent pas 10⁻³¹ J^[Ems]. La contribution la plus importante du spin nucléaire à l'interaction intermoléculaire ne peut pas dépasser la valeur des énergies d'interaction intramoléculaire de type spin-spin et spin-rotation. La valeur de la barrière

énergétique est estimée entre 0.4 – 0.8 kT (1.6×10^{-21} J – 3.2×10^{-21} J ; $kT = 4 \times 10^{-21}$ J)^[Pot]. Cette valeur de la barrière énergétique ne peut pas être expliquée par les interactions des spins nucléaires de la molécule d'eau avec la surface des macromolécules biologiques. Les auteurs font des hypothèses sur la partie rotationnelle de la molécule. Seul le para H₂O existe sur le niveau rotationnel fondamental $J = 0$, conséquence de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale de la molécule. Dans cet état la molécule ne tourne pas et peut donc être orientée par le champ magnétique de la surface pour que son énergie d'interaction avec la surface soit maximale. Il y a une forte probabilité qu'elle soit adsorbée par la surface. Pour les molécules ortho H₂O l'énergie d'interaction avec la surface due à la rotation est moyennée. L'attraction vers la surface peut être plus faible que dans le cas de para H₂O. Les auteurs en concluent que la différence du taux d'adsorption sur la surface des deux isomères de l'eau dépend principalement des propriétés de la molécule elle-même, plutôt que des propriétés de la surface utilisée.

III.3.4 Matrice de gaz rare

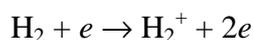
Les molécules telles que H₂O^[Mic], NH₃^[Gaut] ou CH₄^[Fra] peuvent être piégées dans des matrices de gaz rare (Ne, Ar, Xe, Kr) ou de para-H₂. La molécule emprisonnée dans une cage conserve la liberté de tourner et le spectre de rotation est résolu, déplacé par rapport à celui de la molécule en phase gazeuse par l'interaction avec les molécules de la cage.

Il est alors possible d'obtenir un échantillon enrichi par une trempe (refroidissement brutal). Par exemple, pour H₂O, un échantillon d'eau en matrice de gaz rare est obtenu à une température de 20 K. Les populations des isomères ortho et para sont alors celles de l'équilibre statistique à 20 K. En refroidissant brutalement à 4 K on est en présence d'un échantillon à la statistique hors équilibre puisque le rapport OPR à 4 K est différent de celui à 20 K. On observe alors le retour vers cet équilibre. Des études ont été menées sur la dépendance du temps de conversion en fonction de la dilution^[Abo]. A grande dilution, la molécule est considérée comme isolée et ne subit des collisions qu'avec les parois de la cage. Le temps caractéristique de conversion est alors de 700 minutes à 4.2 K^[Par].

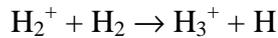
III.3.5 Réaction chimique

Pour les molécules diatomiques, telles que Na₂, Li₂^[Ber], des expériences d'enrichissement par l'intermédiaire de réactions chimiques d'échange avec des atomes polarisés ont été réalisées. L'idée est d'orienter les spins en utilisant un champ magnétique et un rayonnement polarisé circulairement. Les atomes se retrouvent par conséquent dans un état M_F maximum ou minimum. L'équilibre $2Li \rightleftharpoons Li_2$ est déplacé par la polarisation des atomes. C'est l'espèce symétrique (ortho) qui se forme au détriment de l'espèce antisymétrique (para) dans les expériences.

Des réactions chimiques partant d'un réactif enrichi est un autre moyen. Uy *et al.* ont obtenu un enrichissement de H₃⁺ en partant de para-H₂^[Uy]. Dans un premier temps une réaction d'ionisation avec un bombardement électronique agit à l'intérieur du plasma en produisant para-H₂⁺ pur, suivant la réaction:



Le processus d'ionisation est très rapide et par conséquent la réorientation des spins nucléaires générée par l'interaction électron- spin nucléaire est si lente que la proportion d'ortho- H_2^+ qui est produite est considérée comme insignifiante. Ce processus est suivi par une réaction très efficace, ion – neutre, qui produit des ions H_3^+ :



Quack^[Qual] a montré que la réaction para- H_2^+ sur para- H_2 conduit uniquement à l'espèce para- H_3^+ .

III.3.6 La dérive induite par laser (DIL)

La dérive induite par laser (DIL) a été observée pour la première fois en 1979 par Antsygin et al.^[Anti]. Depuis, un grand nombre d'expériences de dérive moléculaire et atomique induite par laser ont été réalisées^[Ehi]. Cette technique d'enrichissement utilisée dans les expériences menées à Leiden (CH_3F), au Japon (C_2H_4) et dans notre laboratoire a permis la majorité des études sur la conversion de spin. Nous détaillons maintenant le principe.

Considérons un échantillon constitué de deux types de gaz, un pouvant absorber la radiation (le gaz actif) et le gaz inerte (transparent). La fréquence ν_0 de la transition entre deux niveaux d'énergie d'une molécule isolée au repos est connue en général avec précision, grâce à la spectroscopie. Supposons que ce gaz soit irradié par un faisceau laser ayant une fréquence ν_L légèrement différente de la fréquence de transition ν_0 de la molécule active. Cette molécule absorbera l'énergie si sa vitesse v_L est telle que:

$$\Omega = \nu_L - \nu_0 = kv_L \tag{III.1}$$

où k est le nombre d'onde de la radiation.

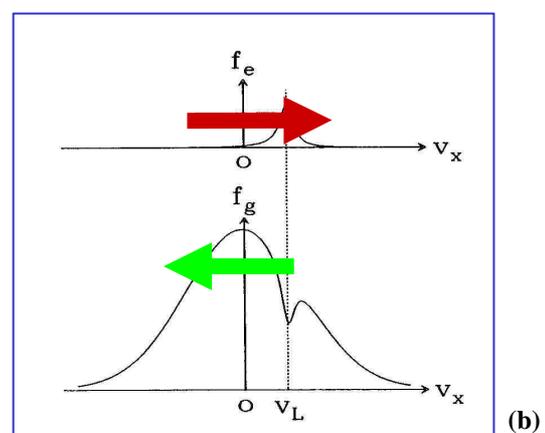
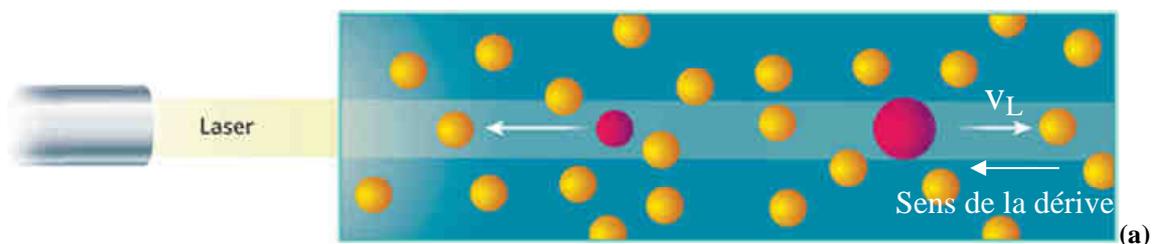


Figure III. 3. (a)Dérive induite par laser^[Hou,2005]; (b) Classes de vitesse

A cause de l'effet Doppler, seule une certaine classe de vitesse v_L est excitée. Les molécules de cette classe de vitesse absorbent le rayonnement et passent dans l'état excité.

Ainsi, en choisissant la fréquence ν_L du laser il est possible de sélectionner les particules qui vont être excitées (Figure III.3).

Nous allons prendre l'exemple de $^{13}\text{CH}_3\text{F}$. L'étude a été réalisée pour la première fois à Leiden^[Nag,1996]. L'échantillon de gaz est traversé par le rayonnement laser qui est en résonance avec la transition R(4,3) de l'isomère ortho du $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ (Figure III.2). La raie R(4,3) est bien isolée des autres et est caractéristique de l'espèce ortho, formant le gaz actif. L'espèce para, non résonante, constitue le gaz inerte. En stabilisant le laser sur le maximum d'émission (sa largeur spectrale est de l'ordre de quelques dizaines de MHz) on excite la classe de vitesse telle que $\Omega = -26$ MHz. Sa fréquence est stabilisée sur la puissance maximale d'émission de la raie 9P(32) du laser CO_2 d'enrichissement.

Supposons que la section efficace soit différente dans l'état excité que dans l'état fondamental. Sur la Figure III.3, où on a supposé cette section efficace plus grande, la molécule est représentée avec une taille plus grande. Le libre parcours moyen est donc plus petit pour la molécule dans l'état excité que pour la molécule de vitesse opposée qui est restée dans l'état fondamental. En moyennant les vitesses dans les deux directions il en résulte une force de frottement dépendant de l'état des particules actives par rapport au gaz inerte. Les deux flux opposés des particules excitées et non excitées sont inégaux et un flux net des particules absorbantes en résulte :

$$j = n_a v_{dr} \quad (\text{III.2})$$

où n_a est la densité des particules absorbantes et v_{dr} leur vitesse de dérive. Pour la description d'un système à deux niveaux, largement appliquée pour la dérive induite par laser, la vitesse de dérive peut être écrite selon Gel'mukhanov *et al.* sous la forme^[Gel]:

$$v_{dr} = -\frac{n_{exc}}{n_a} \frac{\Delta\sigma}{\sigma} v_L \quad (\text{III.3})$$

Dans cette expression $(\Delta\sigma/\sigma) = (\sigma_e - \sigma_f)/\sigma_f$ est la différence relative, après excitation, des sections efficaces σ de collision entre les molécules excitées et les molécules inertes. L'indice e représente l'état excité et f l'état fondamental. En pratique ce rapport va donner le pourcentage d'enrichissement de l'échantillon qui est, dans le cas de $^{13}\text{CH}_3\text{F}$, d'environ 5%.

Le produit $n_{exc}v_L$ est égal au flux constant des particules excitées. Il a été supposé que la densité du gaz inerte est beaucoup plus grande que la densité des particules absorbantes. De même, l'élargissement homogène des transitions optiques n'est pas pris en compte.

La densité des particules excitées pour lesquelles la vitesse n'a pas encore été modifiée, n_{exc} , est directement liée à la puissance laser ΔP absorbée par le gaz^[Blo]. En effet, le nombre de particules excitées $n_{exc}V$ dans le volume illuminé V , pour la classe de vitesse autour de v_L , est égal au nombre de photons absorbés par seconde dans ce volume $\Delta P/(\hbar\omega_L)$ multiplié par le temps (moyen) entre deux collisions, i.e., l'inverse du taux de collision v . Ainsi il est possible d'écrire:

$$n_{\text{exc}} / n_a = \Delta P / (\hbar \omega_L n_a V v) \quad (\text{III.4})$$

Cette équation constitue l'une des conditions qu'un laser doit remplir pour pouvoir induire la dérive: il doit être puissant et être absorbé significativement par l'échantillon. Le laser que nous utilisons à Lille est un laser à CO₂ (PL5, Edinburgh Instruments), utilisé à une puissance de 20 W environ. La radiation doit être monochromatique et exciter une transition de la molécule étudiée avec un décalage Doppler normal. Le laser n'est pas continûment accordable. Ces coïncidences entre les raies du laser CO₂ et les raies d'absorption de la molécule étudiée vont limiter la généralisation de la technique à un grand nombre de molécules. La largeur du laser CO₂ est de quelques centaines de MHz, à comparer avec la largeur Doppler (39.1 MHz) de CH₃F. Le laser excite donc une classe de vitesse bien définie de l'échantillon.

Les effets de la dérive induite par laser sur les molécules sont en général assez petits. Une des raisons est que, pour les transitions rovibrationnelles, le rapport $\Delta\sigma/\sigma$ est en général faible ($\approx 10^{-2} - 10^{-3}$). Une deuxième raison est que la fraction des molécules utiles pour la dérive (excitées) et non relaxées est petite ($n_{\text{exc}}/n_a \leq 10^{-3}$). Cela résulte du fait qu'il y a un grand nombre de sous niveaux rotationnels qui sont d'habitude occupés à la température ambiante: la population relative du niveau correspondant à la transition laser est donc petite. A partir de l'équation III.3 il est évident que dans ces conditions, v_{dr} n'est que de l'ordre de 1mm/s. Il faut donc travailler dans un certain régime de pression et avec des dimensions appropriées de la cellule d'enrichissement (longueur et diamètre) pour atteindre le maximum de déséquilibre de la statistique de spin. Cela induit des limitations au niveau des mesures du taux de conversion en fonction de la pression. Dans le cas de ¹³CH₃F la pression optimale pour l'enrichissement est de 150 – 250 mTorr. C'est pour toutes ces raisons qu'il a été nécessaire d'utiliser la technique de mesure très sensible basée sur les différences de concentration qui sont produites à l'aide de la dérive induite par laser.

Le mélange de gaz des particules actives et inertes est contenu dans un capillaire. Le tube est illuminé avec un laser ayant la fréquence appropriée, générant ainsi l'effet de dérive induite par laser (partie haute de la Figure III.4). Si le capillaire est scellé, la vitesse de dérive est compensée par la diffusion et un gradient de concentration se produit le long du capillaire. La différence de concentration qui résulte entre les deux extrémités du capillaire peut être alors détectée. Le capillaire de séparation (L = 1m, Ø = 1,1mm) est relié à l'une de ces extrémités au réservoir du gaz maintenu à l'équilibre des isomères, et à l'autre extrémité à la cellule de mesure. En effet, un flux d'ortho molécules ayant été excitées est obtenu dans la direction opposée à v_L , suivant le raisonnement présenté plus haut. Ainsi on peut localiser dans l'espace un échantillon de gaz dans lequel il y aura un pourcentage de molécules ortho supérieur à la moyenne de spin habituelle. Il s'agit d'une séparation spatiale entre les deux isomères. Précisons qu'aucune molécule n'est convertie d'une espèce à l'autre par ce processus.

Le rayonnement issu du laser de séparation est adapté pour une transmission maximale à travers le capillaire d'enrichissement.

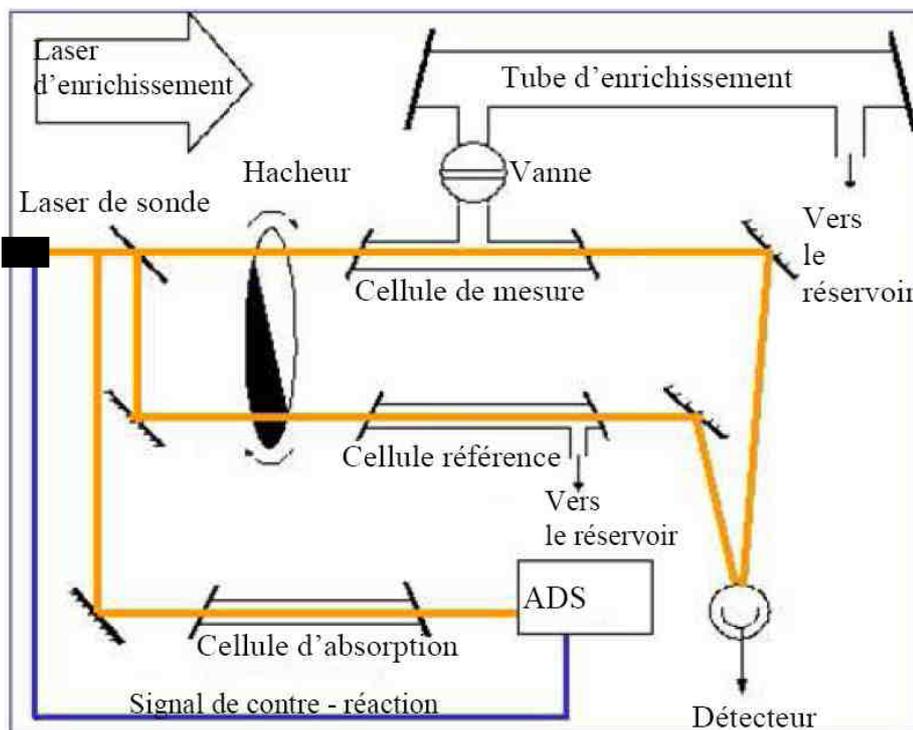


Figure III. 4. Schéma de l'expérience de conversion de spin nucléaire

En comparant la modification de l'intensité du signal d'absorption à travers la cellule test sans gaz, avec gaz et immédiatement après l'enrichissement dans les mêmes conditions de pression nous avons estimé le pourcentage d'enrichissement à environ 5%. La limitation de cette technique d'enrichissement est donc imposée par plusieurs facteurs:

- le temps de diffusion pour atteindre la stationnarité de l'espèce enrichie augmente avec la pression, tandis que le temps de conversion diminue dans ce cas;
- l'élargissement créé par la pression limite la sélectivité en vitesse de la dérive induite par laser, qui réduit ainsi l'efficacité de séparation des espèces;
- l'élargissement créé par la pression réduit la différenciation entre les isomères, ce qui conduit à une réduction de la sensibilité de détection.

III.4 La conversion

L'enregistrement d'un signal comporte trois phases (Figure III.5). Dans un premier temps, on vérifie que les populations sont identiques dans les deux cellules (signal différentiel nul). Ensuite, le laser de séparation illumine la cellule de séparation pour une durée de quelques minutes pour générer un déséquilibre suffisant dans la cellule de mesure. Enfin la vanne entre le tube de séparation et la cellule de mesure est fermée (Figure III.4). On laisse le système évoluer vers sa position d'équilibre: une courbe exponentiellement décroissante est enregistrée. Un exemple d'un tel signal est présenté dans la Figure III.5.

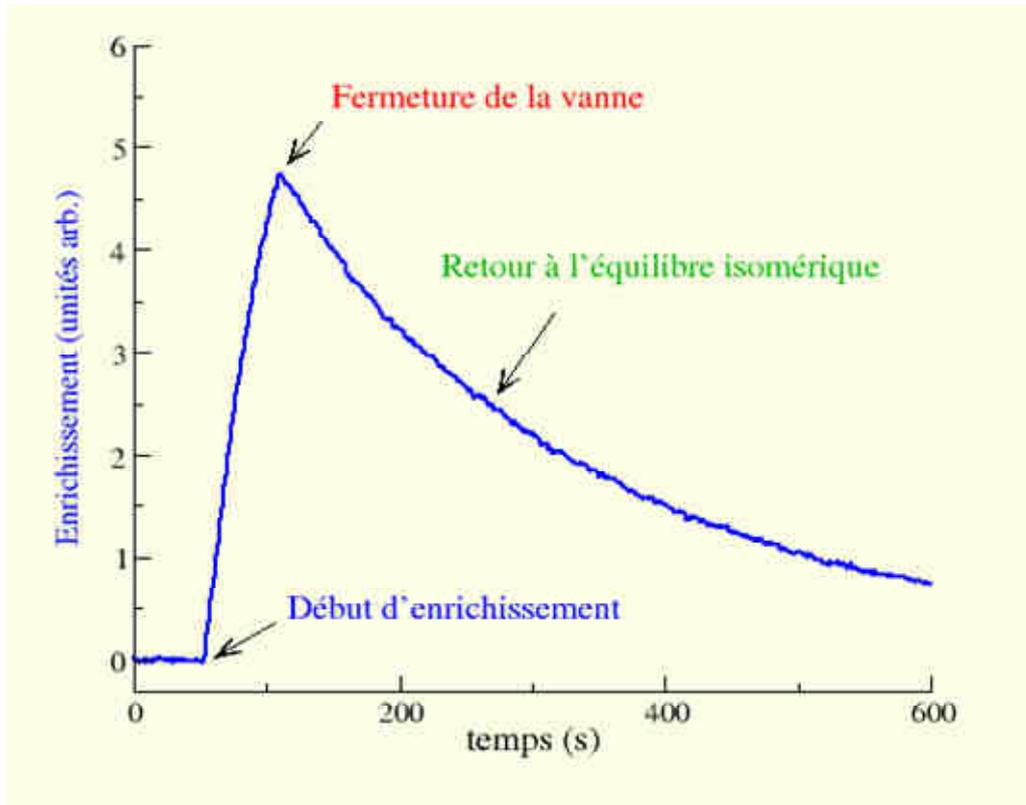


Figure III. 5. Exemple d'enregistrement de signal

Dans le modèle de relaxation quantique présenté dans le chapitre précédent, l'enrichissement créé $\delta\rho_0(t)$ décroît de manière exponentielle. C'est ce que l'on observe expérimentalement. Pour déterminer le taux de conversion γ , on ajuste les données expérimentales au modèle suivant:

$$y = A\exp(-\gamma t) + C \quad (\text{III.5})$$

avec A une constante, γ le taux de conversion observé. Dans les conditions réelles on observe souvent une dérive lente de la ligne de base dont l'origine n'en est pas bien comprise. On peut tenir compte de cet effet en ajustant la courbe exponentielle par une fonction du type:

$$y = A\exp(-\gamma t) + Bt + C \quad (\text{III.6})$$

On suppose des effets de pression et de température provenant de l'excitation.

