



HAL
open science

Etude de la conversion de spin nucléaire de l'eau en matrices de gaz rares : mesures, modélisation de l'influence des interactions spin-spin intermoléculaires et contexte astrophysique.

Cédric Pardanaud

► **To cite this version:**

Cédric Pardanaud. Etude de la conversion de spin nucléaire de l'eau en matrices de gaz rares : mesures, modélisation de l'influence des interactions spin-spin intermoléculaires et contexte astrophysique.. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2007. Français. NNT: . tel-00259961

HAL Id: tel-00259961

<https://theses.hal.science/tel-00259961v1>

Submitted on 1 Mar 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Pierre et Marie CURIE - Paris 6

LABORATOIRE DE PHYSIQUE MOLECULAIRE
POUR L'ATMOSPHERE ET L'ASTROPHYSIQUE
L.P.M.A.A

ED 389 - LA PHYSIQUE DE LA PARTICULE AU SOLIDE,
MODELES ET EXPERIENCES

THESE

Présentée par

Cédric PARDANAUD

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN PHYSIQUE

Etude de la conversion de spin nucléaire de l'eau en matrices de gaz rares : mesures, modélisation de l'influence des interactions spin-spin intermoléculaires et contexte astrophysique.

Soutenue le 14 Septembre 2007 devant la commission d'examen composée de :

Président :	Mme Nelly Lacombe	LADIR, Paris
Rapporteur :	Mme Pascale Roubin	PIIM, Marseille
Rapporteur :	M. Claude Girardet	LPM, Besançon
Examineur :	M. Patrice Cacciani	PhLAM, Lille
Examineur :	M. Jose Cernicharo	DAMIR, Madrid
Examineur :	M. Jacques Crovisier	LESIA, Meudon
Directeur de Thèse :	Mme Luce Abouaf-Marguin	LPMAA, Paris
Co-directeur de Thèse :	M. Xavier Michaut	LPMAA, Paris

*A Delphine, pour tout...
A nos familles aussi, pour leurs soutiens...
Et également à nos amis, qui pour certains n'ont pas hésités à faire 800 km de train...*

Vous savez que j'ai un esprit scientifique. Or récemment, j'ai fait une découverte bouleversante ! En observant la matière de plus près... j'ai vu des atomes... qui jouaient entre eux... et qui se tordaient de rire ! Ils s'esclaffaient !

Vous vous rendez compte des conséquences incalculables que cela peut avoir ?

Je n'ose pas trop en parler, parce que j'entends d'ici les savants : « Monsieur, le rire est le propre de l'homme ! »

Et oui ! ... Et pourtant ! Moi, j'ai vu, de mes yeux vu, des atomes qui « Ha, ha, ha ! » Maintenant de qui riaient-ils ? Peut-être de moi ? Mais je n'en suis pas sûr ! Il serait intéressant de le savoir. Parce que si l'on savait ce qui amuse les atomes, on leur fournirait matière à rire... Si bien qu'on ne les ferait plus éclater que de rire.

Alors me direz-vous, que deviendrait la fission nucléaire ? Une explosion de joie !

Raymond DEVOS

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein de l'équipe "matrice" du Laboratoire de Physique Moléculaire pour l'Atmosphère et l'Astrophysique de l'Université Pierre et Marie Curie.

Je tiens dans un premier temps à remercier Madame N. Lacombe qui m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse.

Je souhaite ensuite exprimer mes remerciements les plus sincères à Madame P. Roubin et à Monsieur C. Girardet pour avoir accepté de mener à bien la tâche de rapporteur. Je les remercie par la même occasion de m'avoir proposé des améliorations à ce manuscrit.

Je remercie également Messieurs P. Cacciani, J. Cernicharo et J. Crovisier d'avoir, notamment par leur présence, examiné dans le détail ce travail.

Je souhaite remercier le plus chaleureusement possible à la foi Madame L. Abouaf-Marguin et Monsieur X. Michaut, qui ont été mes deux directeurs de thèse. Ils ont chacun dans leur domaine de prédilection, contribué à mon épanouissement scientifique tout au long de ces trois années. Ils ont su, dans la bonne humeur et avec patience, me conseiller sur le plan expérimental et théorique, mais aussi me permettre d'atteindre toujours plus de rigueur dans mes analyses. Au sein de l'équipe, que Madame A.-M. Vasserot soit aussi remerciée, notamment pour le travail minutieux d'analyse de spectres qu'elle a fournie ainsi que pour la relecture de ce manuscrit.

J'ai été amené, au cour de cette thèse, à travailler avec une partie de l'équipe comète du LESIA (observatoire de Paris-Meudon). Je tiens ici à les remercier pour l'accueil qu'ils m'ont fait, et les discussions que j'ai pu avoir avec eux. Je les remercie aussi pour la patience dont ils ont fait preuve envers moi.

Je souhaite adresser tous mes remerciements au directeur du LPMAA, Monsieur C. Camy-Peyret qui m'a chaleureusement accueilli. L'ensemble du personnel du laboratoire, avec qui les échanges étaient quotidiens tant sur le plan scientifique qu'humains, m'a beaucoup appris. A ce titre, je remercie tout particulièrement Monsieur. J.-Y. Mandin, dont la porte a toujours été grande ouverte, me permettant d'approfondir mes connaissances théoriques autant qu'expérimentales. Je souhaite aussi remercier Messieurs G. Lerille, J. P. François et D. Mayele qui ont contribué de façon efficace à la réalisation d'une partie de l'expérimentation à la base de ce travail, ainsi que Monsieur P. Jeseck qui a développé le programme de contrôle de la régulation de température. Je remercie aussi Mesdames N. Gasnier et M. Delplanque, et Monsieur D. Curie pour leur gentillesse et leur soutien logistique.

J'aimerais également remercier Joel Stienlet qui a effectué dans le cadre de son stage de master plusieurs expériences directement reliées à ce travail.

Enfin, il est bon de rappeler que cette thèse n'aurait pu avoir lieu sans la participation du contribuable français. Qu'il en soit très chaleureusement remercié...

Table des matières

Introduction	15
I La conversion de spin nucléaire. Conséquences sur certaines grandeurs physiques caractéristiques de milieux astrophysiques	17
I. Définition d'un isomère de spin	17
I.1. Indiscernabilité des particules identiques.	17
I.2. Etats de spin nucléaire, états de vibration-rotation.	18
I.3. Conservation du caractère <i>ortho/para</i> d'un état au cours du temps.	19
I.4. Exemple de la molécule de H ₂	19
I.5. Exemple de molécules protonées plus lourdes.	20
II. Mesure des rapports d'isomères de spin dans les milieux astrophysiques	21
II.1. Définition du rapport <i>ortho/para</i> à l'équilibre et de la température de spin	21
II.2. Mesure de rapports d'isomères de spin dans les nuages interstellaires.	23
II.3. Mesure de rapports d'isomères de spin dans les comètes.	24
III. Etat des lieux sur la conversion de spin nucléaire	25
III.1. Contexte historique.	25
III.2. Interactions intramoléculaires.	26
III.3. Interactions intermoléculaires	27
III.4. Collisions réactives	27
III.5. Enrichissement d'une espèce moléculaire en un isomère de spin.	28

II Détermination du rapport E/A du méthanol dans la comète Hale-Bopp

	31
I. Etude des diagrammes de rotation observationnels.	33
I.1. La molécule de CH ₃ OH.	33
I.2. Données observationnelles.	34
I.3. Principe d'un diagramme de rotation.	36
I.4. Etablissement et étude des diagrammes de rotation.	38
II. Présentation du modèle de transfert radiatif.	41
II.1. Généralités.	41
II.2. Collision avec les neutres.	42
II.3. Collisions électroniques.	43
II.4. Excitation radiative.	44
III. Comparaison modèle/observation.	45
IV. Détermination du rapport E/A de CH₃OH dans C/Hale-Bopp.	49
IV.1. Résumé de la démarche.	49
IV.2. Résultats et discussion.	49

III Spectroscopie de l'eau en phase gazeuse. Propriétés des solides de gaz rares

<i>Partie A : Les gaz rares solides.</i>	52
I. Le système cristallin.	52
II. Les vibrations de réseau.	54
<i>Partie B : Spectroscopie de l'eau en phase gazeuse.</i>	57
I. Généralités sur la molécule d'eau.	57

II. Hamiltonien de vibration-rotation	60
II.1. Approximation de Born-Oppenheimer	60
II.2. Choix des systèmes d'axes	61
II.3. Expression de l'Hamiltonien de vibration-rotation d'une molécule	61
II.4. L'Hamiltonien d'ordre zéro dans le cas de la molécule d'eau	62
III. Transitions rovibrationnelles	64
III.1. Propriétés de symétrie de la molécule d'eau	64
III.2. Règles de sélection	67
III.3. Intensité des transitions rovibrationnelles	68
IV Dispositif expérimental et procédures	71
I. Le système cryogénique	71
I.1. Le cryostat	71
I.2. La régulation de température	74
II. Le dépôt	76
II.1. Le bâti	76
II.2. Fabrication de l'échantillon gazeux	77
II.3. Technique de dépôt	78
II.4. Mesure des épaisseurs	80
III. Méthode de diagnostic : spectrométrie IRTF	81
III.1. Descriptif du spectromètre	81
III.2. Résolution	84
III.3. Précision	85
IV. Les spectres IR en matrice	87
IV.1 Définition de l'absorbance	87
IV.2. Diffusion du rayonnement entre 500 et 5000 cm ⁻¹	88

V Spectroscopie de la molécule d'eau en matrice de gaz rare 93

I. Attribution des raies de H₂O en matrice de gaz rare.	94
I.1. Spectres en phase gazeuse interpolés à basse température dans la région de ν_1 , ν_2 et ν_3 . . .	94
I.2. Spectres de l'eau dilués dans des échantillons en matrice d'argon.	97
I.3. Attribution du monomère de l'eau dans les autres matrices de gaz rares	102
I.4. Couplage de la rotation-translation dans les différentes matrices.	106
I.5. Proposition d'attributions supplémentaires par comparaison entre les matrices . .	109
I.6. Autres absorptions : espèces associées et effet de concentration.	113
II. Analyse spectrale.	122
II.1. Détermination du déplacement vibrationnel induit par la matrice	122
II.2. Force de raie et gêne à la rotation dans les différentes matrices.	125
II.3. Largeurs de raies de H ₂ O en matrices de gaz rares dans un échantillon dilué	131

VI Etude expérimentale de la conversion de spin nucléaire de H₂O isolée en matrice de gaz rare. 135

I. Mise en évidence de la CSN de l'eau en matrice d'argon à 4,2K.	136
I.1. Création du déséquilibre thermodynamique entre isomères de spin.	136
I.2. Principe de la mesure du temps de conversion.	136
I.3. Sensibilité à la température.	138
I.4. Précision des mesures d'intensités intégrées.	140
I.5. Estimation des barres d'erreurs sur les temps de conversion.	142
II. Effet de la concentration sur la CSN en matrice d'argon à 4,2 K.	143
II.1. Forme du signal de conversion : écart à l'exponentielle.	143
II.2. Etude du temps de conversion en fonction de la concentration à 4,2 K.	145
II.3. Efficacité de la conversion d'origine intermoléculaire.	147
II.4. Conversion différenciée à 4,2 K dans les profils de raies d'échantillons concentrés.	148