CHAPITRE IV

RESULTATS

IV. Résultats

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les deux aspects principaux de notre travail qui concerne le phénomène de conversion de spin nucléaire à basse pression. D'abord un travail théorique utilisant le modèle de relaxation quantique, pour calculer le taux de conversion de la molécule H_2CO soumise aux collisions avec les molécules d'hydrogène dans des conditions de température et de pression de milieux astrophysiques va être présenté. Puis un travail expérimental, sur la molécule CH_3F , où l'on étudie la conversion de spin à des pressions suffisamment faibles pour mettre en évidence l'effet des collisions des molécules avec les parois de l'enceinte qui les contient va être décrit.

IV.2 Taux de conversion de spin nucléaire du formaldéhyde H_2CO dû aux collisions non réactives dans le milieu astrophysique

En astrophysique le rapport ortho/para est une mesure accessible grâce aux observations et peut donner des informations sur les conditions thermodynamiques du milieu. Les modèles supposent l'impossibilité de conversion de spin en phase gaz, ce qui implique que le rapport ortho/para est conservé depuis le passage de la molécule en phase gaz et impose des conditions sur la formation de la molécule.

Crovisier^[Cro] rapporte dans un article publié en 1998 des données sur différentes molécules qui ont pu être observées dans les comètes Hyakutake et Hale-Bop. Une partie de l'article est consacrée à l'utilisation du rapport ortho/para (OPR) pour la détermination d'une température d'équilibre appelée température de spin, résumée dans la Figure IV.1. Afin de présenter les sept courbes relatives à différentes molécules sur le même graphe, le rapport ortho/para sur cette figure est normalisé au rapport ortho/para correspondant à l'équilibre de la statistique de spin à haute température. Le rapport ortho/para augmente ainsi de 0 à température nulle vers 1 à haute température. Sur la figure on distingue trois groupes de molécules : le premier constitué de H_2 avec une variation lente centrée vers 100 K (molécule difficile à détecter), le second constitué de H_2O , NH_3 et CH_4 , la courbe variant autour de 30 K, enfin le troisième groupe H_2S , H_2CO , CH_3OH , pour lequel le rapport ortho/para normalisé vaut 0.5 autour de 10 K. Expérimentalement, ces rapports ont été mesurés pour H_2O dans l'infrarouge (bande ν_3) ; pour H_2CO les observations sont plutôt faites dans le domaine radio.

Ces courbes s'obtiennent en considérant les fonctions de partition respectives des isomères ortho et para. La variation s'interprète par la contribution des états rotationnels de basse énergie compatible avec le caractère ortho et para, étude que nous avons présentée dans le chapitre I.

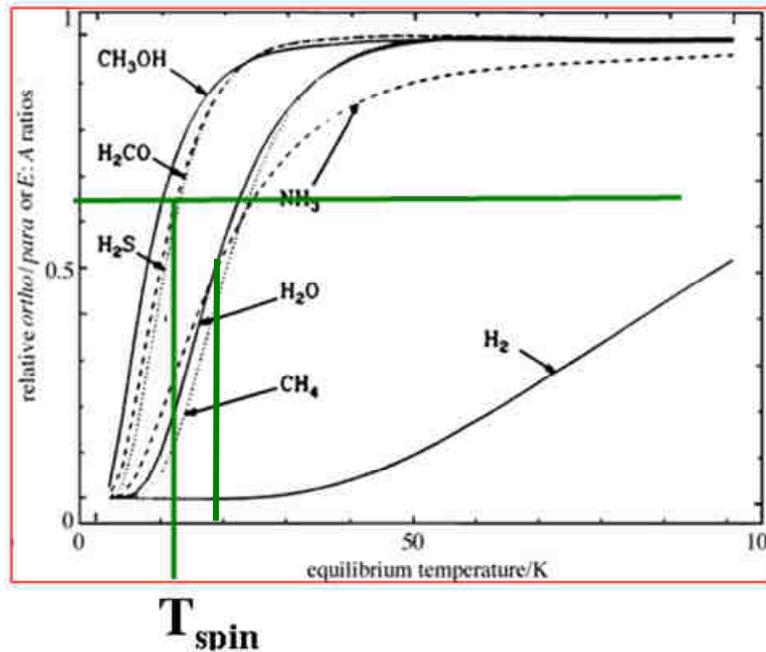


Figure IV. 1. T_{spin} : estimée à partir des mesures de l'abondance relative du para- H_2CO ($I = 0$) et ortho- H_2CO ($I = 1$)(spectre rotationnel millimétrique)^[Cro].

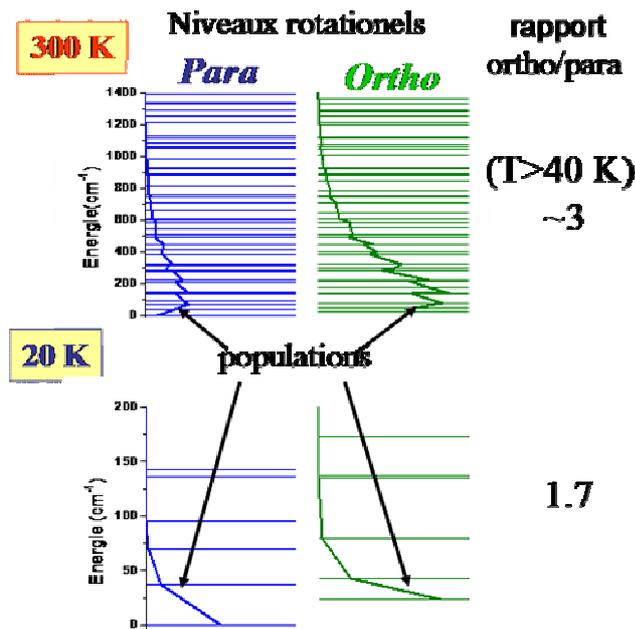


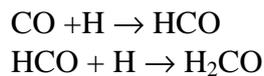
Figure IV. 2. Population des niveaux rotationnels en fonction de la température pour H_2O

Dans notre contexte d'une expérience de laboratoire l'hypothèse de l'interdiction de la conversion de spin en phase gazeuse surprend puisqu'elle est précisément notre sujet d'étude.

Le modèle de relaxation quantique va nous permettre d'évaluer les temps caractéristiques de conversion en milieu astrophysique, c'est à dire pour des conditions de pression et de température très faibles : par exemple une pression typique de 10^{-10} Torr à 100K, c'est à dire à sept ordres de grandeurs des pressions couramment utilisées dans nos expériences.

D'autre part, notre étude concerne la conversion liée à des collisions non réactives de type dipole-dipole ou dipole-quadrupole. Nous ne considérons pas des processus tel que l'échange de protons (présents dans certains milieux astrophysiques) ou d'autres plus complexes mettant en jeu des réactions chimiques.

La rareté des collisions dans le milieu astrophysique nous amène à considérer ce qui peut se passer lorsque les molécules sont adsorbées sur les grains où elles peuvent bien sûr réagir entre elles ou avec d'autres espèces. Le formaldéhyde est supposé se former par hydrogénations successives du CO collé sur les grains interstellaires lors de la phase préstellaire^[Mar], car l'efficacité de formation de cette molécule en phase gazeuse est très faible dans les conditions du milieu interstellaire:



La réaction conduisant en phase gaz à la formation de la molécule étant exothermique, le rapport ortho/para devrait être égal à 3 dans ce scénario. La mesure d'un rapport OPR de 2 est plutôt en faveur de la formation sur les grains pendant la phase préstellaire, ceux-ci étant à une température de 30 K.

La conversion de spin de H₂CO en phase gaz a été observée par Peters & Schramm^[Pet,1999], mais la méthode d'enrichissement (destruction d'un isomère par photolyse laser) est sujette à discussion tant il s'agit d'obtenir un échantillon ne contenant que les molécules concernées. En effet, l'échantillon étudié est composé de formaldéhyde et des produits de dissociation. Nous n'avons pas pu refaire les expériences sur H₂CO malgré de nombreuses tentatives. La méthode d'enrichissement par dérive induite par laser s'est en effet révélée inefficace. Un projet d'enrichissement par méthode chromatographique est en voie de réalisation. Cependant, le calcul du taux de conversion fait par Chapovsky^[Cha,2001] à température ambiante a pu être généralisé pour donner les ordres de grandeur du taux de conversion du formaldéhyde soumis à des collisions avec H₂.

IV.2.1 Paramètres du calcul

Nous présentons d'abord les paramètres indispensables que nous avons utilisé pour ce calcul.

IV.2.1.1 La différence d'énergie entre les états ortho et para

Rappelons certains résultats montrés au chapitre I.

Dans une toupie asymétrique les niveaux d'énergie sont caractérisés par le moment angulaire total J et K_a et K_c projections du moment angulaire total sur les axes d'inertie a et c , si on considère les cas limites allongé et aplati. Pour H₂CO l'axe a est orienté le long de la liaison C=O, tandis que l'axe c est dans la direction perpendiculaire au plan moléculaire. Le paramètre d'asymétrie est voisin de -1, indiquant que la molécule est presque allongée. Ainsi, la symétrie de la fonction d'onde totale de la molécule dans ses états électronique et vibrationnel fondamentaux est caractérisée par K_a , comme nous l'avons montré dans le sous

chapitre consacré aux propriétés de symétrie. K_a est pair (*e*) pour le para formaldéhyde (fonction d'onde de spin $I = 0$ de symétrie B_c) et K_a est impair (*o*) pour le ortho formaldéhyde (fonction d'onde de spin $I = 1$ de symétrie A). L'énergie des niveaux ortho et para en interaction a été calculée avec les paramètres moléculaires rapportés par Müller *et al.*^[Mül]. De telles paires sont identifiées comme étant composées de niveaux ortho et para couplés par l'interaction spin-rotation décrite ci-après : le couplage est non nul si $\Delta J \leq 1$ et K_a et K_a' des parités différentes (ce qui donne le caractère ortho/para de la paire). En ce qui concerne K_c et K_c' ils doivent avoir la même parité : en effet le terme spin-rotation V_{SR} est complètement symétrique donc de symétrie A . Ce terme ne peut coupler que des fonctions d'onde ortho et para de symétrie totale identique B_b ou B_c (voir Tableau I.22 du chapitre I). Les principales paires ortho/para de H_2CO sont données dans le tableau IV.1. Dans la première colonne sont présentées les paires de niveaux notés en fonction de J , K_a et K_c . $\omega/2\pi$ est la différence d'énergie entre les niveaux ortho et para en interaction. La troisième colonne représente l'énergie des niveaux ortho. Les deux dernières colonnes donnent le taux de conversion calculé pour 30 K et 300 K respectivement et pour une pression de 1 Torr. Ces taux sont discutés plus loin.

Paires de niveaux $J_{ortho}, K_a, K_c - J_{para}, K_a', K_c'$	$\omega/2\pi$ (GHz)	Energie (cm ⁻¹)	γ/P (10 ⁻⁵ cm ⁻¹ Torr ⁻¹)	
			$T = 30$ K	$T = 300$ K
17, 3, 15 – 18, 2, 17	-6.16	445.606	0.00	155.38
9, 1, 8 – 8, 2, 6	9.25	120.854	51.65	48.77
22, 3, 19 – 21, 4, 17	-10.38	692.111	0.00	31.85
14, 1, 14 – 13, 2, 12	17.21	253.665	0.06	18.57
13, 1, 13 – 12, 2, 11	-19.31	221.043	0.20	14.20
14, 3, 11 – 15, 2, 13	32.60	329.102	0.00	5.91
28, 5, 23 – 29, 4, 25	-11.36	1190.528	0.00	5.59
24, 3, 22 – 23, 4, 20	33.05	802.916	0.00	2.40
23, 3, 21 – 22, 4, 19	-35.77	744.637	0.00	2.37
16, 3, 14 – 17, 2, 16	51.64	404.251	0.00	2.28
15, 1, 15 – 14, 2, 13	51.03	288.585	0.00	2.13
3, 1, 2 – 4, 0, 4	-30.31	23.234	70.99	0.99
2, 1, 1 – 3, 0, 3	34.62	15.710	32.46	0.33
4, 1, 3 – 5, 0, 5	-92.21	33.263	9.14	0.20
5, 1, 4 – 6, 0, 6	-150.81	45.793	3.15	0.12
8, 1, 7 – 7, 2, 5	-78.10	98.358	1.42	0.51
6, 1, 5 – 7, 0, 7	-205.80	60.823	1.26	0.09
1, 1, 0 – 2, 0, 2	102.34	10.693	1.25	0.01
Taux total (toutes les paires)			174.88	309.63

Tableau IV. 1. Niveaux ortho et para de H_2CO en interaction

IV.2.1.2 Interaction spin-rotation

Le couplage entre les niveaux ortho et para résulte des interactions magnétiques intramoléculaires. Dans l'article théorique sur le formaldéhyde^[Cha,2001], Chapovsky montre que pour raison de symétrie le terme d'interaction spin-spin ne peut pas coupler des niveaux ortho et para pour H_2CO . L'interaction spin-spin pour le formaldéhyde peut s'écrire (selon le même principe que celui présenté en annexe 4). En effet:

$$\hat{V}_{SS} = P_{12} \hat{I}^{(1)} \hat{I}^{(2)} : T$$

$$T_{ij} = \delta_{ij} - 3\delta_{i,x} \delta_{j,x} ; P_{12} = \mu_p^2 / r^3 I^{(1)} I^{(2)} h$$

où $\hat{I}^{(1)}$ et $\hat{I}^{(2)}$ sont les opérateurs de spin des noyaux d'hydrogène 1 et 2, μ_p est le moment magnétique du proton, i et j sont des indices cartésiens. Le tenseur de rang deux $\hat{I}^{(1)} \hat{I}^{(2)}$ agit sur les variables de spin. Le tenseur de rang deux T représente la partie spatiale de l'interaction spin-spin. On peut déduire à partir de l'algèbre du moment angulaire que tous les éléments de matrice de la perturbation \hat{V}_{SS} entre les états ortho et para du formaldéhyde disparaissent. Cela parce qu'on ne peut pas représenter un triangle ayant les cotés 2, 1 et 0 qui sont les rangs du tenseur $\hat{I}^{(1)} \hat{I}^{(2)}$, le spin total des états ortho et para respectivement.

Le terme d'interaction spin-rotation est la somme des contributions nucléaire et électronique. Il est difficile d'estimer la contribution du deuxième terme. Chapovsky a abordé uniquement les calcul de la contribution nucléaire^[Cha,2001].

Pour avoir une valeur complète et plus fiable du terme total C , les tenseurs nucléaire C^{nucl} et électronique $C^{\text{él}}$ ont été déterminés *ab initio*. La contribution électronique $C^{\text{él}}$ peut être définie de point de vue théorique comme la dérivée seconde de l'énergie électronique $E^{\text{él}}$ par rapport au moment angulaire rotationnel J et au spin nucléaire I . La contribution nucléaire C^{nucl} dépend uniquement de la géométrie moléculaire.

Les calculs *ab initio* des composantes cartésiennes du tenseur spin-rotation ont été réalisés par Cristina Puzzarini. Le calcul est au niveau CCSD (coupled-cluster singles and doubles) augmenté par un traitement perturbatif des excitations triples – CCSD(T)^[Rag], corrélant tous les électrons et utilisant l'ensemble de bases core-valence (augmenté) (aug)-cc-pCVnZ ($n = T, Q$)^{[Dun][Ken][Woo]}. Les valeurs géométriques d'équilibre de la molécule sont celles données par Carter et Handy^[Car]. Tous les calculs ont été réalisés avec une version personnelle du programme ACES2^[Sta] et utilisant des bases de fonctions dépendantes de perturbation (connues comme les orbitales rotationnelles atomiques London – LAOs) dans le but d'améliorer la convergence de l'ensemble de bases^[Gau]. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.2 et comparés avec les données expérimentales existantes dans la littérature. Les trois premières composantes cartésiennes du tenseur, éléments diagonaux du tenseur spin-rotation, sont en accord avec les valeurs de Fabricant et al.^[Fab]. Grâce à la spectroscopie haute résolution nous pouvons avoir accès à ces éléments. Via la structure hyperfine il y a désaccord sur les deux dernières composantes. La valeur du paramètre spin-rotation mesurée est trois fois plus grande que celle utilisée par Chapovsky^[Cha,2001].

	(all)CCSD(T)/aug-cc-pVQZ			vibrationally averaged	Fabricant et al 1977	Chapovsky 2001
	total	electronic	nuclear			
$C(H)$						
C_{aa}	-6.50	+124.50	-131.00	-4.77	-3.71(16)	
C_{bb}	+2.00	+17.46	-15.46	+1.94	+2.09(4)	
C_{cc}	-2.77	+26.60	-29.37	-2.56	-2.41(22)	
C_{ab}	± 21.92	∓ 77.82	± 99.90	± 21.00		-6.78
C_{ba}	± 3.74	∓ 9.91	± 13.65	± 3.64		0.00

^a Ref. Fabricant et al. (1977): MBER spectroscopy.

Tableau IV. 2. Composantes cartésiennes du tenseur spin-rotation de H₂CO (en kHz)

Les corrections zero-point vibrationnel (ZPV) au niveau des tenseurs spin-rotation ont été obtenues en utilisant l'approche perturbative. Les corrections vibrationnelles, calculées au niveau (all)CCSD(T)/cc-pCVTZ, sont définies par la différence entre les valeurs vibrationnelles moyennées et les valeurs à l'équilibre et ensuite rajoutées aux valeurs (all)CCSD(T)/aug-cc-pCVTZ.

Le calcul est réalisé selon les équations établies par Chapovsky dans l'article mentionné plus haut^[Cha,2001]. La somme sur les nombres quantiques dégénérés (m et σ : les projections sur l'axe Z du référentiel lié au laboratoire, du moment angulaire et du spin total des deux atomes d'hydrogène respectivement) associés à une paire ortho/para $|\Psi\rangle/|\Psi'\rangle$ est donnée par:

$$|\Psi\rangle = \sum_{K_a} A_{K_a} |J, K_a\rangle$$

$$|\Psi'\rangle = \sum_{K'_a} A'_{K'_a} |J', K'_a\rangle$$

$$\sum_{m,\sigma} |\langle \Psi | V_{sr} | \Psi' \rangle|^2 = \frac{1}{4} (2J+1)(2J'+1) \times \quad (IV.1)$$

$$\left| \sum_{K_a > 0, K'_a > 0} A_{K_a} A'_{K'_a} \Phi(J, K_a | J', K'_a) + \frac{1 + (-1)^{J+K'_a}}{\sqrt{2}} A_1 A'_0 \Phi(J, 1 | J', 0) \right|^2$$

Les notations utilisées dans cette équation se reportent aux calculs des éléments de matrice dans une base toupie symétrique:

$$\Phi(J, K_a | J', K'_a) = \sum_n \sqrt{2n+1} C_q^n \begin{pmatrix} J' & n & J \\ -K'_a & q & K_a \end{pmatrix} \times \left[y(J) (-1)^n \begin{Bmatrix} J' & J & n \\ 1 & 1 & J \end{Bmatrix} + y(J') \begin{Bmatrix} J & J' & n \\ 1 & 1 & J' \end{Bmatrix} \right] \quad (IV.2)$$

où (:::) sont les symboles 3j; {:::} sont les symboles 6j;

$$y(J) = (J(J+1)(2J+1))^{1/2} \quad (IV.3)$$

Les parités de K_a (ortho) et K'_a (para) imposent de prendre en compte uniquement $q = \pm 1$ des composantes sphériques du tenseur spin-rotation $C_q^{(n)}$ de rang n ($n = 1, 2$).