III. Conversion de spin nucléaire de l'eau à 4,2 K dans les autres matrices de gaz rare.	150
III.1. Domaine dilué.	152
III.2. Domaine concentré.	153
IV. Effet de l'environnement sur la conversion de spin nucléaire	154
IV.1. Effet du support - miroir	154
IV.2. Effet de la source lumineuse	154
IV.3. Influence de la qualité cristalline de la matrice.	155
IV.4. Effet des impuretés atmosphériques.	155
V. Effet de température sur la conversion de spin nucléaire.	157
V.1. Cycle de conversion.	157
V.2. Effet de température en matrice d'argon : domaine <i>dilué</i> / domaine <i>concentré</i> .	159
V.3. Effet de température dans les autres matrices de gaz rares.	161
VI. Conclusion.	166

VII Modélisation des interactions magnétiques d'origine intermoléculaire

167

I. Molécule d'eau isolée dans un cristal CFC à basse température.	168
I.1. Le réseau.	168
I.2. La molécule d'eau dans sa cage.	169
I.3. Plusieurs molécules d'eau isolées en matrice de gaz rare	170
II. Potentiel d'interaction magnétique	170
II.1. Couplage <i>ortho/para</i> causé par un gradient de champ magnétique	170
II.2. Interaction magnétique entre deux molécules d'eau.	171
II.3. Fonction d'onde totale de la molécule d'eau.	174
II.4. Fonction d'onde d'un couple de molécules d'eau.	176

III. Rôle des collisions de H₂O avec la cage.	177
III.1. Absorption et émission de phonons.	177
III.2. Détermination du taux d'absorption de phonon : approche géométrique	178
III.3. Détermination du taux d'absorption de phonon : approche phénoménologique. .	181
III.4. Calcul des éléments de matrice du potentiel intermoléculaire.	181
IV. Modélisation de la cinétique de conversion	182
V. Détails d'ordre technique.	185
V.1. Nécessité d'introduire un temps de conversion dilué au modèle	185
V.2. Critère de convergence.	187
V.3. Influence de la taille de l'échantillon numérique.	188
VIII Conversion d'origine intermoléculaire. Comparaison entre les données expérimentales et le modèle	191
I. Effet de concentration sur la conversion de H₂O dans l'argon à 4,2 K.	191
I.1. Comparaison entre les différents modèles disponibles	192
I.2. Dépendance entre l'écart en énergie et le taux de relaxation collisionnelle.	194
I.3. Déformation par rapport à l'exponentielle : étude des résidus.	195
II. Effet de matrice sur l'effet de concentration à 4,2 K.	198
II.1. Comparaison de la conversion à 4,2 K dans le Ne, le Kr et le Xe.	198
II.2. Comparaison de l'effet intermoléculaire entre matrices	201
III. Effet de température sur la conversion d'origine intermoléculaire	202
III.1. Influence de l'ouverture d'un deuxième canal de conversion dans l'argon.	202
III.2. Comparaison avec les résultats expérimentaux.	203
III.3. Comparaison de l'effet de température pour les matrices d'argon et de krypton . .	207
III.4. Effet de concentration à 20 K dans l'argon	209
IV. Discussion et conclusion.	209

Conclusion générale	213
Annexe A	217
Annexe B	221
Annexe C	231
Annexe D	243
Bibliographie	249

Introduction

Les observations astrophysiques, basées sur les spectres infrarouges et radio des comètes et du milieu interstellaire ont montré que ces milieux gazeux ne sont pas systématiquement en équilibre thermodynamique. En effet, la température dite "de spin" de ces milieux est différente de leur température rotationnelle.

La signification physique de cette température de spin est à ce jour au cœur d'un débat : est-elle un indicateur des conditions qui régnaient dans l'environnement primordial au sein duquel se sont formées ces molécules ou est-elle révélatrice de phénomènes physiques particuliers qui se manifesteraient au moment de la restitution des molécules au milieu gazeux ? Pour répondre à cette question, il est important de savoir si les isomères de spin peuvent conserver leur caractère magnétique sur des temps très longs dans différents environnements froids (gaz, solide, à l'interface solide-gaz ou au cours de collisions réactives).

Ce travail de thèse expérimental, situé en amont d'une étude dans les glaces cométaires et interstellaires, est centré sur l'identification et la compréhension de certains mécanismes autorisant la conversion de spin nucléaire de la molécule d'eau isolée dans des milieux simples, à basse température : les matrices de gaz rares.

Dans le premier chapitre, après une introduction théorique conduisant à la description des différents isomères de spin, nous présentons une étude bibliographique concernant la conversion de spin nucléaire en phase gazeuse, en phase condensée, dans les atmosphères cométaires et dans certains nuages du milieu interstellaire.

Le chapitre II détaille, dans le contexte astrophysique actuel, la façon dont il a été possible de déterminer une limite inférieure de la température de spin du méthanol dans la coma de C/Hale-Bopp, à partir de spectres de rotation (145 et 241 GHz). Les données, acquises à l'IRAM, ont été traitées dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe "comète" du LESIA et interprétées avec l'aide du modèle de transfert radiatif développé au LESIA.

Les propriétés générales des matrices de gaz rare sont développées au chapitre III. Ces milieux, connus pour être chimiquement inertes, constituent un environnement privilégié pour le piégeage de petites molécules à basse température. La transparence de ces matrices à un rayonnement infrarouge moyen ($500\text{-}5000\text{ cm}^{-1}$), permet d'étudier ces molécules par spectroscopie d'absorption infrarouge. Nous détaillons dans ce chapitre la spectroscopie de

l'eau en phase gazeuse qui nous sera utile par la suite, car sa rotation n'est que faiblement gênée par la matrice.

Le dispositif expérimental est présenté dans le chapitre IV. Il permet de créer, à partir d'un mélange gazeux eau/gaz rare, un échantillon solide contenant des molécules d'eau *ortho* et *para* en déséquilibre thermodynamique entre leurs populations respectives. Ces molécules sont sondées, à intervalles de temps réguliers, par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, ce qui permet de caractériser le retour à l'équilibre des populations *ortho* et *para* à une température donnée. La procédure permettant d'obtenir nos échantillons polycristallins, se trouve également décrite.

La méthode d'attribution des raies rovibrationnelles des modes ν_1 , ν_2 et ν_3 de l'eau isolée en matrice de néon, argon, krypton et xénon, aux différentes transitions détectables à basse température (entre 4,2 et 30 K), est détaillée au chapitre V. Une analyse spectrale (écarts en énergie, rapport des forces de raies, largeurs de raies, ...) est également présentée.

Les chapitres VI, VII et VIII concernent la conversion de spin nucléaire dans différentes matrices de gaz rare.

Le chapitre VI synthétise et discute l'étude expérimentale systématique en concentration à 4,2 et 20 K ainsi que l'effet de la température dans les quatre matrices de gaz rares. Deux mécanismes de conversion d'origines différentes sont mis en évidence : le premier est indépendant de la concentration et ne dépend, à une température donnée, que de la matrice, alors que le deuxième provoque une accélération de la conversion lorsque la distance moyenne entre molécules diminue.

Le modèle de CSN (conversion de spin nucléaire) développé pour expliquer la conversion aux grandes concentrations (par exemple $1/50 < [H_2O/Ar] < 1/1000$), est détaillé au chapitre VII. Il prend en compte les interactions magnétiques spin-spin entre molécules d'eau réparties aléatoirement dans la matrice, et la relaxation collisionnelle de ces molécules dans leur cage.

Enfin, les résultats expérimentaux sont interprétés à l'aide de ce modèle au chapitre VIII. L'effet en concentration à 4,2 K est reproduit quantitativement pour l'ensemble des matrices de gaz rares.

Chapitre I

La conversion de spin nucléaire.

Conséquences sur certaines grandeurs physiques caractéristiques de milieux astrophysiques

L'existence des isomères de spin nucléaire des molécules possédant plusieurs protons identiques en positions interchangeables est une conséquence directe du principe d'indiscernabilité en mécanique quantique. Si une molécule est parfaitement isolée et si on ne tient pas compte de l'interaction des spins nucléaires avec le reste de la molécule, alors la conversion entre isomères de spin est en théorie interdite au premier ordre d'approximation. Ceci étant un cas idéal, il ne peut évidemment en être ainsi dans la réalité, pour peu que l'on dispose du temps suffisant pour observer la conversion, après création d'un déséquilibre, par exemple lorsque les temps caractéristiques sont proches de l'âge d'un nuage moléculaire interstellaire ou du système solaire.

Ce chapitre définit en premier lieu ce que l'on nomme un isomère de spin. La deuxième partie présente les mesures des rapports d'isomères de spin dans certains nuages du milieu interstellaire et dans les enveloppes cométaires, où ils sont parfois trouvés hors-équilibre thermodynamique. La question de la signification physique de ce déséquilibre, que l'on caractérise par une température de spin (T_{spin}), est alors soulevée. Enfin la troisième partie dresse un état des lieux de l'étude de la conversion de spin nucléaire en laboratoire, en mentionnant les principaux mécanismes étudiés pouvant causer une conversion, ainsi que les principales méthodes d'enrichissement en certains isomères de spin développées à ce jour.

I. Définition d'un isomère de spin

I.1. Indiscernabilité des particules identiques

Considérons une molécule quelconque comportant plusieurs atomes identiques interchangeables. La fonction d'onde totale de cette molécule est donnée, dans l'hypothèse où on néglige l'interaction entre le mouvement des noyaux et celui des électrons, par :

$$|\Psi\rangle = |\varphi_I\rangle \otimes |\varphi_{\text{vib-rot}}\rangle \otimes |\varphi_e\rangle$$

où $|\varphi_I\rangle$ est la fonction d'onde décrivant le spin nucléaire total I de la molécule, $|\varphi_{\text{vib-rot}}\rangle$ est la fonction d'onde de vibration-rotation de la molécule et $|\varphi_e\rangle$ décrit le mouvement des électrons. La fonction d'onde totale $|\Psi\rangle$ est, soit symétrique, soit antisymétrique dans la permutation de deux noyaux identiques, en fonction de leur caractère respectivement bosonique ou fermionique. Il s'ensuit que, considérant un même état électronique (en ne considérant pas les couplages entre les différents degrés de liberté avec les électrons), les symétries des fonctions d'ondes rovibrationnelles et de spin nucléaire sont intimement liées. Elles sont soit :

- de même symétrie dans le cas de bosons,
- de symétrie opposée dans le cas de fermions.

I.2. Etats de spin nucléaire, états de vibration-rotation

Lorsque l'on étudie les opérations de recouvrement de la configuration d'équilibre d'une molécule, c'est à dire les changements du système de référence lié à la molécule qui superposent à elle-même la configuration d'équilibre, on met en évidence des lois de transformation appelées types de symétrie (A_1 , A_2 , B_1 et B_2 pour la molécule d'eau, par exemple). Ces types de symétrie sont liés au groupe ponctuel de symétrie auquel appartient une molécule. On peut ainsi déduire les propriétés de symétrie des fonctions d'ondes vibrationnelles et rotationnelles. Les types de symétries des états rovibrationnels sont donnés par le produit des types de symétrie des états vibrationnels et rotationnels.

Les fonctions d'ondes de spin nucléaire total présentent également des types de symétrie différents par la permutation de deux noyaux indiscernables.

Ainsi, par l'opération de permutation de deux noyaux identiques, il existe une corrélation entre les propriétés de symétrie des fonctions d'ondes $|\varphi_I\rangle$, $|\varphi_{\text{vib-rot}}\rangle$, $|\varphi_e\rangle$ et la symétrie de la fonction d'onde totale $|\Psi\rangle$. Sachant que le principe d'indiscernabilité des particules identiques apporte une restriction sur la symétrie de la fonction d'onde totale en fonction du caractère bosonique ou fermionique des particules considérées, seulement certains produits des types de symétrie des fonctions d'onde électronique, de vibration, de rotation, et de spin nucléaire, sont autorisés.