Les valeurs des composantes spin-rotation sphériques $C_{\pm 1}^{(1)}$ et $C_{\pm 1}^{(2)}$ peuvent être calculées à partir de composantes cartésiennes du tenseur, calculées *ab initio* (voir tableau précédent):

$$C_{\pm 1}^{(2)} = \mp \frac{1}{2} (C_{ab} + C_{ba}); \quad C_{\pm 1}^{(1)} = \frac{1}{2} (C_{ab} - C_{ba}) \quad (IV.4)$$

IV.2.1.3 Le taux de décohérence

L'interaction spin-rotation crée une cohérence entre les niveaux ortho et para proches en énergie, qui est détruite par les collisions, avec un taux Γ_{op} . Comme il a été montré précédemment, dans le sous chapitre consacré au modèle de relaxation quantique, les résultats de mesures d'élargissement collisionnel peuvent être considérés comme une estimation quantitative pour Γ_{op} .

L'auto-élargissement (collisions H_2CO-H_2CO) dépend de l'interaction dipole-dipole électrique. Son moment dipolaire est $\mu(H_2CO) = 2.3321(5) \text{ D}^{[Fab]}$. Le premier article important à ce sujet^[Ner], présente les résultats obtenus dans le domaine millimétrique pour $J = 1, \dots, 9$ pour une pression de 0.5 Torr (1 Torr = 133 Pa), qui donne un coefficient d'auto-élargissement de $1.57 \times 10^8 \text{ s}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$. Une étude récente en CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy) à 50 mTorr a donné un coefficient d'élargissement collisionnel de $1.88 \times 10^8 \text{ s}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$ ^[Cor]. Cette valeur a été aussi rapportée par Burkart et Schramm^[Bur] pour l'élargissement de la transition infrarouge $4_{14}-5_{12}$ dans la bande ν_1 . Nous avons retenu cette valeur pour les calculs du taux de conversion dans le cas de H_2CO pur.

Cependant dans les protoétoiles, l'élargissement collisionnel est essentiellement dû aux collisions avec H_2 , le principal constituant de ce milieu. Dans ce qui suit nous allons présenter les données de la littérature sur les coefficients d'élargissement de H_2CO en collision avec H_2 , dans le but d'attribuer une valeur pour $\Gamma_{H_2CO-H_2}$.

Cet élargissement est dominé par une interaction dipole-quadrupole ($Q(H_2) = 0.8 \text{ D} \cdot \text{Å}^{[Ner]}$). Nerf, dans l'article que nous avons mentionné plus haut, a donné une valeur de $3.47 \times 10^7 \text{ s}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$ pour des pressions partielles de H_2CO comprises entre 100 – 200 mTorr et une pression partielle de H_2 jusqu'à 900 mTorr. Burkart et Schramm^[Bur] trouvent une valeur plus grande pour le coefficient d'élargissement, $7.68 \times 10^7 \text{ s}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$, pour une pression comprise entre 0.1 et 10 Torr. Comme il est difficile de conclure sur la qualité de ces valeurs expérimentales, nous avons réalisé les calculs de taux de conversion dans des conditions astrophysiques avec une valeur moyenne de $\Gamma_{H_2CO-H_2} = 5 \times 10^7 \text{ s}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$.

Tous les résultats expérimentaux présentés plus haut ont été obtenus à la température ambiante. Il est connu que l'élargissement collisionnel augmente avec l'inverse de la température. Cela est montré par Green^[Gre], qui a calculé les taux de collisions «state-to-state» pour des températures comprises entre 10 et 300 K. Mais ces valeurs ne sont pas utiles pour notre calcul car le taux Γ_{op} est défini pour chaque transition, partant d'un état défini vers les autres états de même symétrie (ortho ou para). Néanmoins la dépendance en température est réelle. Nous avons utilisé l'équation semi-empirique suivante^[Bir]:

$$\Gamma(T) = \Gamma(T_0) \left(\frac{T_0}{T} \right)^n \quad (IV.5)$$

avec T_0 la température ambiante, $n = 1$ pour l'interaction dipole-dipole et $n = 0.8$ pour l'interaction dipole-quadrupole.

Le coefficient d'élargissement dépend de l'état quantique, mais avec des différences de quelques pourcents^{[Ner][Gre]}. Ainsi les largeurs de raies sont quasi indépendantes du nombre

quantique rotationnel J . Cela a été confirmé par Niko van Hulst *et al.*^[Nik]. Pour cette raison nous considérons dans cette étude que les deux valeurs $\Gamma_{\text{H}_2\text{CO-H}_2\text{CO}}$ et $\Gamma_{\text{H}_2\text{CO-H}_2}$ sont dépendantes de la température mais indépendantes de la paire ortho-para considérée.

IV.2.2 Discussion

Les niveaux d'énergie ont été calculés pour $J \leq 50$ et $K_a \leq 50$. Toutes les paires ortho-para possibles ont été identifiées et prises en compte pour le calcul des taux de conversion. Les paires de niveaux ayant la contribution la plus importante dépendent, comme nous l'avons précisé auparavant, de la différence d'énergie ω_{op} et du facteur de Boltzmann. Dans le tableau IV.1 sont présentées les paires classées en fonction de l'importance de leur contribution (dernière colonne). Les cinq premières paires sont les plus significatives à température ambiante^[Cha,2001]. Le taux de décohérence $\Gamma(T_0)$ vaut $1.88 \times 10^8 \text{ s}^{-1}/\text{Torr}$ à la température $T_0 = 300\text{K}$ et le taux de conversion de spin nucléaire est donné en considérant les collisions $\text{H}_2\text{CO} - \text{H}_2\text{CO}$. L'importance des paires avec des valeurs de J faibles est essentielle pour la validité des calculs à basse température. La dernière colonne du Tableau IV.1 montre que la contribution de ces paires, faible à température ambiante, devient significative à basse température.

Dans les figures suivantes nous présentons la comparaison de ces contributions (en unités logarithmiques) à 30 K et à 300 K, en suivant l'évolution des séries de type $\Delta J \leq 1$ marquée par un maximum qui représente la paire la plus importante pour la conversion. Nous remarquons qu'à 30 K la contribution la plus importante est apportée par la paire: $(J, K_a) - (J', K'_a) = (3,1) - (4,0)$ suivie par la paire $(9,1) - (8,2)$. Les autres paires ont une contribution plus faible à la conversion.

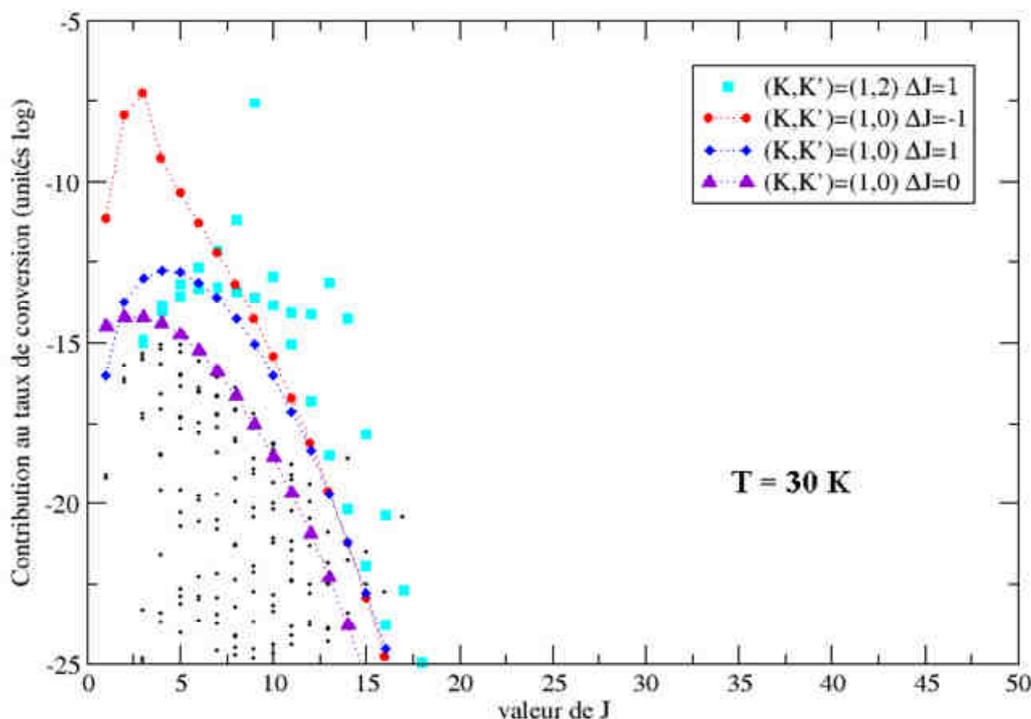


Figure IV. 3. Contributions à la conversion des paires de niveaux couplés de H_2CO à 30 K

Quand on considère les paires de niveaux couplés pouvant induire la conversion à 300 K on remarque qu'il y a un nombre plus grand de paires qui y contribuent, parmi lesquelles la plus importante est $(J, K_a) - (J', K'_a) = (17, 3) - (18, 2)$, qui fait partie de la série $\Delta J = +1$. L'autre paire qui peut être remarquée sur la Figure IV.4 comme ayant un apport important à la conversion est $(J, K_a) - (J', K'_a) = (9, 1) - (8, 2)$, faisant partie de la série $\Delta J = -1$.

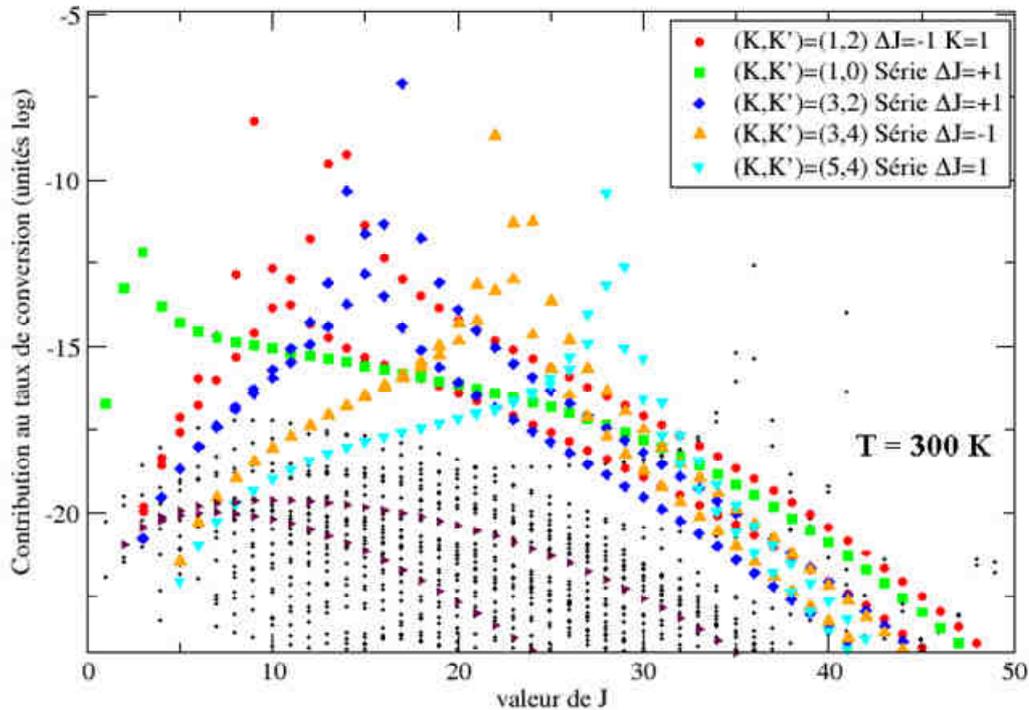


Figure IV. 4. Contributions à la conversion des paires de niveaux couplés de H_2CO à 300 K

A partir de l'identification des paires de niveaux de H_2CO qui peuvent induire la conversion nous présentons dans la figure IV.5 le taux de conversion en fonction de la température, en incluant toutes les paires.

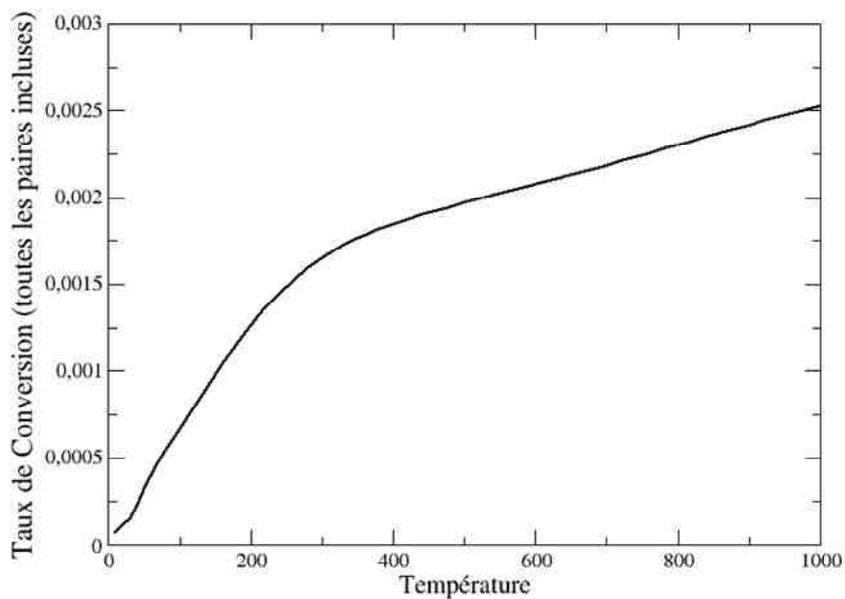


Figure IV. 5. Taux de conversion en fonction de la température (toutes paires incluses)

Afin de comparer les valeurs mesurées et les valeurs expérimentales nous avons calculé le taux de conversion de H_2CO à $T = 300 \text{ K}$. La valeur que nous avons obtenue est $\gamma_{\text{H}_2\text{CO}} = 3.08 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour une pression de 1 Torr et à la température ambiante, en considérant toutes les paires ortho-para possibles. Cette valeur est trois fois plus grande que la valeur expérimentale obtenue par Peters et al.^[Pet,1999], et trente fois la valeur calculée par Chapovsky^[Cha,2001]. Ce dernier désaccord n'est pas surprenant, le paramètre spin – rotation que nous avons utilisé est trois fois plus grand que celui utilisé de Chapovsky et il apparaît au carré dans l'équation II.34.

Afin de considérer la conversion dans un environnement astrophysique, nous avons considéré les collisions avec H_2 en tenant compte de la dépendance en température. Nous avons donc calculé le taux de conversion pour différents environnements caractérisés par leur température et leur pression (ou plutôt leur densité de H_2) en remplaçant la valeur $\Gamma_{\text{H}_2\text{CO-H}_2\text{CO}}$ par celle de $\Gamma_{\text{H}_2\text{CO-H}_2}$.

La dépendance en température du temps caractéristique de conversion ($1/\gamma$) est présentée dans la Figure IV.5. Le taux de décohérence $\Gamma(T)$ est de $11.8 \times 10^8 \text{ s}^{-1}/\text{Torr}$ pour $T = 30 \text{ K}$, conforme à l'équation IV.5.

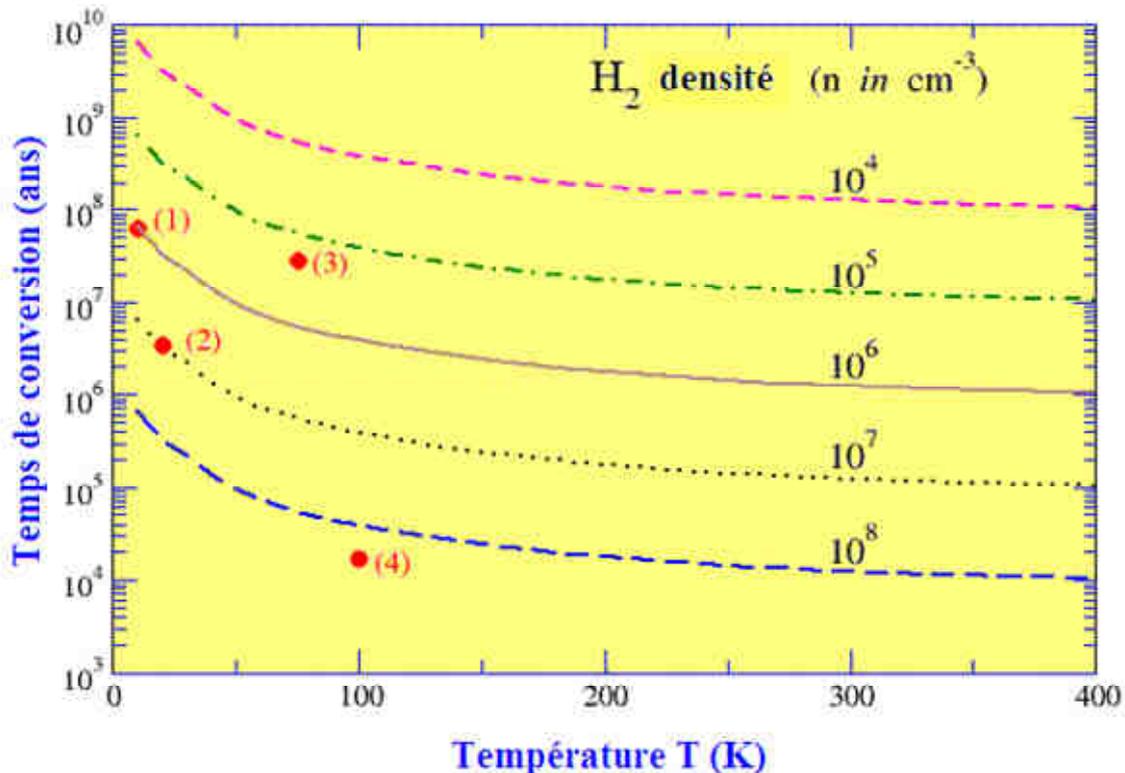


Figure IV. 6. Temps de conversion de H_2CO induite par collisions non réactives avec H_2

La Figure IV.6 donne une vue résumée des résultats de ces calculs. Le temps de conversion caractéristique (en années) pour différentes conditions de densité de l'hydrogène ($n = 10^4$ à 10^8 cm^{-3}) est représenté en fonction de la température. Les points représentent les conditions de cinq milieux astrophysiques caractérisés par le couple $(n(\text{H}_2), T)$ que l'on retrouve dans le tableau suivant.

La raison pour laquelle nous avons choisi cinq environnements caractérisés par des densités de H₂ et des températures différentes (Tableau IV.3) est qu'ils représentent les différentes étapes dans l'évolution d'une protoétoile.