I.3. Conservation du caractère *ortho/para* d'un état au cours du temps

Le caractère symétrique ou antisymétrique par l'échange de deux noyaux identiques de la fonction d'onde totale d'une molécule se conserve au cours du temps, et ne peut changer, quel que soit le type de transition considéré [1-3]. Ainsi H_2 (dont chaque proton est muni d'un spin nucléaire $I_p=1/2$) est toujours dans un état antisymétrique par l'échange des deux protons, alors que D_2 ($I_D=1$) est toujours dans un état symétrique par l'échange des deux deutérons.

Pour chaque molécule, il existe des règles de sélection permettant de combiner entre eux (ou pas) deux états de symétries différentes. Ainsi certaines transitions sont interdites à un certain ordre d'approximation, ce qui revient à considérer qu'il existe plusieurs catégories distinctes de molécules : les isomères de spin. Il est important de noter que ces règles ne sont pas rigoureuses. En effet, elles ne sont vérifiées que dans la mesure où on peut négliger l'interaction des spins nucléaires avec le reste de la molécule et/ou son environnement. Si l'on dispose du temps suffisant après création d'un déséquilibre, on pourra observer un rééquilibrage entre ces différentes populations. C'est ce que l'on appelle : *la conversion de spin nucléaire* (CSN).

I.4. Exemple de la molécule de H_2

Les deux protons de la molécule de H_2 étant des fermions (spin nucléaire $1/2$), la fonction d'onde totale de la molécule doit être antisymétrique par leur échange. Dans le cas de l'état électronique fondamental, $|\varphi_e\rangle$ est symétrique. Il en résulte que les symétries de $|\varphi_I\rangle$ et $|\varphi_{\text{vib-rot}}\rangle$ sont opposées, afin de respecter le principe d'indiscernabilité des particules identiques. On a en outre :

$$|\varphi_{\text{vib-rot}}\rangle = |\varphi_{\text{vib}}\rangle \otimes |\varphi_{\text{rot}}\rangle$$

or pour la molécule H_2 , $|\varphi_{\text{vib}}\rangle$ est symétrique par l'échange des protons ; ainsi la symétrie de $|\varphi_{\text{vib-rot}}\rangle$ est directement donnée par la symétrie de la fonction d'onde rotationnelle.

Par conséquent, à toute fonction d'onde de spin nucléaire antisymétrique par l'échange des deux protons ($I=0$, dite *para*), correspondent des fonctions d'ondes de rotation symétriques par le même échange, telles que le nombre quantique de rotation J soit pair, alors qu'à toute fonction d'onde de spin symétrique ($I=1$, dite *ortho*) correspondent des fonctions d'ondes rotationnelles antisymétriques, telles que J soit impair.

I.5. Exemple de molécules protonées plus lourdes

a) $H_2^{16}O$

La molécule d'eau possède, tout comme la molécule de H_2 , deux protons en positions interchangeableables. Deux différences sont cependant à noter avec cette molécule :

- i) la fonction d'onde vibrationnelle n'est pas nécessairement symétrique par l'échange des protons pour des états de vibration différents (voir partie B du chapitre III)
- ii) la rotation de la molécule est décrite en terme de rotateur asymétrique.

Donc, à toute fonction d'onde de spin nucléaire antisymétrique par l'échange des protons ($I=0$, dite *para*) correspondent des fonctions d'ondes ro-vibrationnelles symétriques (de type A). A toute fonction d'onde de spin nucléaire symétrique ($I=1$, dite *ortho*), correspondent des fonctions d'ondes ro-vibrationnelles antisymétriques (type B). Le rapport des dégénérescences de spin $(2I+1)$ est de $O/P=(2 \times 1+1)/(2 \times 0+1)=3/1$. La partie A du chapitre III précise la spectroscopie de la molécule d'eau, ainsi que la façon dont s'obtiennent les états de vibration-rotation de cette molécule en phase gazeuse.

b) $H_2^{12}C^{16}O$, $^{12}CH_3^{16}OH$, $^{14}NH_3$, $^{12}CH_4$,...

En augmentant le nombre d'atomes d'hydrogène, on augmente en général le nombre d'isomères de spin, et par conséquent la difficulté à décrire les symétries de ceux-ci.

Le formaldéhyde, le méthanol, l'ammoniac et le méthane, sont des molécules d'intérêt astrophysique. On les détecte par leurs raies de rotation et/ou de rotation-vibration dans différents milieux tels que les nuages interstellaires, les atmosphères cométaires... Il est par conséquent utile de rappeler les principales propriétés du spin nucléaire de ces molécules.

Tout comme la molécule d'eau et le dihydrogène, le formaldéhyde possède deux protons en positions interchangeableables. Ses isomères de spin sont donc étiquetés *ortho* et *para* (spins nucléaire de 1 et 0 respectivement).

La molécule de méthanol possède trois protons interchangeableables. Le spin nucléaire total de cette molécule est de $3/2$ lorsque l'état ro-vibrationnel est de type A, alors qu'il n'est que de $1/2$ lorsque l'état ro-vibrationnel de la molécule est E. Quel que soit l'isomère de spin considéré, cette molécule possède un spin nucléaire total permanent. Le rapport des dégénérescences de spin A/E est de 2. Cependant, à cause du mouvement de torsion de la molécule, les états A sont non-dégénérés et les états E le sont doublement. Ainsi le rapport de dégénérescence total E/A est de 1.

La molécule d'ammoniac possède également trois protons interchangeable. La molécule dans un état A possède un spin nucléaire total de $3/2$. Il est de $1/2$ si elle est dans un état E. Elle ne possède pas de mouvement de torsion contrairement au méthanol, mais un mouvement d'inversion (l'atome d'azote passe par le plan formé par les trois hydrogènes). De fait, le nombre de niveaux de type E est multiplié par deux même si ceux-ci ne sont pas strictement dégénérés en énergie. L'équilibre statistique entre les deux espèces est de 1.