Source	Type	Densité n(H ₂)	Température	Temps de conversion
(1) L1544	Coeur préstellaire	10 ⁶ cm ⁻³	5-10 K	6.2 10 ⁷ ans
(2) DM – Tau	Disque protoplanétaire	10 ⁷ cm ⁻³	30 K	3.4 10 ⁶ ans
(3) Orion PDR	Orion région de prédissociation	2×10 ⁵ cm ⁻³	75 K	2.8 10 ⁷ ans
(4) IRAS16293–2422	Protoétoile	3×10 ⁸ cm ⁻³	100 K	1.7 10 ⁴ ans
HH - 54	Source d'éjection	≥10 ⁸ cm ⁻³	650 K	1.1 10 ⁷ ans

Tableau IV. 3. Taux de conversion de H₂CO calculé pour différents milieux interstellaires

Selon le scénario actuellement admis, confirmé par l'observation, les étoiles se forment en groupe à partir de la contraction gravitationnelle d'une nébuleuse, un nuage de gaz et de poussière, qui se fragmente en plusieurs cœurs protostellaires. Ceux-ci se contractent en leur centre en formant une étoile, tandis que la matière en périphérie se retrouve sous forme d'une enveloppe et d'un disque d'accrétion. Ce dernier disparaît généralement avec le temps.

La formation de la grande majorité des étoiles, celles de masse égale ou inférieure à celle du soleil, s'effectue en quatre phases définies par les propriétés du spectre de ces objets. Au début de leur formation, les protoétoiles sont enfouies dans un environnement de gaz et de poussière (dit enveloppe) qui empêche la radiation lumineuse de nous parvenir ; ces objets ne peuvent être observés que dans le domaine des ondes radio et des rayons X qui parviennent à traverser cette enveloppe (classe 0). On nomme cet état globulaire obscur. A mesure que l'enveloppe s'amincit (classe I) puis disparaît (classe II), le rayonnement infrarouge (provenant notamment du disque d'accrétion) et le rayonnement visible (provenant de l'étoile) finissent par nous parvenir. Lorsque le disque d'accrétion s'amenuit et que s'y forment les planètes, cet excès infrarouge diminue (classe III).

Alors plusieurs questions se posent: la molécule reste-t-elle un temps sur la surface? La molécule n'est plus isolée, la rotation est-elle gênée? Les niveaux ortho et para se rapprochent, la conversion peut être accélérée? Y a-t-il réflexion spéculaire?

Ce sont aussi les questions que les astrophysiciens se posent. Nous donnons comme exemple un extrait (original en anglais) de l'article de Crovisier^[Cro] :

«Si les températures basses obtenues par les observations de H₂O dans les comètes Halley et Hale-Bopp sont confirmées, on peut se demander quelle est la signification de ces températures. Représentent-elles la température de formation des molécules de H₂O, comme on a pensé dans un premier temps? Même si l'eau qui se trouve dans les comètes a été formée dans les nuages froids, les réactions chimiques conduisant à sa formation sont des réactions exothermiques, vraisemblablement produisant de l'eau chaude. Mais est-il possible que H₂O

se rééquilibre à la température du noyau de la comète pendant son accumulation de long terme? Dans ce cas la température de spin va donner davantage d'informations importantes, mais d'une nature un peu différente. Malheureusement, aucune information n'est disponible sur le rapport ortho/para (OPR) de H₂O interstellaire: des raies rovibrationnelles observées par ISO (Infrared space observatory) dans plusieurs objets ont été observées en absorption et sont saturées; les transitions rotationnelles aussi sont optiquement épaisses.

Évidemment, on a besoin de plus d'informations sur les taux de conversion ortho-para dans des conditions adéquates aux noyaux glacés des comètes.»

Pour expliquer les phénomènes qui peuvent intervenir quand la molécule approche de la surface nous nous sommes intéressés aux études d'interaction de surface, dont la plupart sont relatives à H₂. Dans le déroulement du chemin parcouru par la molécule la première étape est l'orientation de la molécule par rapport à la surface. Cela détermine la manière dont la molécule interagit avec les couches électroniques de la surface. A ce stade il y a deux phénomènes possibles: la physisorption et la chemisorption. Cela peut conduire à une diminution de la force de liaison entre les atomes de la molécule, jusqu'à sa destruction. Par la suite une réorientation des protons dans la molécule peut être générée, et peut ainsi induire la conversion.

Pour avoir une vision d'ensemble nous avons cherché les scénarios possibles de formation et d'interaction entre les molécules et les surfaces des grains proposés par les astrophysiciens. Il y a encore des problèmes et controverses autour de la possible existence des sources des molécules. Les grains glacés ont été directement ou indirectement identifiés et sont, vraisemblablement, des sources importantes des molécules volatiles, au moins à des grandes distances héliocentriques. Le manteau organique des grains est potentiellement une source importante des différentes molécules et radicaux, mais les mécanismes qui peuvent générer efficacement ces produits sont méconnus.

L'interaction gaz-surface est la principale voie de formation des molécules H₂ dans le milieu interstellaire^[Gou].

Les grains interstellaires se comportent comme un catalyseur à partir de la formation la plus simple - H₂, jusqu'à des phénomènes chimiques plus complexes^[Lem]. Prenons l'exemple de H₂ qui se forme sur les surfaces. Les possibles scénarios sont:

- l'adsorption du gaz sur les grains: collision entre H – grain, adaptation thermique,
- l'adhérence sur la surface (ou volume),
- la diffusion: mobilité sur la surface,
- la réaction: recombinaison et formation de H₂,
- la désorption: éjection de H₂ excité.

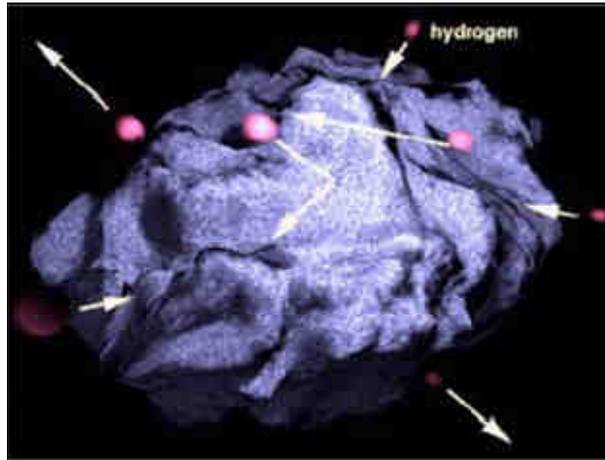


Figure IV. 7. ^[Lem] Atomes d'hydrogène en interaction avec un grain interstellaire

Les caractéristiques des grains sont:

- la morphologie (cristalline, micro- ou poly- cristalline, amorphe),
- le rôle des défauts,
- la porosité, le rapport surface/ unité de volume,
- la distribution de la taille d'un seul grain (0.01 à 0.5 μm),
- la température de la surface,
- le processus d'adsorption,
- le type d'interaction avec la surface (physisorption versus chemisorption),
- sites de liaison et énergies,
- les morphologies des glaces et couverture des surfaces (manteaux de glace, mélanges).

Les caractéristiques des atomes, des molécules et l'interaction avec la surface prises en compte sont:

- le flux des atomes arrivant à la surface, température cinétique,
- le coefficient d'adhérence,
- la mobilité, échelle de temps: temps passé sur la surface, temps de migration (10^{-12} à 10^{-3} s),
- le processus de formation,
- l'efficacité de recombinaison,
- la cinétique de désorption (mobilité activée thermiquement?).

Interactions des atomes et molécules avec les surfaces:

- la physisorption (interaction van der Waals),
- la chemisorption (liaison covalente).

Désorption sur les grains résultant de:

- chauffage (collisions, des rayons cosmiques),
- crépitement (réactions chimiques, désorption photo-induite),
- réactions chimiques (exothermicité, énergie stockée).

IV.2.3 Conclusion

Pour les cinq environnements caractéristiques des protoétoiles on observe que les temps de conversion sont extrêmement longs. A titre de comparaison, l'équilibre chimique dans un nuage moléculaire dense ($n(\text{H}_2) = 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$, $T = 10 \text{ K}$) est typiquement atteint après 10^7 ans^[Mark]. Il va être atteint plus vite dans les environnements encore plus denses que nous avons considérés ici. Dans le cas d'une protoétoile de Classe 0, IRAS16293-2422, le temps de conversion dans la partie dense et chaude de son atmosphère (cœur chaud de la protoétoile), est plus court ($\gamma = 10^4$ ans). Ce temps de conversion est comparable à la durée de vie du formaldéhyde dans le gaz chaud conduisant à sa destruction ou à sa transformation dans des molécules plus complexes^[Char]. Dans tous les milieux considérés ici la conversion entre les isomères ortho et para de H_2CO est peu probable. La conversion n'est pas interdite, mais le taux est insignifiant pour la phase gaz. La mesure de rapport ortho/para peut donc à priori être utilisée comme une méthode fiable de la température de formation de la molécule.

Cependant, le mécanisme de conversion étudié n'implique que les collisions non réactives. D'autres processus impliquant une réaction peuvent être à l'origine de la conversion de H_2CO . Ils incluent les réactions chimiques avec un proton interstellaire^[Dal], l'échange de protons attachés aux carbone et à l'oxygène dans H_3CO^+ (protonation de H_2CO par H_3^+) suivi d'une recombinaison dissociative^[Dic], mais aussi les interactions des molécules adsorbées en surface, qui se produisent sur les grains interstellaires. Tous ces processus, en particulier le dernier, doivent être évalués pour avoir une vue globale sur les taux de conversion de spin nucléaire des molécules dans le milieu interstellaire. Dans la section suivante nous allons étudier la conversion de la molécule CH_3F à basse pression et mettre en évidence le rôle de la conversion de la molécule sur les parois. CH_3F n'est pas une molécule présente dans le milieu astrophysique, mais l'étude est utile pour comprendre ce qui peut se passer à la surface des grains.

IV.3 Rôle des surfaces: Etude expérimentale avec CH_3F

Dès le début de ce travail en 2004, nous avons envisagé de réduire la pression autant que possible. L'objectif est de pouvoir ensuite extrapoler aux pressions astrophysiques.

Parallèlement, de récents travaux sur la conversion de H_2CO (par Bechtel et Schramm^[Bec]) ont révélé une influence assez grande et inattendue des surfaces, supposées non magnétiques. Des mesures du taux de conversion ont été réalisées dans des cellules de diamètres et natures différents (acier, laiton, cuivre). Ces auteurs ont observé une accélération de la conversion à basse pression, comme le montre la figure IV.8, et concluent que la source en est l'interaction avec la surface de la cellule de mesure. Pour argumenter cette affirmation ils présentent des résultats en fonction de différents paramètres liés à la surface: le diamètre de la cellule de mesure, la nature de la surface, la pression. Ainsi :

- les expériences ayant comme paramètre le diamètre de la cellule de mesure, montrent que la pression P_0 pour laquelle le taux de conversion dû à la surface devient comparable à la contribution volumique du taux de conversion est plus grande pour la cellule ayant le plus petit diamètre. Ainsi, ce raisonnement présente un avantage : en diminuant le diamètre de la cellule on peut travailler à des pressions accessibles expérimentalement, comme nous l'avons évoqué dans le chapitre précédent.

- en rajoutant de l'argon dans la cellule, comme gaz inerte, dans le but d'augmenter la pression totale (le nombre de collisions en volume), la contribution de la surface à la conversion de spin diminue.

- les taux de conversion de spin nucléaire obtenus en fonction de la nature des parois de la cellule de mesure (acier, laiton, cuivre) sont différents.

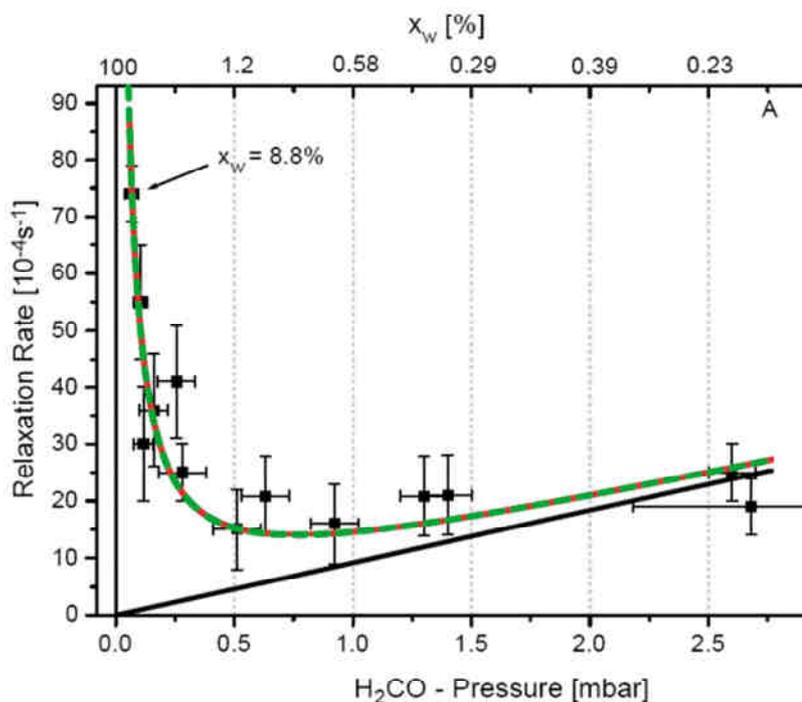


Figure IV. 8. [Bec] Taux de conversion à basse pression

Nature de la surface de la cellule de mesure	γ_v/p $s^{-1} \text{ mbar}^{-1}$	γ_s s^{-1}
acier	$(9 \pm 4) \times 10^{-4}$	$(900 \pm 100) \times 10^{-4}$
laiton	$(11 \pm 4) \times 10^{-4}$	$(315 \pm 30) \times 10^{-4}$
cuivre	$(11 \pm 4) \times 10^{-4}$	$(460 \pm 40) \times 10^{-4}$

Tableau IV. 4. H₂CO: Taux de conversion en fonction de la nature de la surface d'après Bechtel *et al.*^[Bec] (1 bar = 750.062 Torr)

IV.3.1 Evaluation de la contribution de la surface

Jusqu'à présent, la contribution de la surface pour la conversion de spin était donnée par la valeur extrapolée suite à l'ajustement de γ à pression nulle.

Pour prendre en compte les interactions molécule–molécule et molécule–surface, le taux de conversion est exprimé par la somme de deux contributions^[Bec]:

$$\gamma = x_s \gamma_s + x_v \gamma_v \quad (\text{IV.6})$$

γ_s : contribution des interactions avec la surface

γ_v : contribution des collisions binaires entre molécules dans le volume.

Ces contributions sont pondérées par le nombre relatif de collisions avec la surface et les autres molécules, respectivement:

$$x_s = \frac{N_s}{N_s + N_v} \quad \text{et} \quad x_v = \frac{N_v}{N_s + N_v} \quad (\text{IV.7})$$

où N_s et N_v sont respectivement le nombre d'interactions avec la surface et le nombre d'interactions avec les autres molécules.

Les expressions de N_s et N_v sont déterminées en considérant le nombre de collisions par seconde avec les parois et avec les autres molécules suivant la théorie cinétique des gaz.

Considérons une paroi de surface S , perpendiculaire à un axe x . Une molécule ayant une vitesse $v_x > 0$ (ce déplaçant dans le sens des x positifs) est susceptible d'entrer en collision avec la paroi dans un intervalle de temps Δt si elle se situe à une distance $v_x \Delta t$ de la paroi. Ainsi, toutes les molécules situées dans un volume $S v_x \Delta t$, et dont la composante de vitesse suivant l'axe x est positive, vont atteindre la paroi dans le temps Δt . Le nombre total de collisions au cours de cet intervalle de temps est égal au volume $S v_x \Delta t$ multiplié par la densité (nombre de particules par unité de volume), n de molécules. Toutefois, pour prendre en compte toutes les vitesses de l'échantillon, il faut intégrer sur toutes les valeurs positives de v_x , pondérées par la distribution des probabilités de vitesse:

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} e^{-Mv_x^2/2RT}$$

Le nombre de collisions avec la surface s'écrit:

$$N_s = nS\Delta t \int_0^{\infty} v_x f(v_x) dx$$

$$\int_0^{\infty} v_x f(v_x) dv_x = \sqrt{\frac{M}{2\pi kT}} \int_0^{\infty} v_x e^{-Mv_x^2/2kT} dv_x = \sqrt{\frac{kT}{2\pi M}}$$

Par conséquent, le nombre de collisions sur la surface est donné par:

$$N_s = \frac{1}{4} S n \bar{v}$$

Les collisions peuvent avoir lieu soit entre molécules identiques (A-A) soit entre molécules différentes (A-B). De ce fait nous allons exprimer cette vitesse moyenne, avec laquelle une molécule s'approche d'une autre molécule dans le volume V, en fonction de la vitesse moyenne de la molécule A, qui a pour expression:

$$\bar{v}_A = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}}$$

M_A est la masse molaire de la molécule A.

Prenons le cas général d'une collision de la molécule A avec une molécule B. La vitesse moyenne avec laquelle la molécule A s'approche de la molécule B est:

$$\bar{v} = \bar{v}_{AB} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu_{AB}}} = \sqrt{\frac{m_A}{\mu_{AB}}} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_A}} = \sqrt{\frac{m_A}{\mu_{AB}}} \bar{v}_A$$

où $\mu_{AB} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ est la masse réduite, m_A et m_B sont les masses moléculaires et $k = R/N_A$.

Si $m_A = m_B$, on a donc des collisions de type A-A et la vitesse moyenne est donnée par:

$$\bar{v} = \bar{v}_{AA} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu_{AA}}} = \sqrt{2} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_A}} = \sqrt{2} \bar{v}_A$$

Le libre parcours moyen est la distance moyenne parcourue par une molécule entre deux collisions. Si une molécule subit des collisions avec une fréquence ν , elle passe un temps $t = 1/\nu$ en parcours libre entre les collisions ($\nu = \bar{v}_{AA} \sigma n = \sqrt{2} \bar{v}_A \sigma n = \frac{\sigma \bar{v}_A P}{kT} = \frac{1}{t}$) et, par conséquent, parcourt une distance $(1/\nu) \bar{v}_{AA}$. Le libre parcours moyen est donc donné par:

$$\lambda = \frac{\bar{v}_A}{\nu} = \bar{v}_A t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{n\sigma}$$

Le nombre total de collisions par unité de temps est égal au produit du volume V avec la densité n (nombre de particules par unité de volume) divisé par le temps t:

$$N_v = \frac{nV}{t} = nV \frac{\bar{v}_A}{2\lambda} = nV \frac{\sqrt{2}\bar{v}_A n\sigma}{2} = \frac{n^2}{\sqrt{2}} V\sigma\bar{v}_A$$

En conclusion nous avons:

$$N_s = \frac{1}{4} S n \bar{v} \text{ et } N_v = \frac{n^2}{\sqrt{2}} V \sigma \bar{v} \quad (\text{IV.8})$$

où S et V sont la surface et le volume de la cellule de mesure dans notre cas et σ est la section efficace de collision.

IV.3.1.1 Calcul de la section efficace de collision

Nous présentons maintenant comment nous avons calculé cette section efficace de collision (σ). Le libre parcours moyen^[Hir] s'exprime :

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{n\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{kT}{P\sigma} = \frac{v}{\Gamma}$$

où Γ représente les collisions qu'une molécule subit dans une seconde.

D'après la loi des gaz parfaits $\frac{P}{kT} = n$, avec P la pression, n la densité des molécules, k la constante de Boltzmann et T la température. La section efficace de collision est alors donnée par :

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\Gamma kT}{P v} \quad (\text{IV.9})$$

$\Gamma \cong 1.4 \times 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ Torr}^{-1} = 1.0526 \times 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ est le taux de décoherence.

$v = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$; $v = 426 \text{ m s}^{-1} \cong 430 \text{ m s}^{-1}$ est la vitesse moyenne des molécules (CH_3F).

$M(^{13}\text{CH}_3\text{F}) = 35 \text{ g mol}^{-1}$ est la masse molaire de CH_3F .

Le calcul numérique donne une valeur : $\sigma = 7.17 \text{ nm}^2$

IV.3.1.2 La pression – paramètre clé

Une valeur de pression joue un rôle de repère dans nos mesures : c'est la pression pour laquelle la moitié des molécules subit des collisions avec la surface et l'autre moitié de molécules avec les autres molécules. Cette pression P_0 est donnée par:

$$P_0 = \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{S kT}{V \sigma} \quad (\text{IV.10})$$

Les pondérations x_s et x_v s'expriment en fonction de cette valeur de pression, P_0 :

$$x_s = \frac{P_0}{P + P_0} \text{ et } x_v = 1 - x_s = \frac{P}{P + P_0} \quad (\text{IV.11})$$

Par conséquent, le taux de conversion total en fonction de la pression s'écrit:

$$\gamma = \frac{P_0}{P + P_0} \gamma_s + \frac{P}{P + P_0} \gamma_v \quad (\text{IV.12})$$

En choisissant convenablement les dimensions de la cellule de mesure, il est possible de se placer dans les conditions rendant observable les effets des surfaces.

Nous avons effectué des mesures dans trois cellules de rapport surface/volume différents, de natures de la surface différentes, dans le domaine de pression 30 mTorr - 420 mTorr. Dans le calcul de la surface et du volume nous avons pris en compte les dimensions de la cellule de mesure ainsi que celle du tube en verre qui fait la liaison avec le tube d'enrichissement. Les caractéristiques des trois cellules sont résumées dans le tableau IV.5.

Type de cellule	Longueur (cm)	Diamètre interne. (mm)	S/V (cm ⁻¹)	P ₀ (mTorr)
Cellule en verre	20	3	12,91	1,98
Cellule en verre	50	1,5	20,41	3,13
Cellule dorée	10	0,8 (Hauteur); 10 (largeur)	18,84	2,88

Tableau IV. 5. Caractéristiques des cellules de mesure

IV.3.2 Résultats expérimentaux pour CH₃F

L'expérience est décrite dans le chapitre précédent, en utilisant la technique de dérive induite par laser pour obtenir l'enrichissement.

Nous avons réussi à diminuer la pression jusqu'à 30 mTorr. La limite de l'expérience apparaît quand la pression diminue: l'enrichissement devient beaucoup moins efficace et surtout l'absorption devient très faible (forte détérioration du rapport signal/bruit).

La courbe ci-dessous présente les taux de conversion expérimentaux obtenus pour des pressions comprises entre 30 et 400 mTorr.

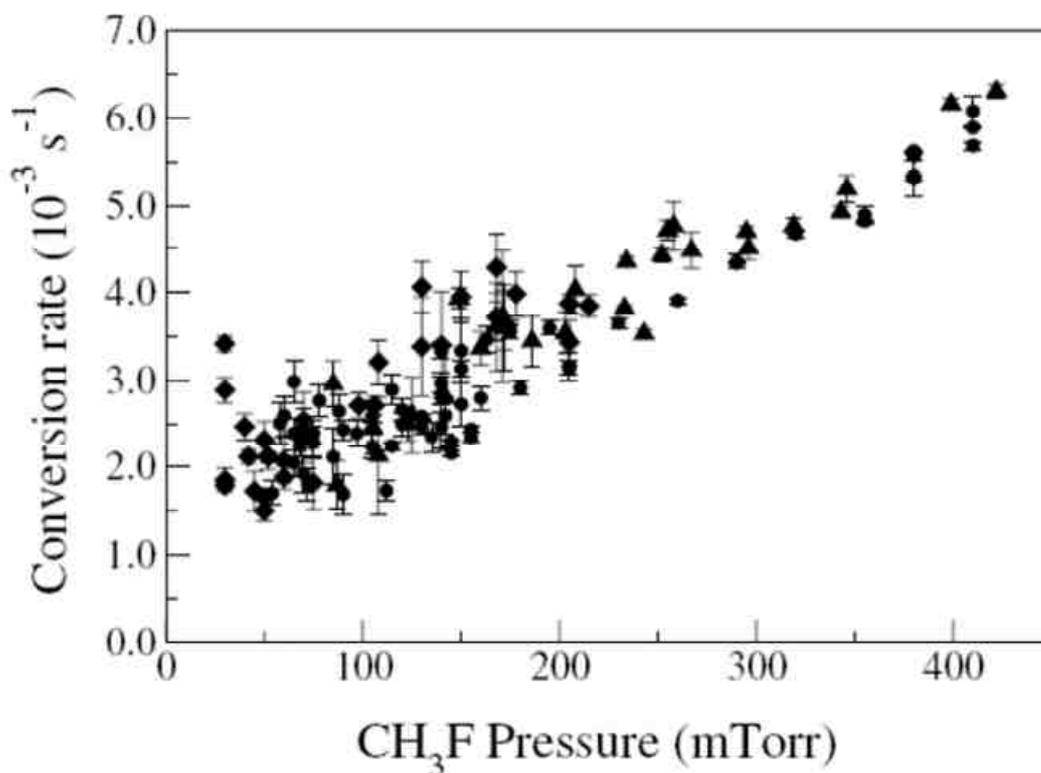


Figure IV. 9. Mesures de taux de conversion en fonction de la pression

Les points expérimentaux pour les cellules de 20 cm en verre sont représentés par des cercles, ceux pour les cellules de 50 cm en verre par des losanges et ceux pour les cellules dorées par des triangles.

Quel que soit la nature et le rapport S/V , pour des valeurs de la pression supérieures à 200 mTorr, tous les points expérimentaux semblent se trouver sur une droite. Le taux de conversion est linéaire en fonction de la pression, selon le Modèle de Relaxation Quantique. C'est le résultat attendu, puisque nous sommes dans le cas où la plupart des molécules subissent des collisions entre elles, $x_v \approx 1$.

Si on veut réaliser un ajustement linéaire de toutes les données présentées dans la figure ci-dessus, nous obtenons des résultats très différents des résultats des études antérieures. Dans le but de mettre en évidence les phénomènes qui peuvent intervenir à basse pression, nous avons réalisé un ajustement linéaire des données obtenues à des pressions supérieures à 200 mTorr et nous avons soustrait cette contribution linéaire de l'ensemble des points expérimentaux. C'est ce que montre la figure IV.10:

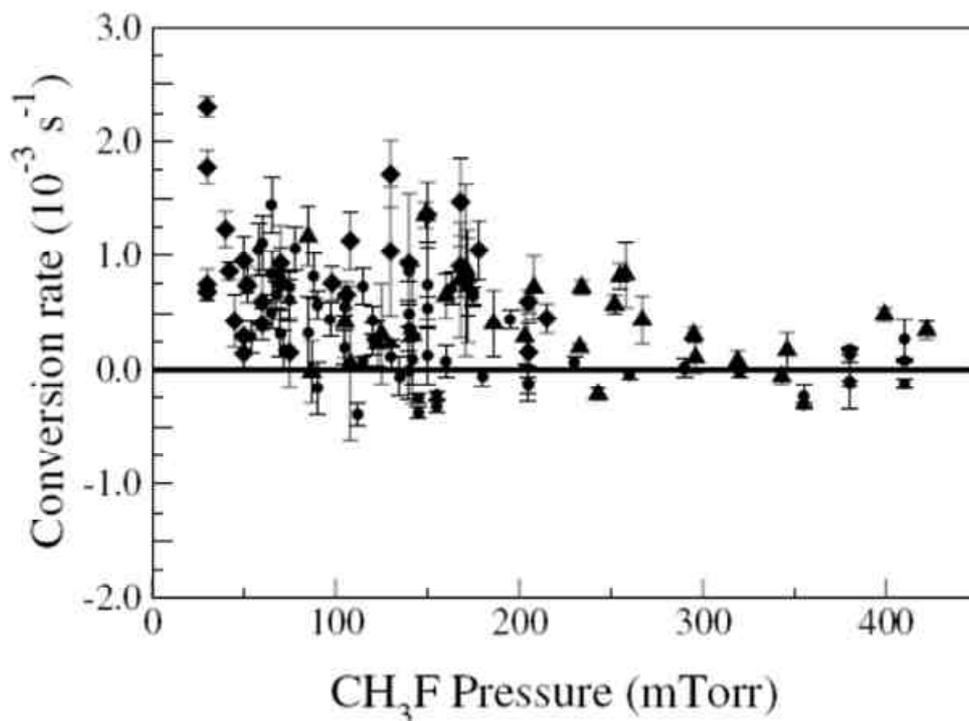


Figure IV. 10. Taux de conversion fonction de la pression (soustraction de la contribution volumique)

Cette figure montre explicitement la dépendance non linéaire du taux de conversion à basse pression. Le même comportement a été observé par Bechtel *et al.*^[Bec] pour des mesures de conversion de H_2CO , avec une mise en évidence encore plus prononcée. Malgré les limitations indiquées plus haut, nous pouvons observer une accélération du taux de conversion à faible pression.

Les valeurs du taux de conversion γ_s pour les cellules en verre sont en bon accord entre elles si on considère que les incertitudes obtenues correspondent à un écart-type. Le taux obtenu pour les cellules en verre de 20 cm, est moins bien déterminé à cause de manque de données en dessous de 100 mTorr. Puisque l'effet de la surface de verre est le même, quelles que soient les dimensions des cellules, nous avons pris en considération toutes les données concernant les deux cellules en verre afin de réaliser un ajustement global, prenant aussi en compte leur dépendance en fonction de P_0 . Cela conduit à la valeur du taux de conversion pour une surface en verre de:

$$\gamma_s = 20.4(14) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$$

Pour réaliser l'ajustement des points expérimentaux nous avons utilisé l'expression du taux de conversion comportant les deux contribution, γ_s et γ_v .

La figure IV.11 montre la courbe calculée à l'aide de l'équation 3, avec ces paramètres et $P_0 = 2$ mTorr.

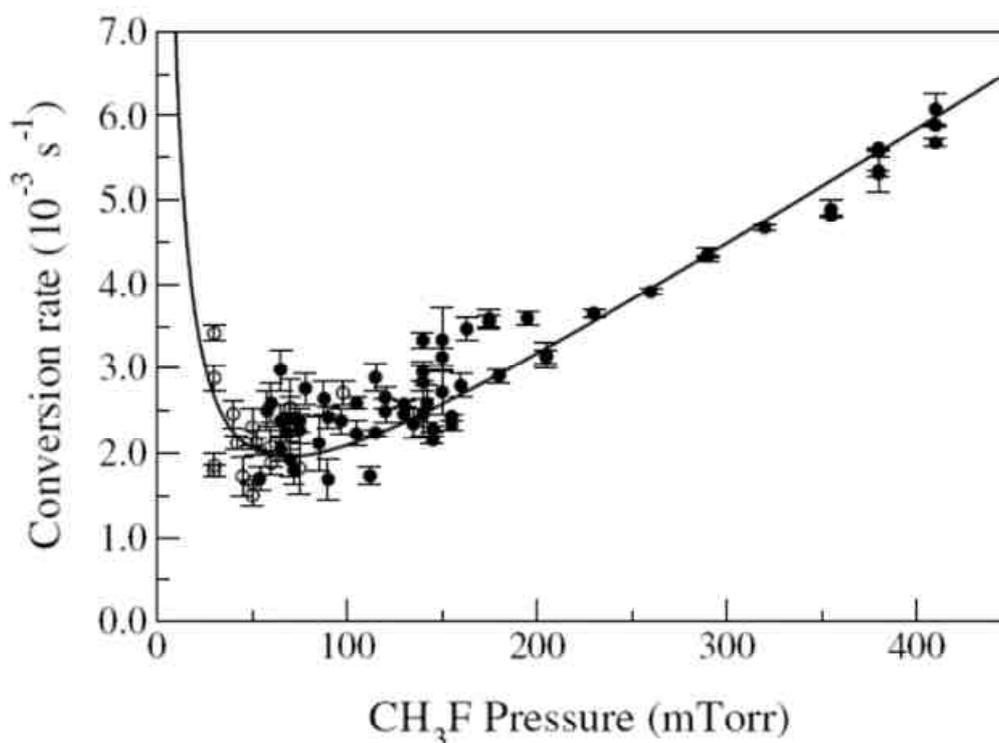


Figure IV. 11. Taux de conversion en fonction de la pression pour les cellules en verre

Etudions maintenant la détermination de γ_s et γ_v . Si on prend les données correspondant à chaque cellule, il n'est pas possible de séparer ces contributions qui s'avèrent fortement corrélées. En ajustant toutes les données, correspondant aux trois cellules, nous obtenons:

$$\gamma_v = 14.16(9) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ Torr}^{-1} \quad \gamma_s = 21.0(12) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$$

Pour étudier une éventuelle différence entre les surfaces en verre et or, nous avons d'abord calculé γ_v avec toutes les données obtenues pour des pressions supérieures à 200 mTorr:

$$\gamma_v = 14.28(13) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$$

Nous avons constaté que cette valeur est en concordance avec les résultats précédents pour cet ensemble d'expériences à base pression. Nous fixons par la suite cette valeur afin d'ajuster les données obtenues à basse pression, et donc pour calculer la contribution de la surface, γ_s , pour les trois cellules de notre étude. Les résultats sont présentés dans le tableau IV.6:

Type de cellule	Longueur (cm)	S/V (cm ⁻¹)	P ₀ (mTorr)	Nombre de données	γ_s (s ⁻¹)
Cellule en verre	20	12,91	1,98	63	30,9 (38)×10 ⁻³
Cellule en verre	50	20,41	3,13	30	18,7 (11)×10 ⁻³
Cellule dorée	10	18,84	2,88	30	49,2 (48)×10 ⁻³

Tableau IV. 6. Caractéristiques et contribution de la surface γ_s pour les trois cellules

Pour les cellules dorées nous obtenons un taux γ_s significativement plus grand que celui des cellules en verre. Cette cellule a été conçue initialement pour des mesures en champ électrique. La surface de verre couverte d'une couche d'or joue le rôle d'électrodes. Ce type de cellule n'est que partiellement dorée. Le rapport surface dorée/surface en verre est de $y_s = 0.6$. Le taux γ_s mesuré est donc le résultat des interactions avec la surface en verre et celle en or. Comme nous avons déjà obtenu la valeur de γ_s pour une surface en verre, nous pouvons par conséquent estimer la contribution de la surface dorée à l'aide de l'expression:

$$\gamma_s = y_s \gamma_s^{\text{or}} + (1 - y_s) \gamma_s^{\text{verre}} \quad (\text{IV.8})$$

Nous obtenons:

$$\gamma_s^{\text{or}} = 64.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}, \text{ soit trois fois la contribution du verre.}$$

IV.3.3 Discussion

Les mesures que nous avons obtenues montrent une augmentation du taux de conversion à basse pression, avec une efficacité plus grande dans le cas d'une surface dorée que dans le cas d'une surface en verre, même si les valeurs de ces taux sont de même ordre de grandeur. Nagels a réalisé des mesures sur CH_3F pour des différentes natures de la surface (acier, verre, or, Fe_2O_3 , SnCl , bande magnétique de magnétophone)^[Nag,1998]. Les expériences ont été réalisées à des pressions au dessus de 200 mTorr. Aucune différence du taux de conversion entre les surfaces n'a été observée, à l'exception du cas de la bande magnétique^[Nag,1998]. Dans sa thèse, Nagels discute tout de même d'une éventuelle contribution de la surface. Il a observé que dans la situation où le gaz entre en contact avec une petite surface de connexion (1 cm^2 entre la cellule test et le volume en équilibre) en cuivre, l'extrapolation des dépendances linéaires de la conversion en fonction de la pression donne une valeur comparable au taux de conversion en volume : $4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour une pression de 0,5 Torr. Quand la surface des cellules en acier est couverte de paraffine le taux de conversion augmente à une valeur de $\approx 9 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ pour une pression de 0,5 Torr^[Nag,1998]. Bechtel *et al.*^[Bec] ont aussi mesuré des taux différents selon la surface.

Quand la pression diminue, la probabilité d'une collision avec les parois devient plus grande que celle d'une collision avec les autres molécules du gaz. Selon le Modèle de Relaxation Quantique, une collision inélastique peut induire le changement de spin uniquement si la molécule se trouve sur une paire de niveaux ortho et para interagissant entre eux. A basse pression une limite maximale du taux de collision avec la surface peut être estimée à partir de la vitesse moyenne ($\bar{v} \cong 430 \text{ m/s}$) et du libre parcours moyen, qui ne peut pas dépasser les dimensions de la cellule. Si on considère les plus courtes distances, $\lambda \cong 1 \text{ mm}$: $\Gamma_s = \bar{v} / \lambda = 4.3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Une telle valeur, qui est beaucoup plus petite que celle du taux de décohérence dans le cas des collisions molécule-molécule, donne un taux de conversion γ_s de quelques ordres de grandeur plus petit que la valeur observée. En conséquence la conversion de spin nucléaire selon le MRQ peut se produire mais ce processus est marginal. Le MRQ ne peut pas expliquer en totalité l'augmentation du taux de conversion à basse pression. Il est nécessaire de considérer les processus directs.

Des mesures sur H_2 physisorbé sur des métaux (Ag, Cu) à basse température ont montré une accélération de la conversion avec une différence évidente entre les deux surfaces^[Kas]. Nous proposons dans ce qui suit des descriptions réalistes des phénomènes qui peuvent avoir lieu pendant l'interaction de CH_3F avec la surface et qui peuvent conduire à la conversion de spin. Les nombreuses études théoriques et expérimentales de la molécule d'hydrogène sont les seules analyses quantitatives sur la conversion de spin sur une surface. Cela va nous permettre de mieux comprendre pour quelle raison la conversion est si efficace sur la surface. On peut penser que les atomes d'hydrogène de CH_3F comme ceux de H_2CO jouent un rôle similaire que ceux de H_2 .

IV.3.3.1 Orientation de la molécule

L'orientation de la molécule par rapport à la surface détermine la dynamique de l'interaction molécule-surface, c'est à dire quelle partie de la molécule interagit avec la surface. Une des conséquences de la dépendance de l'orientation est l'effet stérique (steering le terme anglais), proposé comme une méthode de conversion de spin et un outil de séparation pour les molécules ortho et para H_2 ^[Kas]. Les taux de conversion obtenus montrent qu'il existe une différence significative de la conversion entre la rotation de type hélicoptère (quand l'axe moléculaire de H_2 est parallèle à la surface) et celle de type roue (cartwheel le terme anglais) (l'axe moléculaire de H_2 est perpendiculaire à la surface). L'orientation perpendiculaire est plus efficace pour la conversion de spin que l'orientation parallèle. Comme pour le cas de H_2 , la préférence de s'orienter dans une direction de la molécule CH_3F peut contribuer à la conversion. Les interactions de la surface avec des atomes d'hydrogène de la molécule en rotation, avec l'axe moléculaire perpendiculaire (hélicoptère) ou parallèle (roue) par rapport à la surface, peuvent avoir des efficacités différentes. On peut penser à des mouvements équivalents pour H_2CO . L'effet stérique est considéré comme l'étape initiale pour deux autres processus, qui peuvent générer le changement de la configuration des spins à l'intérieur de la molécule.

IV.3.3.2 Processus possibles au niveau de la surface

Le premier processus, d'origine électrostatique, a été proposé par Kasai *et al.*^[Kas] et Ilisca^[Ili]. Ilisca a théoriquement étudié la conversion de H_2 sur une surface métallique. Les résultats ont montré un taux de conversion plutôt rapide. L'efficacité est liée à l'existence des couches électroniques sur la surface où des charges électriques sont concentrées à proximité des molécules adsorbées. Pour expliquer la conversion de spin un mécanisme en deux étapes a été développé: une interaction coulombienne est responsable du changement d'état rotationnel de H_2 , alors que l'interaction hyperfine de contact est responsable du changement de l'état de spin nucléaire de H_2 . Cette interaction de contact implique les électrons de type *s* de la molécule de H_2 , qui ainsi exposent leurs protons à un champ magnétique inhomogène qui induit un déphasage dans la précession des spins nucléaires. Les résultats montrent le rôle dominant de cette interaction hyperfine pour le processus de conversion de H_2 ^[Kas]. Un tel comportement électrostatique peut se produire dans le cas de CH_3F , son intensité dépendant de la partie de la molécule qui interagit avec la surface (effet stérique). L'interaction de contact est supposée plus efficace si les atomes d'hydrogène sont directement soumis aux charges de la surface. Mais si l'atome de fluore est en contact avec la surface, ceci influe sur le nuage électronique de la molécule, dans sa globalité, et modifie ainsi le champ magnétique interne induit par l'interaction spin-rotation.