La molécule de méthane peut avoir, étant donné qu'elle est composée de quatre protons ayant un spin nucléaire de $1/2$, un spin nucléaire total de $I=2$ (*méta*), 1 (*ortho*) ou 0 (*para*). Ces états de spin ont respectivement une dégénérescence de 5, 9 et 2 et sont de symétrie respective A, F et E. Par conséquent ceux-ci se combinent avec des états de ro-vibration de symétrie A, F et E.

II. Mesure des rapports d'isomères de spin dans les milieux astrophysiques

On attend beaucoup de la mesure des rapports d'isomères de spin dans l'espace. Pour peu que certaines hypothèses soient validées, de telles mesures peuvent donner des informations sur la température de formation de ces molécules.

A partir des mesures d'intensité intégrée de raies obtenues dans le domaine millimétrique ou infrarouge, il a été observé que, dans certains nuages interstellaires et dans les atmosphères cométaires, le rapport *ortho/para* (OPR), mesuré pour différentes molécules, pouvait ne pas être identique au rapport *ortho/para* attendu si le gaz était en équilibre thermodynamique.

II.1. Définition du rapport *ortho/para* à l'équilibre et de la température de spin

a) Rapport *ortho/para* à l'équilibre

Le rapport *ortho/para* à l'équilibre est une grandeur mathématique exprimant la quantité de molécules *ortho* par rapport à la quantité de molécules *para*, en équilibre en phase gazeuse à la température T. Ce rapport se calcule en effectuant, pour une température donnée, le rapport des fonctions de partitions correspondantes. La figure 1 montre l'évolution de ce rapport en fonction de la température pour les molécules de H_2 , H_2O , CH_4 , NH_3 , H_2S , H_2CO et CH_3OH [4]. On remarque qu'il existe un régime à haute température où le rapport *ortho/para* à l'équilibre de chaque famille de molécules ne dépend plus de la température. Dans ce cas, le rapport *ortho/para* vaut le rapport des dégénérescences relatives à chaque

espèce (ce rapport est normalisé à 1 sur la figure 1). A basse température, cette quantité varie rapidement en dessous d'un certain seuil. Ce seuil est directement relié à l'écart en énergie entre les niveaux rotationnels *ortho* et *para* de la molécule considérée. Il se situe à une température d'autant plus élevée que l'écart entre les niveaux est grand. Par exemple l'écart entre les niveaux de rotation de H_2 étant plus grand que dans le cas de H_2O , il faut une température plus élevée pour obtenir un rapport de population à l'équilibre constant. De la même façon l'écart entre les niveaux de rotation de H_2O sont plus éloignés en énergie que les niveaux de CH_3OH .

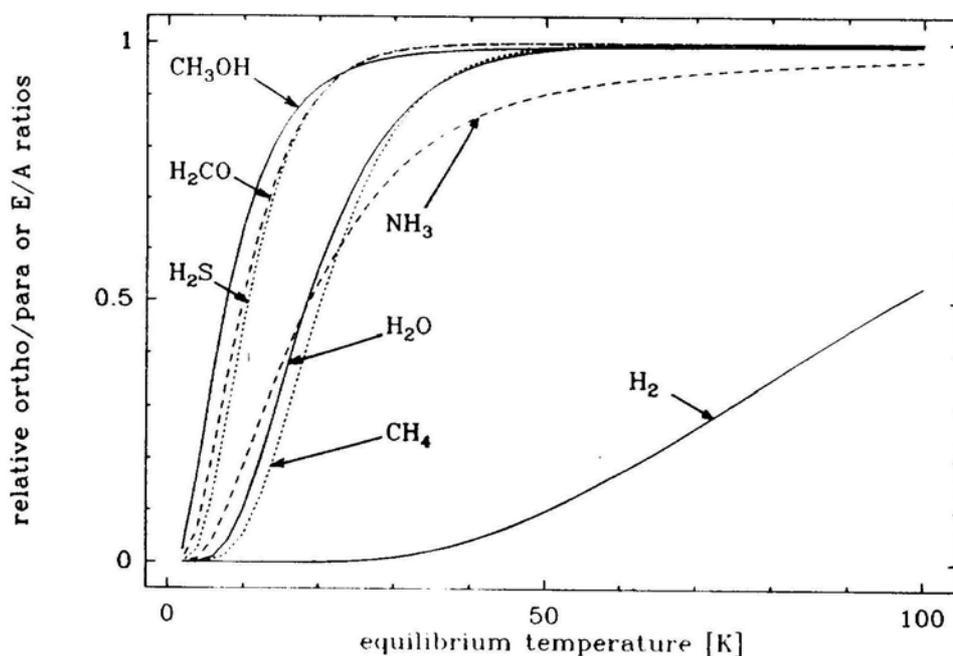


Figure 1. Evolution avec la température du rapport de population d'isomères de spin *ortho/para* de différentes molécules en équilibre thermodynamique. L'échelle verticale est normalisée à 1. Courbe extraite de [4].

b) Température de spin

A partir de mesures spectroscopiques, les astrophysiciens déterminent une température de spin (voir chapitre II). Si cette température est différente des autres températures caractéristiques, elle est la mesure d'un déséquilibre thermodynamique entre deux isomères de spin d'une même espèce chimique dans le milieu environnant. Elle est obtenue en reportant sur la courbe du rapport *ortho/para* à l'équilibre (figure 1), la valeur de l'OPR d'une espèce

chimique (mesurée ou déduite à l'aide d'un modèle d'excitation, voir chapitre II). Par exemple dans le cas de l'eau, une valeur de l'OPR égale à la moitié de la valeur de l'OPR à haute température correspondrait à une température de spin de ~ 20 K. Dans le cas du méthanol, cette même valeur relative de l'OPR correspondrait à une température de spin de ~ 7 K.

II.2. Mesure de rapports d'isomères de spin dans les nuages interstellaires

Cette partie se veut illustrative et n'est certainement pas complète, le sujet étant très vaste. Nous avons cependant tenu à mettre en avant les observations et les interprétations les plus couramment relevées.