Le deuxième processus ayant comme source l'effet stérique, récemment proposé pour la molécule de H_2 , est un mécanisme chimique d'échange de protons^[Bunt]. L'interaction molécule-surface est décrite par un système de trois spins formé entre les spins de H_2 , temporairement immobilisé, et un spin de la surface. Les liaisons chimiques impliquées sont la liaison covalente et la liaison d'hydrogène et η^2 -liaison. Cette dernière liaison est spécifique pour les surfaces métalliques. Les atomes d'hydrogène ne sont plus fixés dans l'espace et peuvent changer leurs positions^[Bunt]. La conversion est la conséquence de la destruction de la cohérence entre les niveaux ortho et para, due à l'évolution plutôt rapide de l'état de liaison. L'efficacité de la conversion dépend fortement du temps de vie du système formé et de la présence des interactions d'échange entre les deux atomes d'hydrogène de la molécule.

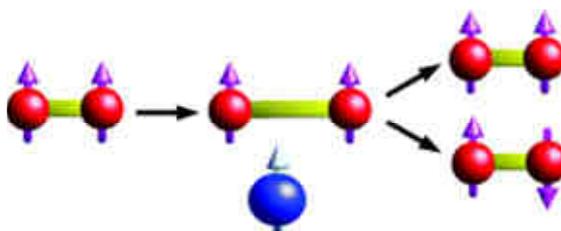


Figure IV. 12. Schéma de conversion de H_2 sur une surface^[Bunt].

IV.3.3.3 Efficacité des processus proposés

L'efficacité du mécanisme décrit précédemment dépend de la capacité de la molécule à tourner. Si la rotation de la molécule est empêchée par immobilisation sur la surface pendant un temps de l'ordre de quelques microsecondes, la différence d'énergie entre les niveaux ortho et para est alors de l'ordre de grandeur de l'interaction magnétique intramoléculaire qui implique les spins^[Lim]. Ce mécanisme n'est pas efficace pour H_2 , qui n'a pas assez de spins. En revanche il peut être possible d'appliquer cela à $^{13}CH_3F$, pour lequel la conversion est plus importante, avec des taux de conversion similaires autant pour les surfaces en verre que pour les surfaces en or.

Un autre point important dans l'étude de la conversion sur les surfaces est l'action des surfaces magnétiques. Cet aspect n'a pas été étudié dans le cadre de ce travail. Néanmoins, on peut faire quelques hypothèses et se référer aux expériences antérieures. Si on considère des surfaces paramagnétiques comme l'acier^[Bec], la conversion de spin peut être due à l'interaction magnétique des spins de l'hydrogène avec les centres paramagnétiques, comme par exemple les spins des électrons non appariés. Quelques études en phase gaz ont montré que, en présence de l'oxygène paramagnétique, la conversion est fortement accélérée pour H_2 , mais les taux sont inchangés pour $^{13}CH_3F$ ^[Cha,1999] et H_2CO ^[Pet,2006]. La contribution de l'oxygène est trop faible dans ces cas. Nous pensons que c'est la même situation pour les surfaces paramagnétiques, parce que la perméabilité relative de l'oxygène et celle de l'acier sont du même ordre de grandeur (autour de 1). La bande magnétique^[Nag,1998] et la poudre de $Fe(OH)_3$ ^[Cha,1985] génèrent une conversion plus rapide que pour les autres surfaces. Cet effet a été observé quelle que soit la pression. Cela signifie que le champ magnétique produit par la surface remplit en partie le volume. Ainsi, plus la pression est grande, plus le nombre de molécules soumises au champ magnétique est grand, et plus la conversion est rapide. Ce terme magnétique doit être pris en compte comme un terme supplémentaire dans l'équation du taux de conversion.

IV.3.3.4 Conclusion

L'augmentation du taux de conversion à basse pression ne peut donc pas être expliquée à l'aide du modèle de relaxation quantique. Elle est le résultat de processus directs au niveau de la surface, à l'inverse de ce qui se passe en phase gaz (en volume). Les arguments sont qualitatifs et nécessitent la validation par des mesures expérimentales quantitatives sur les interactions gaz- surface. Néanmoins des scénarios semblables à ceux que nous avons décrits dans ce chapitre existent aussi au niveau de la compréhension des phénomènes qui peuvent se manifester sur la surface des grains interstellaires.

CHAPITRE V

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Conclusion et perspectives

L'objectif de ce travail est l'étude de la conversion de spin pour des molécules en environnement raréfié. Dans cette situation le terme d'interaction à l'origine du couplage entre les niveaux ortho et para est du même ordre de grandeur que le terme de décohérence de ces mêmes niveaux provoquée par les collisions. Le modèle de relaxation quantique développé pour traiter les collisions binaires a montré ses limites pour décrire les collisions entre les molécules et les parois, mises en évidence à basse pression.

Dès lors que l'on parle de basse pression, il est naturel de penser au milieu astrophysique pour lequel les modèles physico-chimiques dépendent des informations qui en sont extraites, i.e. les émissions ou absorptions caractéristiques des transitions entre niveaux d'énergie des molécules présentes. En comparant les signaux détectés pour différents isomères, d'une même molécule, il est possible, sous certaines hypothèses, d'en déduire le rapport entre les populations de chaque espèce d'isomères de spin, ainsi que leur température de formation. L'hypothèse permettant cette détermination est que la conversion de spin nucléaire est strictement interdite, ce que nos expériences démentent. Il est très utile pour les astrophysiciens d'avoir une estimation de la durée de vie des isomères dans les conditions de température et de pression adéquates et de les comparer à d'autres temps caractéristiques propres au milieu astrophysique.

Rappelons la démarche de notre premier travail: à partir du modèle de relaxation quantique (MRQ) nous avons étudié théoriquement la conversion de spin nucléaire du formaldéhyde, H_2CO , dans les régions de formation d'étoiles induite par des collisions non réactives avec les molécules H_2 . La seconde partie s'est inscrite dans le cours logique de notre démarche puisqu'il s'agit de confirmer et d'illustrer nos résultats théoriques par des mesures expérimentales. La molécule CH_3F a été à ce titre un excellent «outil» pour ces études car, connaissant les principaux paramètres de la conversion, elle nous donne la possibilité de discriminer les effets négligeables à forte pression mais essentiels lorsque les collisions intermoléculaires sont moins nombreuses, mettant ainsi en évidence les collisions avec les parois (surfaces).

La démarche de l'estimation du taux de conversion pour H_2CO a donné l'occasion de collaborer avec des scientifiques appartenant à des domaines différents. Grâce aux travaux spectroscopiques de Müller *et al.*^[Mül] nous avons d'abord identifié des paires ortho-para de H_2CO les plus importantes qui peuvent être couplées par les interactions magnétiques intramoléculaires. Les paires de niveaux les plus importantes pour la conversion de spin nucléaire à des températures caractéristiques des milieux interstellaires ont été considérées. Les études théoriques antérieures réalisées par Chapovsky ont montré que pour H_2CO les interactions spin-spin ne contribuent pas au couplage des niveaux et que seules les interactions spin-rotation peuvent induire la conversion de spin nucléaire. Le calcul *ab-initio* des composantes cartésiennes du tenseur spin-rotation a été réalisé par C. Puzzarini (méthode

CCSD(T), ACES2 program). Il faut remarquer que les termes non diagonaux du tenseur spin-rotation calculés par ces méthodes n'ont encore jamais été confrontés à l'expérience, quelque soit la molécule.

Un autre terme qui intervient dans l'expression du taux de conversion du modèle de relaxation quantique (MRQ) est le taux de décohérence, qui dans notre cas est induit par les collisions avec les autres molécules H_2CO et avec H_2 – le principal constituant des milieux interstellaires. Sa valeur est estimée à partir des élargissements de raies spectrales $\Gamma=5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}\text{Torr}^{-1}$ (interaction dipole-quadrupole entre H_2CO et H_2). Pour la dépendance en température nous avons considéré la loi empirique décrite par Birnbaum^[Bir], comme nous l'avons présenté dans le chapitre précédent. La raison pour laquelle nous avons choisi cinq environnements caractérisés par des densités de H_2 et températures différentes (conforme Tableau IV.3), guidées par C. Kahane et S. Maret –deux astrophysiciens grenoblois, est qu'ils représentent les différentes étapes dans l'évolution d'une protoétoile.

Les temps de conversion que nous avons obtenus sont très longs en comparaison avec la durée de vie de H_2CO . Dans un premier temps nous pouvons conclure que la conversion est peu probable dans la phase gaz à basse pression et que la méthode de déduire la température de formation des molécules à partir du rapport ortho/para est fiable.

Les mesures disponibles sur certains objets astrophysiques donnent des températures de spin de 10 K à 30 K incompatibles avec la formation de la molécule en phase gaz. La présence et le rôle des grains sont alors évoqués. Naturellement les phénomènes de conversion de spin nucléaire pour les molécules à la surface de ces grains sont à considérer.

C'est en considérant ce phénomène que nous avons mené la seconde partie de ce travail. Des études récentes sur H_2CO avaient déjà montré l'observation d'une remontée du taux de conversion de spin à basse pression, liée à un effet de la surface^[Bec]. Une dépendance avec la nature de la surface avait aussi été observée. Un autre phénomène connu vient renforcer cet argumentaire qui est illustré sur la molécule d'hydrogène, H_2 . Il est possible d'obtenir un échantillon 100% parahydrogène en refroidissant l'échantillon à 20 K, mais ceci nécessite un catalyseur (c'est à dire une surface) pour assurer la conversion de spin nucléaire de l'état $J = 1$ (ortho), métastable à cette température, vers l'état $J = 0$ (para). Le rôle de la surface en tant qu'acteur à la conversion est donc connu et exploité.

La molécule reste-t-elle un temps sur la surface avant de s'en échapper de nouveau ? La rotation est-elle gênée pour la molécule adsorbée à la surface (comme est le cas d'une molécule en matrice)? Dans ce cas, il y a toujours une diminution de l'écart entre les niveaux ortho et para et par conséquent une augmentation du taux de conversion de spin nucléaire.

Toutes ces questions nous ont amené à réaliser des mesures de conversion pour $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ visant à diminuer le plus bas possible en pression. Nous avons mis en évidence la section efficace de collision et une pression caractéristique, pour laquelle le nombre de collisions avec la surface est égal au nombre de collisions binaires. Puisque $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ est moins réactif que H_2CO les mesures de conversion à basse pression ont été plus difficiles. Les ajustements appropriés nous ont permis de montrer explicitement qu'à basse pression la conversion est accélérée, s'écartant de la dépendance linéaire, avec une différenciation de la nature de la surface. Le résultat principal est l'évidence d'une conversion directe lorsque la molécule subit une collision avec la surface et l'abandon pour ces «collisions» du modèle de relaxation quantique. Toutes les collisions avec la surface peuvent contribuer à la conversion

de spin nucléaire alors qu'en volume seules les molécules étant sur des paires de niveaux particulières (Chapitre II) peuvent conduire à la conversion de spin nucléaire.

La conversion de spin nucléaire en phase gazeuse est une méthode alternative à la spectroscopie, pour mesurer certains paramètres moléculaires spécifiques (taux de relaxation, interactions magnétiques intramoléculaires) difficiles à atteindre avec les moyens de la spectroscopie classique. Plus généralement, ce phénomène peut se produire dans les différentes phases de la matière (solide, liquide, gaz et interfaces). Son existence limite la possibilité de considérer les isomères comme des espèces distinctes et d'étudier alors la sélectivité de ces espèces. Sa compréhension intéresse des domaines variés, dont l'astrophysique et la biologie.

BIBLIOGRAPHIE

- [Abo] Abouaf-Marguin L., Vasserot A.-M., Pardanaud C., Michaut X., Chem. Phys. Lett. **447**, 232 (2007)
- [Ant] Antsygin V.D., Atutov S.N., Gel'mukhanov F.Kh., Telegin G.G., Shalagin A.M., Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. **30**, 262 (1979) [JETP Lett. **30**, 243, (1979)]
- [Bah-1] Bahloul K., Irac-Astaud M., Ilisca E. and Chapovsky P.L., J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. **31**, 73 (1998)
- [Bah-2] Bahloul K., Irac-Astaud M., Ilisca E., Chapovsky P.L., J. Phys. B **31**, 73 (1998)
- [Bec] Bechtel C., Elias E., Schramm B.F., J. Mol. Struct. **741**, 97 (2005)
- [Ber] Bernheim R.A., Chun He, Alzetta G., J. Chem. Phys. **92**, 5959 (1990)
- [Bir] Birnbaum G. J., Chem. Phys. **42**, 2455 (1967)
- [Blo] Bloemink H., Light-induced drift of simple molecules and astrophysical implications, PhD Thesis, Leiden (1993)
- [Bon] Bonhoeffer K.F., Harteck P., Z. Phys. Chem., B', 113 (1929)
- [Bunk] Bunker P.R., Molecular Symmetry and Spectroscopy, Academic Press, INC., San Diego, California (1979)
- [Bunt] Buntkowsky G., Walaszek B., Adamczyk A., Xu Y., Limbach H.H., Chaudret B., Phys.Chem.Chem.Phys. **8**, 1929 (2006)
- [Bur] Burkart M., Schramm B., J. Mol. Spectrosc. **217**, 153 (2003)
- [Cac,2003] Cacciani P., Cosléou J., Herlemont F., Khelkhal M., Legrand J., Eur. Phys. J. D **22**, 199 (2003)
- [Cac,2004] Cacciani P., Cosléou J., Herlemont F., Khelkhal M., Lecointre J., Phys. Rev. A **69**, 032704 (2004)
- [Cac,2006] Cacciani P., Cosléou J., Herlemont F., Khelkhal M., Boulet C., Hartmann J.-M., J. Mol. Struct. **780-781**, 277 (2006)
- [Car] Carter S., Handy N.C., J. Mol. Spectrosc. **179**, 65 (1996)
- [Cha,1991] Chapovsky P.L., Phys. Rev. A: **43**, 3624 (1991)
- [Cha,1999] Chapovsky P.L., Hermans L.J.F., Annu. Phys. Rev. Chem. **50**, 315 (1999)
- [Cha,2000] Chapovsky P.L., Eur. Phys. J. D **12**, 297 (2000)
- [Cha,1985] Chapovsky P.L., Krasnoperov L.N., Panfilov V.N., Strunin V.P., Chem. Phys. **97**, 449 (1985)
- [Cha,2001] Chapovsky P.L., J. Mol. Struct. **599**, 337 (2001)

- [Char] Charnley S.B., Tielens A.G., Millar T.J., *Ap. J.* **399**, L71 (1992)
- [Con] Condon E.U., Shortley G.H., *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge at The University Press (1959)
- [Cor] Corner L., Barry H., Hancock G., *Chem. Phys. Lett.* **374**, 28 (2003)
- [Cos] Cosléou J., Cacciani P., Herlemont F., Khelkhl M., Lecointre J., Pracna P., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 352 (2004)
- [Cro] Crovisier J., *Faraday Discuss.* **109**, 437 (1998)
- [Cur] Curl R.F. Jr., Kasper J.V.V., Pitzer K.S., *J. Chem. Phys.* **46**, 3220 (1967)
- [Dal] Dalgarno A., Black J.H., Weisheit J.C., *Astrophys. Lett.* **14**, 77 (1973)
- [Den] [Dennison D.M., *Rev. Mod. Phys.* **3**, 280 (1931)
- [Dic] Dickens J., Irvine W., *Ap. J.* **518**, 733 (1987)
- [Dun] Dunning Jr. T.H., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989)
- [Eli] Eliel E.R., *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics* **30**, 199 (1993)
- [Fab] Fabricant B., Krieger D., Muentner J., *J. Chem. Phys.* **67**, 1576 (1977)
- [Fly] Flygare W.H., *J. Chem. Phys.* **41**, 793 (1964)
- [Fra] Frayer F.J., Ewing G.E., *J. Chem. Phys.* **48**, 781 (1968)
- [Gaus] Gauss J., Ruud K., Helgaker T., *J. Chem. Phys.* **105**, 2804 (1996)
- [Gaut] Gautier-Roy B., Abouaf-Marguin L., Boissel P., *J. Chem. Phys.* **98**, 6827 (1993)
- [Gel] Gel'mukhanov F.Kh., Il'ichov L.V., Shalagin A.M., *Physica A* **179**, 199 (1991)
- [Gou] Gould R.J., Salpeter E.E., *Ap. J.* **138**, 393 (1963)
- [Gre] Green S., *Ap. J. S.* **76**, 979 (1991)
- [Gun] Gunter-Mohr G.R., Townes C.H. and Van Vleck J.H., *Phys. Rev.* **94**, 1191 (1954)
- [Gus,1995] Gus'kov K.I., *JETP* **80**, 400 (1995)
- [Gus,1995] Gus'kov K.I., *J. Phys. B* **32**, 2963 (1999)
- [Hir] Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley New York (1964)
- [Hou,2005] Hougen J. T., Oka T., *Scienc* **310**, 1913 (2005)
- [Hou,1962] Hougen J.T., *J. Chem. Phys.* **37**, 1433 (1962)
- [Hou,1970] Hougen J.T., *NBS Monograph* 115 (1970)

- [Ili,1998] Ilisca E., Bahloul K., Phys. Rev. A **57**, 4296 (1998)
- [Ili,1991] Ilisca E., Phys.Rev.Lett. **66**, 667 (1991)
- [Kas] Kasai H., Dino W.A., Muhida R., Progr. Surf. Sci. **72**, 53 (2003)
- [Ken] Kendall R.A., Dunning Jr. T.H., Harrison R.J., J. Chem. Phys. **96**, 6796 (1992)
- [Kon] Konyukhov V. K., Tikhonov V. I., Tikhonova T. L., *Kratk. Soobshch. Fiz.* **9**, 12 (1988)
- [Kro] Kroto H.W., *Molecular Rotation Spectra*, Dover Publications, Inc. New York (1992)
- [Lan] Landau L.D., Lifshitz E.M., *Mécanique Quantique: La théorie non-relativiste* (Nauka, Moscou, 1974)
- [Lem] Lemaire J.L., *International Astrophysics and Astrochemistry meeting: «Molecules in Space and Laboratory»*, Paris, 14-18 Mai 2007
- [Lim] Limbach H.H., Buntkowsky G., Matthes J., Gründemann S., Pery T., Walaszek B., Chaudret B., *Chem. Phys. Chem.* **7**, 551 (2006)
- [Liu] Liu, W.-K., Marcus R. A., *J. Chem. Phys.* **63**, 272 (1975)
- [Mare] Maret S, Ceccarelli C., Caux E., *Astro.&Astrophys.* **416**, 577 (2004)
- [Mark] Markwick A.J., Millar T.J., Charnley S.B., *Ap. J.* **535**, 256 (2000)
- [Mec] Mecke R., *Z. Physik* **31**, 709 (1925)
- [Mic] Michaut X., Vasserot A.-M., Abouaf – Marguin L., *Vib. Spectr.* **34**, 83 (2004)
- [Mis] Misra B., Sudarshan E.C.G., *J. Math. Phys.* **18**, 756 (1977)
- [Mül] Müller H.S.P., Winnewisser G., Demaison J., Perrin A., Valentin A., *J. Mol. Spectrosc.* **200**, 143 (2000)
- [Mul] Mulliken R.S., *Phys. Rev.* **59**, 873 (1941)
- [Nag,1996] Nagels B., Calas N., Roozmond D.A., Hermas L.J.F. and Chapovsky P.L., *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4732 (1996)
- [Nag,1995] Nagels B., Schuurman M., Chapovsky P.L., Hermans L.J.F., *J. Chem. Phys.* **103**, 5161 (1995)
- [Nagels] Nagels B., Schuurman M., Chapovsky P.L., Hermans L.J.F., *Phys.Rev.A* **54**, 2050 (1996)
- [Nag,1998] Nagels B., *Ph.D Thesis*, Leiden University, The Netherlands (1998)
- [Ner] Nerf Jr. R., 1975, *J. Mol. Spectrosc.* **58**, 451 (1975)
- [Nik] Niko van Hulst F., Ter Meulen J., Dymanus A., *J. Chem. Phys.* **86**, 4461