Dickens et Irvine [5], ont mesuré l'OPR du formaldéhyde pour différents nuages froids (une dizaine de K). Ils ont notamment montré que les OPR des nuages dits « calmes » étaient proches de 3. Pour des cœurs de formation stellaire, les valeurs de l'OPR sont situées entre 1,5 et 2,1. Les molécules de H_2CO détectées dans les nuages calmes se seraient alors formées à haute température en phase gazeuse et seraient restées dans un état de déséquilibre permanent par rapport à la température cinétique du milieu. Concernant les cœurs de formation stellaire, il est possible que les molécules de H_2CO détectées aient été formées sur les grains. Les isomères de spin se sont équilibrés à la température des grains, c'est-à-dire qu'il y a eu conversion de spin nucléaire en surface, avant de se retrouver en phase gazeuse par sublimation. Cette interprétation est basée sur le fait qu'en phase gazeuse, la conversion de spin nucléaire est interdite au premier ordre d'approximation, que se soit par des mécanismes radiatifs ou des mécanismes collisionnels, alors que sur les grains la conversion doit être rapide¹, puisque le milieu contient des noyaux paramagnétiques responsables de la conversion (voir partie III de ce chapitre). Dans ce sens, la mesure de l'OPR pourrait être utilisée pour déterminer les conditions de formation de la molécule.

Umemoto et col. [6] ont montré, au même moment, que l'OPR de NH_3 observé dans des régions de formation stellaires (T_{rot} entre 125 et 140 K) était de 30 à 70% supérieur à la valeur d'équilibre statistique à haute température. Ils supposent, comme Dickens et Irvine [5] à propos de H_2CO , que si toutes les molécules de NH_3 observées ont séjourné antérieurement sur des grains, alors celles-ci se sont équilibrées thermodynamiquement avec leur support. La température de spin correspondante est comprise entre 18 et 25 K.

¹ Notons que cette assertion est justifiée par les auteurs par le fait qu'en phase condensée, et plus particulièrement en matrice de gaz rare, la conversion de spin nucléaire est rapide.

Tudorié et col. [7] ont montré plus récemment que, pour ces types d'environnements, le mécanisme de conversion dû aux collisions non réactives et non magnétiques de H_2CO avec H_2 (voir aussi III.2.) dans la phase gazeuse est inefficace.

Une interprétation différente a été envisagée par Morisawa [8] dans le cadre de mesures de l'OPR du C_3H_2 cyclique dans différents nodules constituant le nuage moléculaire TMC-1. Cette approche consiste à considérer que les valeurs des OPR observées dans les nuages moléculaires seraient en fait une conséquence de l'existence des règles de sélection sur la conservation des moments angulaires au cours de réactions chimiques conduisant à la formation du *c*- C_3H_2 (voir également III.5.). En s'appuyant sur un modèle chimique simple, les auteurs ont réussi à corrélérer la distribution des OPR mesurés dans les différents nodules à l'évolution chimique du nuage dans son ensemble.

Neufeld et col. [9] ont obtenu simultanément une cartographie des températures et une cartographie de l'OPR de H_2 pour deux régions moléculaires turbulentes. Ils se sont servi de l'hypothèse d'un lent rééquilibrage entre *ortho*- H_2 et *para*- H_2 en phase gazeuse afin de déterminer l'histoire thermique de ces régions. Pour ces auteurs (et ceux qu'ils citent) le lent mécanisme de conversion qui se produit est la collision réactive avec un atome d'hydrogène.

II.3. Mesure de rapports d'isomères de spin dans les comètes

De nombreuses mesures ont été effectuées dans le cas des atmosphères cométaires [10-16]. Les températures de spin déduites des mesures des OPR ont systématiquement donné des valeurs proches de 30 K, indépendamment de l'origine, de l'histoire, de la distance au soleil, et de la molécule étudiée (H_2O , CH_4 ou NH_3). Cette valeur est plus basse que la température rotationnelle trouvée pour les différentes espèces chimiques présentes dans la coma. Par conséquent, les états de spin de ces molécules, sublimées à partir du noyau de la comète lorsque elle se rapproche du soleil, ne se sont pas équilibrés avec leur environnement. Il se pourrait même que, dans la glace, ces molécules aient pu garder la mémoire de leur température de formation dans la nébuleuse protosolaire.

Une étude en laboratoire [17] a montré qu'il était possible de garder un déséquilibre dans la glace à 80 K pendant plusieurs mois. Ceci est cependant sujet à controverse [18] et doit être confirmé par d'autres études en laboratoire.

III. Etat des lieux sur la conversion de spin nucléaire

III.1. Contexte historique

L'étude des problèmes de conversion de spin nucléaire est contemporaine de la naissance de la mécanique quantique. A cette époque, les physiciens ne connaissaient pas encore l'existence des isomères de spin. Ils étaient cependant perturbés par certains faits expérimentaux concernant la molécule d'hydrogène : variation anormale de la chaleur spécifique et alternance inexplicée d'intensités de raies dans les spectres. Ces deux observations expérimentales constituent à l'époque une faiblesse pour la récente mécanique quantique qui n'explique pas ces phénomènes. De surcroît en 1928, Giaouque et Jonhnston [19] montrent expérimentalement que la pression de vapeur de l'hydrogène maintenue pendant 6 mois à 85 K, puis liquéfiée, est différente de celle de l'hydrogène liquide ordinaire. Mais il faut attendre 1929 pour que Bonhoeffer et Harteck [20] mettent clairement en évidence l'existence de deux catégories de H₂, expliquée dans le cadre de la mécanique quantique (l'*ortho*-H₂ et le *para*-H₂). En 1933 Wigner [21] étudie l'influence du gradient de champ magnétique causé par O₂ sur le mécanisme de conversion de H₂ lors de collisions en phase gazeuse. En effet, le dioxygène possède, dans son état fondamental, un moment magnétique (deux magnétons de Bohr) qui créant un gradient de champ magnétique, pourrait accélérer la conversion. Un article de revue concernant la molécule H₂ a été écrit par Farkas en 1935 [22].