(1987)

- [Par] Pardanaud C., Ph.D Thesis, LPMMA, Université Paris VI (2007)
- [Pet,2006] Peters G., Schramm B., Ber. Bunsenges Phys. Chem. **7**, 551 (2006)
- [Pet,2000] Peters G., Schramm B., Chem. Phys. Lett. **322**, 424 (2000)
- [Pet,1999] Peters G., Schramm B., Chem. Phys. Lett. **302**, 181 (1999)
- [Pot] Potekhin S.A., Khusainova R.S., Biophys. Chem. **118**, 84 (2005)
- [Puz] Puzzarini C., Cosléou J., Cacciani P., Herlemont F., Khelkhal M., Chem. Phys. Lett. **401**, 357 (2005)
- [Qua] Quack M., Mol. Phys. **34**, 477 (1977)
- [Rag] Raghavachari K., Trucks G.W., Pople J.A., Head-Gordon M., Chem. Phys. Lett. **157**, 479 (1989)
- [Sta] Staton J.F., Gauss J., Watts J.D., Lauderdale W.J., Bartlett R.J., Int. J. Quantum Chem. Symp. **26**, 879 (1992)
- [Sun] Sun Z.-D, Takagi K., Matsushima F., Science **310**, 1938 (2005)
- [Tik] Tikhonov V. I., Volkov A. A., Science **296**, 2363 (2002)
- [Tom] Tomonaga Sin-itiro, The Story of Spin, translated by Takeshi Oka, The University of Chicago Press, Chicago and London (1997)
- [Tow] Townes C.H., Schawlow A.L., Microwave Spectroscopy (McGraw-Hill, New York, 1955)
- [Tud-1] Tudorie M., Khelkhal M., Cosléou J., Cacciani P., Surf. Science **601**, 1630 (2007)
- [Tud-2] Tudorie M., Cacciani P., Cosléou J., Herlemont F., Khelkhal M., Puzzarini C., Maret S., Kahane C., A&A **453**, 755 (2006)
- [Uy] Uy D., Cordonnier M., Oka T., Phys. Rev. Lett. **78**, 3844 (1997)
- [Veb] Veber S. L., Bagryanskaya E. G., Chapovsky P. L., JETP **102**, 76 (2006)
- [Wig] Wigner E., Z. Phys. Chemie **B23**, 28 (1933)
- [Wof] Wofsy S.C., Muenter J.S. and Klemperer W., J. Chem. Phys. **55**, 2014 (1971)
- [Woo] Woon D.E., Dunning Jr. T.H., J. Chem. Phys. **103**, 4572 (1995)

ANNEXES

Annexe 1. Propriétés de transformations des coordonnées rotationnelles.

Rotations équivalentes

	R_α^π	R_z^β
θ	$\pi - \theta$	θ
φ	$\varphi + \pi$	φ
χ	$2\pi - 2\alpha - \chi$	$\chi + \beta$
\hat{J}_x	$\hat{J}_x \cos 2\alpha + \hat{J}_y \sin 2\alpha$	$\hat{J}_x \cos \beta + \hat{J}_y \sin \beta$
\hat{J}_y	$\hat{J}_x \sin 2\alpha - \hat{J}_y \cos 2\alpha$	$-\hat{J}_x \sin \beta + \hat{J}_y \cos \beta$
\hat{J}_z	$-\hat{J}_z$	\hat{J}_z

Tableau A1.1. Propriétés de transformation des angles d'Euler et des composantes du moment angulaire rovibronique \hat{J}

R_α^π est une rotation de π radians des axes du repère lié à la molécule (x, y, z) autour d'un axe dans le plan xy faisant un angle α avec l'axe x .

R_z^β est une rotation de β radians des axes du repère lié à la molécule (x, y, z) autour de l'axe z .

Prenons un exemple : puisque l'angle χ fait partie de la fonction Ψ_R uniquement par l'intermédiaire du facteur $e^{iK\chi}$ ce type de rotation génère l'effet suivant sur la fonction d'onde rotationnelle :

$$\Psi_R = \Psi_{JKM}(\theta, \chi, \phi) \xrightarrow{C_n} \Psi_{JKM}(\theta, \chi + 2\pi/n, \phi) = e^{2\pi i K/n} \Psi(\theta, \chi, \phi) \quad (A1.1)$$

Remarque : parce qu'il y a uniquement deux fonctions pour une valeur donnée de J et M et pour une énergie donnée, c'est-à-dire Ψ_{JKM} et Ψ_{J-KM} , le caractère d'une telle rotation C est :

$$\chi'_C = e^{2\pi i m K/n} + e^{-2\pi i m K/n} = 2 \cos(2\pi m K/n), \text{ si } K \neq 0$$

$$\chi'_C = 1, \text{ si } K = 0$$

Exemples : CH_3X , CD_3X , NH_3 et ND_3 . Ces molécules appartiennent au groupe ponctuel rotationnel C_3 , qui a les éléments E , C_3 et C_3^2 .

Utilisant les opérateur échelle $\hat{J}_m^\pm = (\hat{J}_x \pm i\hat{J}_y)$, il est possible d'écrire les équations des opérateurs:

$$\begin{aligned}
R_z^\beta \hat{J}_m^\pm &= \left[(\hat{J}_x \cos \beta + \hat{J}_y \sin \beta) \pm i(\hat{J}_y \cos \beta - \hat{J}_x \sin \beta) \right] R_z^\beta \\
&= \left[\cos \beta \hat{J}_m^\pm \mp i \sin \beta \hat{J}_m^\pm \right] R_z^\beta \\
&= e^{\mp i \beta} \hat{J}_m^\pm R_z^\beta
\end{aligned} \tag{A1.2}$$

et

$$\begin{aligned}
R_\alpha^\pi \hat{J}_m^\pm &= \left[(\hat{J}_x \cos 2\alpha + \hat{J}_y \sin 2\alpha) \pm i(\hat{J}_x \sin 2\alpha - \hat{J}_y \cos 2\alpha) \right] R_\alpha^\pi \\
&= e^{\pm i 2\alpha} \hat{J}_m^\pm R_\alpha^\pi
\end{aligned} \tag{A1.3}$$

Ainsi

$$\begin{aligned}
R_z^\beta |J, K, \pm M\rangle &= R_z^\beta N(\hat{J}_m^-)^K (\hat{J}_s^\pm)^M |J, 0, 0\rangle \\
&= e^{+iK\beta} |J, K, \pm M\rangle
\end{aligned} \tag{A1.4}$$

et

$$R_z^\beta |J, -K, \pm M\rangle = e^{-iK\beta} |J, -K, \pm M\rangle \tag{A1.5}$$

De la même façon il en résulte :

$$\begin{aligned}
R_\alpha^\pi |J, K, \pm M\rangle &= R_\alpha^\pi N(\hat{J}_m^-)^K (\hat{J}_s^\pm)^M |J, 0, 0\rangle \\
&= (-1)^J e^{-i2K\alpha} |J, -K, \pm M\rangle
\end{aligned} \tag{A1.6}$$

et

$$R_\alpha^\pi |J, -K, \pm M\rangle = (-1)^J e^{i2K\alpha} |J, K, \pm M\rangle \tag{A1.7}$$

Ce qui donne les expressions généralisées suivantes :

$$R_z^\beta |J, K, M\rangle = e^{iK\beta} |J, K, M\rangle \tag{A1.8}$$

et

$$R_\alpha^\pi |J, K, M\rangle = (-1)^J e^{-2iK\alpha} |J, -K, M\rangle \tag{A1.9}$$

Annexe 2. Dipôle magnétique

Les propriétés magnétiques de la matière s'expliquent par la présence de courants microscopiques dans la matière, liés au mouvement des électrons autour du noyau, et au moment magnétique propre d'un électron. En physique quantique, on considère que les électrons et autres particules élémentaires, comme le proton, possèdent leur propre moment magnétique, qui est lié au moment cinétique intrinsèque des particules. Ces particules chargées de spin non nul se comportent comme un dipôle magnétique qui par conséquent interagit avec un champ magnétique externe ou créé par une autre particule de spin non nul (interaction dipôle-dipôle ou spin-spin).

En électromagnétisme, on appelle spire de courant un circuit électrique fermé parcouru par un courant électrique. L'effet principal d'une spire de courant est de créer dans son voisinage un champ magnétique de forme relativement complexe. Il permet de comprendre la notion de dipôle magnétique. Dans tous les cas, le phénomène n'est jamais parfaitement circulaire : il est modélisé par la notion de spire circulaire de courant. Le circuit le plus simple est un cercle (aussi appelé *boucle*) pour lequel le mouvement de l'ensemble des électrons est circulaire. On peut considérer que le mouvement d'un électron autour d'un atome est circulaire, et correspond donc, de manière imagée, à une spire de courant.

En notant r le rayon de la spire circulaire, A la surface, et I le courant qui la parcourt, le moment magnétique s'écrit :

$$\vec{\mu} = I\vec{A} \quad (\text{A2.1})$$

Si une charge q se déplace à la vitesse v le long de cette spire :

$$\mu = \frac{qrv}{2}, \text{ pour une spire circulaire} \quad (\text{A2.2})$$

$$\vec{\mu} = q \frac{\vec{r} \wedge \vec{v}}{2}, \text{ pour une surface quelconque} \quad (\text{A2.3})$$

$\vec{\mu}$ est perpendiculaire au plan de la trajectoire.

Le moment angulaire orbital est :

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p} \text{ avec } \vec{p} = m\vec{v} \quad (\text{A2.4})$$

Ainsi le moment magnétique peut s'écrire :

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2m} \vec{L} \quad (\text{A2.5})$$

De cette expression il résulte que le moment magnétique est proportionnel au moment angulaire orbital \vec{L} .

Pour un noyau on remplace le moment angulaire classique \vec{L} par le moment angulaire de spin $\vec{I} = \hbar \vec{S}$.

$$\vec{\mu} = g_N \frac{q\hbar}{2m_N} \vec{S} = g_N \mu_N \vec{S} = \gamma \hbar \vec{S} \quad (\text{A2.6})$$

où $\mu = g_N \mu_N s = s \hbar \gamma$

$\mu_N = \frac{q\hbar}{2m_N} = 5,05078317(20) \times 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$ le magnéton nucléaire

g_N est le facteur nucléaire

s est la valeur de spin

γ est le rapport gyromagnétique (en $\text{T}^{-1} \text{s}^{-1}$)

Champ créé par un moment dipolaire

Soit $\vec{\mu}$ au centre du système de coordonnées (x, y, z) et orienté dans le sens de z positif. $\vec{\mu}$ produit un champ magnétique \vec{B} possédant la symétrie cylindrique autour de l'axe z. On cherche à calculer le champ magnétique $\vec{B}(\mathbf{M})$ créé au point M(r, θ) situé dans le plan $y=0$.

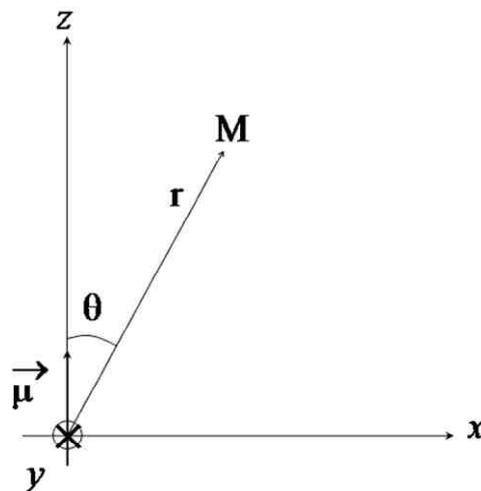


Figure A2.1.

Les composantes de \vec{B} sont (selon à la loi de Biot-Savart) :

$$\begin{cases} B_x = \frac{\mu_0 \mu}{4\pi r^3} (3 \sin \theta \cos \theta) \\ B_y = 0 \\ B_z = \frac{\mu_0 \mu}{4\pi r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \end{cases} \quad (\text{A2.7})$$

avec $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$ la perméabilité magnétique du vide.

Sous la forme vectorielle la plus générale :

$$\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{I}{r^3} \left[3(\vec{\mu} \cdot \vec{i})\vec{i} - \vec{\mu} \right] \text{ avec } \vec{i} = \frac{\vec{r}}{r} \quad (\text{A2.8})$$

Interaction du dipôle magnétique

L'énergie d'interaction d'un circuit dans le champ s'écrit :

$$U = -I\phi = -I \int_A \vec{B} \cdot d\vec{A} = -I\vec{B} \cdot \int_A d\vec{A} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (\text{A2.9})$$

car par la définition d'un dipôle magnétique, la surface A du circuit est suffisamment petite pour pouvoir considérer le champ magnétique comme uniforme.

Annexe 3. Calcul des composantes tensorielles

k = 1

$$A_q^k \rightarrow \begin{cases} A_0^1 = iA_z \\ A_1^1 = -\frac{i}{\sqrt{2}}(A_x + iA_y) = -\frac{i}{\sqrt{2}}A_+ \quad [\text{Lan}] \\ A_{-1}^1 = \frac{i}{\sqrt{2}}(A_x - iA_y) = \frac{i}{\sqrt{2}}A_- \end{cases}$$

k = 2

$$A_q^k \rightarrow \begin{cases} A_0^2 = -\frac{\sqrt{3}}{2}A_{zz} \\ A_{\pm 1}^2 = \pm(A_{xz} \pm iA_{yz}) \\ A_{\pm 2}^2 = -\frac{1}{2}(A_{xx} - A_{yy} \pm 2iA_{xy}) \end{cases}$$

Nous pouvons faire l'équivalence avec le tenseur C. Ces relations sont donc valables pour le vecteur C (passage des coordonnées cartésiennes aux coordonnées sphériques qui bénéficient de règles de calcul générales).

Multiplication de deux tenseurs sphériques de rang 1

$A \times B$

Composante scalaire :

$$\begin{aligned} (A \times B)_0^0 &= A_1^1 B_{-1}^1 - A_0^1 B_0^1 + A_{-1}^1 B_1^1 \\ &= -\frac{i}{\sqrt{2}}(A_x + iA_y) \frac{i}{\sqrt{2}}(B_x - iB_y) - iA_z iB_z + \frac{i}{\sqrt{2}}(A_x - iA_y) \left(-\frac{i}{\sqrt{2}}\right)(B_x + iB_y) \\ &= A_x B_x + A_y B_y + A_z B_z \end{aligned}$$

On retrouve la définition du produit scalaire en coordonnées cartésiennes.

Tenseur de rang 1 construit à partir de A et B

$$\begin{aligned}
 (A^1 \times B^1)_q^1 &= \sum_{m_1 m_2} C_{m_1 m_2}^{1q} A_{m_1}^1 B_{m_2}^1 \\
 &= (-1)^{2+q} \sqrt{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ m_1 & m_2 & -q \end{pmatrix} A_{m_1}^1 B_{m_2}^1 \\
 &= (-1)^q \sqrt{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ m_1 & m_2 & -q \end{pmatrix} A_{m_1}^1 B_{m_2}^1
 \end{aligned}$$

Dans notre cas :

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{2}{2\sqrt{6}} = \frac{1}{\sqrt{6}}$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix} = -\frac{1}{\sqrt{6}}$$

Exemple :

$$\begin{aligned}
 C_0^1 &= (A^1 \times B^1)_0^1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (A_1^1 B_{-1}^1 - A_{-1}^1 B_1^1) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{i}{\sqrt{2}} \right) (A_x + iA_y) \frac{i}{\sqrt{2}} (B_x - iB_y) - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{i}{\sqrt{2}} (A_x - iA_y) \left(-\frac{i}{\sqrt{2}} \right) (B_x + iB_y) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} i (A_y B_x - B_y A_x) \rightarrow iC_z
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 C_1^1 &= (A^1 \times B^1)_1^1 = -\sqrt{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 0 & +1 & -1 \end{pmatrix} A_0^1 B_1^1 - \sqrt{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} A_1^1 B_0^1 \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (-A_0^1 B_1^1 + A_1^1 B_0^1)
 \end{aligned}$$

En coordonnées cartésiennes :

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[-\frac{i}{\sqrt{2}} (A_x + iA_y) iB_z - iA_z - \frac{i}{\sqrt{2}} (B_x + iB_y) \right] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(A_x + iA_y) B_z - A_z (B_x + iB_y) \right] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} [A_x B_z + iA_y B_z - A_z B_x - iA_z B_y]
\end{aligned}$$

Par définition du tenseur sphérique C en fonction de ses coordonnées cartésiennes on a :

$$C_1^1 = -\frac{i}{\sqrt{2}} (C_x + iC_y) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(A_x B_z - A_z B_x) + i(A_y B_z - A_z B_y)]$$

$$C_x + iC_y = \frac{1}{\sqrt{2}} [(-A_y B_z + A_z B_y)] + \frac{1}{\sqrt{2}} [i(A_x B_z - A_z B_x)]$$

$$C_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (A_z B_y - A_y B_z)$$

$$C_y = \frac{1}{\sqrt{2}} (A_x B_z - A_z B_x)$$

$$C_z = \frac{1}{\sqrt{2}} (A_y B_x - A_x B_y)$$

Finalement on a à un facteur près :

$$C = -\frac{1}{\sqrt{2}} (A \wedge B)$$

Tenseur de rang 2

Exemple I-J

$$(A^1 \times B^1)_q^2 = \sum_{m_1, m_2} C_{m_1 m_2}^{2q} A_{m_1}^1 B_{m_2}^1$$

$$C_{m_1 m_2}^{2q} = (-1)^q \sqrt{5} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ m_1 & m_2 & -q \end{pmatrix}$$

$$C_2^0 = (\mathbf{A}^1 \times \mathbf{B}^1)_0^2 = \frac{2}{\sqrt{6}} A_0^1 B_0^1 + \frac{1}{\sqrt{6}} (A_1^1 B_{-1}^1 + A_{-1}^1 B_1^1) = \frac{2}{\sqrt{6}} i A_z i B_z + \frac{1}{\sqrt{6}} (A_x B_x + A_y B_y)$$

$$= -\frac{2}{\sqrt{6}} A_z B_z + \frac{1}{\sqrt{6}} (A_x B_x + A_y B_y) = \frac{1}{\sqrt{6}} (A_x B_x + A_y B_y + A_z B_z) - \frac{3}{\sqrt{6}} A_z B_z$$

$$(\mathbf{A}^1 \times \mathbf{B}^1)_0^2 = C_0^2 = -\sqrt{\frac{3}{2}} C_{zz}$$

d'où

$$C_{zz} = A_z B_z - \frac{1}{3} (A_x B_x + A_y B_y + A_z B_z)$$

$$(\mathbf{A}^1 \times \mathbf{B}^1)_1^2 = \sum_{m_1 m_2} C_{m_1 m_2}^{21} A_{m_1}^1 B_{m_2}^1$$

$$C_{m_1 m_2}^{21} = -\sqrt{5} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ m_1 & m_2 & -1 \end{pmatrix}$$

$$(m_1 \ m_2) = (1 \ 0) \text{ ou } (0 \ 1)$$

$$(\mathbf{A}^1 \times \mathbf{B}^1)_1^2 = -\sqrt{5} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} (A_1^1 B_0^1 + A_0^1 B_1^1)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} (A_1^1 B_0^1 + A_0^1 B_1^1)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left[-\frac{i}{\sqrt{2}} (A_x + i A_y) i B_z + i A_z \left(-\frac{i}{\sqrt{2}} \right) (B_x + i B_y) \right] = \frac{1}{2} [(A_x + i A_y) B_z + A_z (B_x + i B_y)]$$

$$= \frac{1}{2} [A_x B_z + A_z B_x + i(A_y B_z + A_z B_y)]$$

$$= C_1^2 = C_{xz} + i C_{yz}$$

$$C_{xz} = \frac{1}{2} (A_x B_z + A_z B_x)$$

d'ou

$$C_{yz} = \frac{1}{2} (A_y B_z + A_z B_y)$$

$$(\mathbf{A}^1 \times \mathbf{B}^1)_2^2 = \sum_{m_1 m_2} C_{m_1 m_2}^{22} A_{m_1}^1 B_{m_2}^1$$

$$\begin{aligned}
C_{m_1 m_2}^{22} &= \sqrt{5} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ m_1 & m_2 & -2 \end{pmatrix} A_1^1 B_1^1 \\
&= (A_1^1 B_1^1) \\
&= \left(-\frac{i}{\sqrt{2}} \right) (A_x + iA_y) \left(-\frac{i}{\sqrt{2}} \right) (B_x + iB_y) \\
&= -\frac{1}{2} [(A_x B_x - A_y B_y) + i(A_y B_x + A_x B_y)] \\
&= C_2^2 = -\frac{1}{2} (C_{xx} - C_{yy} + 2iC_{xy}) \\
C_{xx} &= A_x B_x \\
C_{yy} &= A_y B_y \\
C_{xy} &= \frac{1}{2} (A_x B_y + A_y B_x)
\end{aligned}$$

Annexe 4. Interaction spin-spin

L'interaction spin-spin nucléaire dans une molécule représente l'interaction dipole-dipole des paires de noyaux. L'hamiltonien de l'interaction spin-spin de deux dipôles magnétiques μ_1 et μ_2 séparés d'une distance r s'écrit :

$$\begin{aligned} \hbar \hat{H}_{12} &= P_{12} \hat{I}^{(1)} \hat{I}^{(2)} T^{(12)} \\ T_{ij}^{(12)} &= \delta_{ij} - 3n_i n_j \end{aligned} \quad (A4.1)$$

$$P_{12} = \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3 I^{(1)} I^{(2)}}$$

où $\hat{I}^{(1)}$ et $\hat{I}^{(2)}$ sont les opérateurs de spin des particules 1 et 2 respectivement ; n est le vecteur unité orienté le long de r ; i et j sont des indices cartésiens.

L'interaction spin-spin totale de $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ est composée des interactions entre les noyaux d'hydrogène, les noyaux d'hydrogène et le noyau de fluore, les noyaux d'hydrogène et le noyau de carbone, le noyau de fluore et le noyau de carbone. Ainsi l'hamiltonien spin-spin total de $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ est donné par:

$$\hat{H}_{SS} = \hat{H}_{HH} + \hat{H}_{HF} + \hat{H}_{HC} + \hat{H}_{FC} \quad (A4.2)$$

Des expressions explicites de tous ces termes peuvent être écrites à partir de l'équation (A4.1) pour une paire de noyaux.

Considérons les éléments de matrice de \hat{H}_{HF} . On peut les calculer en exprimant d'abord \hat{H}_{HF} à l'aide des tenseurs sphériques (Landau L.D. et Lifshitz E.M., Quantum Mechanics 3rd Edition, 1981, Oxford : Pergamon) :

$$\hat{H}_{HF} \equiv \sum_n \hat{H}_{HF}^{(n)} = P_{HF} \sum_n \sum_{q_1, q_2, q} (-1)^q \langle 1, q_1, 1, q_2 | 2, -q \rangle \hat{I}_{1, q_1}^{(n)} \hat{I}_{1, q_2}^F T_{2q}^{nF} \quad (A4.3)$$

Ici $\hat{H}_{HF}^{(n)}$ est l'opérateur spin-spin de l'interaction entre le noyau de fluore et le n^{ieme} noyau d'hydrogène. $n = 1, 2, 3$ représente les trois noyaux d'hydrogène. $\langle \dots | \dots \rangle$ représente le coefficient Clebsch – Gordan.

Les calculs des éléments de matrice de \hat{H}_{HF} peuvent être simplifiés si on considère que les éléments de matrice $\langle \mu_1 | \hat{H}_{HF}^{(n)} | \mu_2 \rangle$ sont égaux pour tous les n . Cela peut être démontré en appliquant à ces éléments de matrice la permutation cyclique (123) des trois protons équivalents. Suivant cette simplification on obtient :

$$\langle \mu_1 | \hat{H}_{HF} | \mu_2 \rangle = 3 \langle \mu_1 | \hat{H}_{HF}^{(1)} | \mu_2 \rangle \quad (A4.4)$$

Les éléments de matrice de l'opérateur \hat{V}_{HH} s'écrit :

$$\langle \alpha', k' | \hat{V}_{HH} | \alpha, k \rangle = \frac{1}{2} \left[M_{+,+} + (-1)^{J'+K'+k'} M_{-,+} + (-1)^{J+K+k} M_{+,-} + (-1)^{J'+K'+k'+J+K+k} M_{-,-} \right] \quad (A4.5)$$

Avec les notations :

$$M_{\pm,\pm} = \langle J', \pm K', M', S', \sigma' | \hat{V}_{HH} | J, \pm K, M, S, \sigma \rangle$$

La liaison entre les éléments de matrice $M_{\pm,\pm}$ peut être obtenue à partir des relations de transformation :

$$(23)^* | J, K, M, S, \sigma \rangle = (-1)^{J+K} | J, -K, M, S, \sigma \rangle$$

Par conséquent, on obtient :

$$M_{+,+} = (-1)^{J'+K'+J+K} M_{-,-}$$

$$M_{+,-} = (-1)^{J'+K'+J+K} M_{-,+}$$

A partir de ces relations l'équation (1) peut s'écrire de la façon suivante :

$$\langle \alpha', k' | \hat{V}_{HH} | \alpha, k \rangle = \left[M_{+,+} + (-1)^{J'+K'+k} M_{+,-} \right] \delta_{k'k} \quad (A4.6)$$

Ce type de dépendance des éléments de matrice de k' et k nous permet d'additionner facilement sur tous les k' et k de l'expression du taux de conversion. La dégénérescence exprimée à l'aide de k donne dans l'ordre de grandeur des facteurs de Boltzmann le coefficient 1/2. La somme des éléments de matrice nécessaires pour le calcul du taux de conversion a la forme :

$$\sum_{k',k} \left| \langle \alpha', k' | \hat{V}_{HH} | \alpha, k \rangle \right|^2 = 2 |M_{+,+}|^2, K \neq 0 \quad (A4.7)$$

Pour obtenir cette expression il a été pris en considération que $|\Delta K| \leq 2$, conforme aux règles de sélection rotationnelles pour les éléments de matrice $M_{\pm,\pm}$. Ainsi le seul terme qui reste dans l'équation (A4.6) est $M_{+,+}$.

Pour calculer les éléments de matrice caractéristiques des transitions à partir des états avec $K = 0$, le raisonnement est similaire à celui présenté plus haut. Les éléments de matrice ont la forme :

$$\langle \alpha', k' | \hat{V}_{HH} | J, K = 0, M, S, \sigma, k \rangle = M_{+,0} \frac{\left[1 + (-1)^{J+k} \right] \left[1 + (-1)^{J+k'} \right]}{2\sqrt{2}} \quad (A4.8)$$

où l'élément de matrice $M_{+,0} = \langle \alpha' | \hat{V}_{HH} | J, K = 0, M, S, \sigma \rangle$.

En utilisant l'égalité (A4.8) il est possible de montrer que la dégénérescence sur k peut être prise en compte aussi pour les états avec $K = 0$, si la somme des éléments de matrice, qui est analogue à (A4.7) est écrite sous la forme:

$$\sum_{k',k} \left| \langle \alpha', k' | \hat{V}_{HH} | J, K = 0, M, S, \sigma, k \rangle \right|^2 = 2 |M_{+,0}|^2 \quad (\text{A4.9})$$

Les opérateurs \hat{V}_{FH} et \hat{V}_{CH} dépendent des spins nucléaires de fluore et carbone. Les fonctions d'onde contenant ces variables s'écrivent sous la forme:

$$|\alpha, \sigma_F, \sigma_C\rangle = |\alpha\rangle |\sigma_F\rangle |\sigma_C\rangle \quad (\text{A4.10})$$

où σ et σ sont les projections des spins nucléaires de fluore et carbone respectivement sur l'axe fixe dans le repère lié au laboratoire.

Pour expliquer le mode de calcul on prend l'exemple du calcul des éléments de matrice de l'opérateur \hat{V}_{FH} . Les fonctions d'onde $|\alpha\rangle$ ont la forme d'un produit des parties de coordonnées et de spin : $|\alpha\rangle = |J, K, M\rangle |S, \sigma\rangle$. La relation entre les éléments de matrice des opérateurs $\hat{S}_{1q_1}^{(1)}$, $\hat{S}_{1q_1}^{(2)}$ et $\hat{S}_{1q_1}^{(3)}$,

$$\begin{aligned} \langle S', \sigma' | \hat{S}_{1q_1}^{(2)} | S, \sigma \rangle &= \varepsilon_K^{-1} \langle S', \sigma' | \hat{S}_{1q_1}^{(1)} | S, \sigma \rangle \\ \langle S', \sigma' | \hat{S}_{1q_1}^{(3)} | S, \sigma \rangle &= \varepsilon_K^{-2} \langle S', \sigma' | \hat{S}_{1q_1}^{(1)} | S, \sigma \rangle \end{aligned} \quad (\text{A4.11})$$

$$\varepsilon_K = e^{2\pi i K / 3}$$

Ces expressions résultent directement d'une forme explicite des fonctions $|S', \sigma'\rangle$ et $|S, \sigma\rangle$.

Il est possible d'exprimer les composantes du tenseur $Q_{2q}^{(m)}$ dans le repère du laboratoire via les composantes du tenseur $\tilde{Q}_{2q}^{(m)}$ dans le repère lié à la molécule:

$$Q_{2q}^{(m)} = \sum_{q'} D_{q'q}^{(2)} \tilde{Q}_{2q'}^{(m)} \quad (\text{A4.12})$$

avec $D_{q'q}^{(2)}$ les fonctions de Wigner. Les différentes composantes $\tilde{Q}_{2q}^{(m)}$ ($m = 1, 2, 3$) sont liées par les relations suivantes:

$$\begin{aligned} \tilde{Q}_{2q}^{(2)} &= \omega_q \tilde{Q}_{2q}^{(1)}, \quad \tilde{Q}_{2q}^{(3)} = \omega_q^2 \tilde{Q}_{2q}^{(1)} \\ \omega_q &= e^{2\pi i q / 3} \end{aligned} \quad (\text{A4.13})$$

A partir des équations (A4.11) et (A4.13) l'élément de matrice de l'opérateur \hat{V}_{FH} s'écrit:

$$\langle \alpha', \sigma'_F | \hat{V}_{FH} | \alpha, \sigma_F \rangle = P_{FH} \sqrt{5} \sum_{q_1, q_2, q'} \langle S', \sigma' | \hat{S}_{1q_1}^{(1)} | S, \sigma \rangle \langle \sigma'_F | \hat{I}_{1q_2} | \sigma_F \rangle \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ q_1 & q_2 & q \end{pmatrix} \quad (A4.14)$$

$$\langle J', K', M' | D_{q'q}^{(2)} \tilde{Q}_{2q'}^{(1)} | J, K, M \rangle \times [1 + \varepsilon_K^{-1} \omega_{q'} + \varepsilon_K^{-2} \omega_{q'}^2]$$

En accord avec la théorie des éléments de matrice pour une toupie symétrique la valeur de la variable q' est fixée pour l'équation (A4.14) : $q' = K' - K$. Puisque $q' - K' = -K$ est multiple de 3, il en résulte que pour le dernier terme de cette même équation:

$$1 + \varepsilon_K^{-1} \omega_{q'} + \varepsilon_K^{-2} \omega_{q'}^2 = 3$$

Pour calculer les éléments de matrice des opérateurs de spin nucléaire $\hat{S}_{1q_1}^{(1)}$ et \hat{I}_{1q_2} , il faut utiliser le théorème Wigner – Eckart. Les éléments de matrice réduits sont:

$$\langle S' \parallel \hat{S}_1^{(1)} \parallel S \rangle = -\sqrt{\frac{2}{3}} \quad (A4.15)$$

$$\langle \frac{1}{2} \parallel \hat{I}_1 \parallel \frac{1}{2} \rangle = \sqrt{\frac{3}{2}}$$

Pour obtenir la valeur nécessaire pour le calcul du taux de conversion de spin nucléaire il faut additionner tous les sous niveaux dégénérés des états α et α' :

$$\sum |\langle \alpha', \sigma'_F | \hat{V}_{FH} | \alpha, \sigma_F \rangle|^2 = P_{FH}^2 (2J+1)(2J+1) \begin{pmatrix} J' & 2 & J \\ -K' & q' & K \end{pmatrix}^2 |\tilde{Q}_{2q'}^{(1)}|^2 \quad (A4.16)$$

La somme est faite sur tous les nombres quantiques $M', M, \sigma', \sigma, \sigma'_F, \sigma_F$. L'addition sur k' et k est faite conformément aux équations (A4.7) et (A4.9).

Le calcul des éléments de matrice de l'opérateur \hat{V}_{HH} est plus simplifié si on utilise l'expression suivante de l'élément de matrice de l'opérateur de spin $(\hat{S}^{(1)}\hat{S}^{(2)})_{2,-q}$:

$$\langle S', \sigma' | (\hat{S}^{(1)}\hat{S}^{(2)})_{2,-q} | S, \sigma \rangle = \sqrt{\frac{5}{12}} \varepsilon_K^{-2} \begin{pmatrix} S' & 2 & S \\ -\sigma' & -q & \sigma \end{pmatrix} \quad (A4.17)$$

Cette expression est obtenue par développement des fonctions d'onde de spin nucléaire $|S', \sigma'\rangle$ en états avec des valeurs définies du spin résultant du premier et second noyaux d'hydrogène et en utilisant le théorème de Wigner – Eckart. Le spin résultant du premier et second noyaux d'hydrogène est toujours égal à 1 dans tous les états $|S, \sigma\rangle$ (états ortho).

Le mélange des états ortho et para est induit par trois interactions moléculaires de type dipole-dipole:

$$\hat{V} = \hat{V}_{HH} + \hat{V}_{FH} + \hat{V}_{CH} \quad (\text{A4.18})$$

Le calcul de la somme des éléments de matrice pour une paire de niveaux qui apparaissent dans l'expression du taux de conversion conduit à l'équation:

$$\sum \left| \langle \alpha', \sigma'_F, \sigma'_C | \hat{V}_{HH} + \hat{V}_{FH} + \hat{V}_{CH} | \alpha, \sigma_F, \sigma_C \rangle \right|^2 = (2J'+1)(2J+1) \begin{pmatrix} J' & 2 & J \\ -K' & q' & K \end{pmatrix}^2 \quad (\text{A4.19})$$

$$\left(3 |P_{HH} \tilde{T}_{2q'}^{(1,2)}|^2 + 2 |P_{FH} \tilde{Q}_{2q'}^{(1)}|^2 + 2 |P_{CH} \tilde{\theta}_{2q'}^{(1)}|^2 \right)$$

où $\tilde{T}_{2q'}^{(1,2)}$ et $\tilde{\theta}_{2q'}^{(1)}$ sont les composantes du tenseur sphérique d'ordre 2 $T_2^{(1,2)}$ et $\theta_2^{(1)}$ respectivement dans le système de coordonnées fixes dans la molécule. La somme est faite sur les variables $M', M, \sigma', \sigma, \sigma'_F, \sigma_F, \sigma'_C, \sigma_C$.

Les règles de sélection pour les éléments de matrice des opérateurs d'interaction spin-spin résultent directement de l'expression précédente (A4.19):

$$|\Delta J| \leq 2, |\Delta K| \leq 2$$

Exemple:

Les éléments de matrice du tenseur $T_{2,0}^{IF}$ peuvent être déduits^[Lan]:

$$\langle J, K, M | T_{2,0}^{IF} | J, K, M \rangle = \langle J, K, 2, 0 | J, K \rangle \langle J, M, 2, 0 | J, M \rangle \tilde{T}_{2,0}^{IF} \quad (\text{A4.20})$$

où $\tilde{T}_{2,0}^{IF}$ est la composante du tenseur sphérique $T_{2,0}^{IF}$ calculée dans le référentiel de la molécule.

Les éléments de matrice des opérateurs de spin $\hat{I}_{l,-q}^{(1)}$ et $\hat{I}_{l,q}^F$ peuvent être déduits utilisant le théorème de Wigner – Eckart qui permet d'exprimer le tenseur sphérique d'ordre k ^[Lan]:

$$\langle J', M' | f_{k,q} | J, M \rangle = i^k (-1)^{J_{\max} - M'} \begin{pmatrix} J' & k & J \\ -M' & q & M \end{pmatrix} \langle J' || f_k || J \rangle \quad (\text{A4.21})$$

où $(:::)$ est le symbole 3j et $\langle J' || f_k || J \rangle$ est l'élément de matrice réduit.

Longueur de la liaison (Å)	Paramètres échelle (kHz)	Tenseurs sphériques
$r_{\text{HH}} = 1.819$	$P_{\text{HH}} = 20$	$\tilde{T}_{2,\pm 2}^{(1,2)} = -\frac{3}{2} e^{\pm 2\pi i/3}$
$r_{\text{FH}} = 2.037$	$P_{\text{FH}} = 13.4$	$\tilde{Q}_{2,1}^{(1)} = 1.325$ $\tilde{Q}_{2,2}^{(1)} = 0.4$
$r_{\text{CH}} = 1.108$	$P_{\text{CH}} = 22.2$	$\tilde{\theta}_{2,1}^{(1)} = 0.911$ $\tilde{\theta}_{2,2}^{(1)} = 1.346$

Tableau A4.1 Les composantes des tenseurs sphériques dans le système de coordonnées fixes dans la molécule

RESUME

Les travaux ont pour objet l'étude de la conversion de spin nucléaire pour des molécules en environnement raréfié. Les molécules ayant des atomes identiques, de spin nucléaire non nul, dans des positions équivalentes, sont appelées isomères de spin, suivant la valeur du spin total de ces atomes. Si les collisions ont un rôle indirect pour la conversion d'un isomère en un autre, les interactions magnétiques intramoléculaires en sont le vecteur essentiel, et la mesure de la vitesse de conversion conduit à déterminer quantitativement ces forces inter et intramoléculaires.

La compréhension du phénomène de conversion intéresse des domaines variés tels la biologie, l'astrophysique. Afin de savoir s'il est pertinent de modéliser des conditions de formation de la molécule à partir du rapport des populations en isomères, nous avons étudié théoriquement la conversion du formaldéhyde, H_2CO , dans les régions de formation d'étoiles, induite par des collisions non réactives avec les molécules H_2 . Les temps de conversion obtenus sont très longs si on les compare avec la durée de vie de H_2CO dans ces milieux. La conversion due aux collisions binaires est donc peu probable, mais elle peut se produire via des interactions avec les surfaces des grains interstellaires. Des mesures avec CH_3F ont montré une forte accélération de la conversion quand on réduit la pression (afin de s'approcher des conditions astrophysiques). L'analyse montre que les surfaces peuvent induire une conversion directe, différente de celle liée au comportement des collisions binaires. Les résultats obtenus à l'issue de cette étude ouvrent une voie vers des méthodes qui pourront quantifier ces processus.

Mots clés

isomère de spin	interface solide-gaz
interactions magnétiques	effets quantiques
symétrie moléculaire	conversion de spin nucléaire
statistique de spin	dynamique moléculaire
spectroscopie moléculaire	formaldéhyde