Des études apparaissent en phase condensée, où il est notamment montré que la molécule H₂ tourne quasi-librement. Le rôle catalytique de O₂ et les interactions magnétiques intermoléculaires H₂-H₂ sont étudiés par Motizuki [23] : il implique un mécanisme de dissipation d'énergie à 2 et 3 phonons. Un article de revue [24] résume les propriétés de ces solides (H₂, D₂,...), ainsi que les méthodes d'enrichissement. Des études expérimentales et théoriques concernant le rôle de la pression sur la vitesse de conversion de H₂, ont également été menées. Berlinski [25] a montré que la conversion est accélérée par l'apparition d'un mécanisme à 1 phonon (rendu possible par le fait que la matrice est de plus en plus rigide en augmentant la pression), puis ralentie vers 3 GPa. Plus récemment, un travail expérimental [26] a montré qu'après 3 GPa la vitesse de conversion augmentait à nouveau, mais de façon bien plus importante. L'origine de ce nouveau mécanisme n'est actuellement pas connue.

Dans les années 1990-2000, la molécule H₂ a été étudiée de manière intensive par les groupes de E. Ilisca [27], D. Gerlich [28] et Hixson [29]. A partir de ces études, J. Le Boulot [30] a montré l'importance de la connaissance des effets des surfaces non magnétiques sur la

conversion de spin, pour l'analyse du rapport *ortho/para* de H₂ dans les régions du milieu interstellaire dominées par la dissociation (PDR) [30].

Comparativement à H₂, peu d'études portant sur la conversion de spin nucléaire ont été réalisées concernant des molécules possédant plus d'atomes. Ceci est dû en partie à un manque de méthode d'enrichissement efficace. En 1967, Curl et col. [31] ont estimé pour la première fois l'ordre de grandeur du temps de conversion en phase gazeuse pour CH₄, H₂O et H₂CO, causé par couplages magnétiques intramoléculaires, lors de collisions non magnétiques et non réactives. Ils ont notamment montré que les quasi-dégénérescences accidentelles entre niveaux de rotation d'isomères de spin différents pouvaient être responsables d'une accélération de la conversion. Il en résulte que l'enrichissement en un isomère de spin, nécessaire pour pouvoir étudier un retour à l'équilibre, est plus délicat à obtenir que dans le cas de la molécule H₂ ou un simple abaissement de température suffit. D'autres techniques d'enrichissement ont depuis lors été mises au point (paragraphe III.5). En 1991 Chapovsky perfectionne le modèle de Curl et col. [31] et l'applique à l'étude de la conversion de CH₃F [32].

De façon générale, la conversion de spin nucléaire peut être causée par la présence d'un gradient de champ magnétique à l'échelle de la molécule. Les sources de ce gradient de champ magnétique peuvent être multiples.

III.2. Interactions intramoléculaires

Dans le cas de molécules, le gradient de champ magnétique nécessaire à la conversion peut être d'origine intramoléculaire. Plus précisément, il peut résulter du couplage entre spins nucléaires (I-I) et/ou du couplage entre le spin nucléaire et la rotation d'ensemble de la molécule (I-R). Les Hamiltoniens d'interaction correspondants sont donnés [33, 34] de façon générale par :

$$V_{I-I} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mu_i \mu_j}{r_{i,j}^3} \left[\vec{I}_i \cdot \vec{I}_j - 3(\vec{I}_i \cdot \vec{n})(\vec{I}_j \cdot \vec{n}) \right]$$

et

$$V_{I-R} = \frac{1}{2} \sum_n \left[\vec{J} \cdot \vec{C}_n \cdot \vec{I}_n + \vec{I}_n \cdot \vec{C}_n \cdot \vec{J} \right]$$

où μ_0 , μ_i et μ_j sont respectivement la perméabilité magnétique du vide, et les moments magnétique des deux particules i et j ayant un spin nucléaire respectivement \vec{I}_i et \vec{I}_j . r_{ij} est la distance séparant les deux noyaux, et \vec{n} le vecteur unitaire les joignant. \vec{J} est le moment cinétique de rotation, et C_n le tenseur de couplage spin-rotation.

Le premier potentiel est l'interaction magnétique entre le spin nucléaire i et le spin nucléaire j et le deuxième potentiel est l'interaction de chacun des n spins nucléaires présents dans la molécule avec la rotation. C_n est la somme de deux contributions. L'une est due au mouvement des noyaux et l'autre au mouvement des électrons (voir [35] et les références citées).

Une étude détaillée de $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ et $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ [35, 36] dans le cadre du modèle de relaxation quantique a été effectuée afin de quantifier l'effet du couplage spin-rotation auquel s'ajoute le couplage spin-spin dans le cas de $^{13}\text{CH}_3\text{F}$. Les auteurs réussissent à mettre en évidence la part de conversion due à chacun des deux effets.

III.3. Interactions intermoléculaires

Les couplages magnétiques intermoléculaires sont aussi à prendre en compte. Ils peuvent intervenir en phase gazeuse, notamment sous la forme de collisions avec un partenaire magnétique comme O_2 [37], et aussi lors de collisions avec une surface [27, 38-41]. Des travaux ont aussi été entrepris en phase solide. En particulier Nijman et Berlinski [42], ont calculé les temps de conversion entre deux isomères de CH_4 en phase solide, en considérant, en plus des mécanismes d'origine intramoléculaire, des interactions intermoléculaires dipôle-dipôle.

Il est nécessaire, pour la suite de cette étude, de faire la distinction entre le gradient de champ magnétique produit par une impureté magnétique d'une espèce chimique différente de l'espèce qui se convertit (exemple $\text{H}_2\text{-O}_2$ [23], $\text{H}_2\text{O-O}_2$ [43]), et le gradient de champ magnétique produit par une molécule de même espèce ($\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ par exemple), qui se convertit en fonction du temps.

III.4. Collisions réactives

Oka [44] a obtenu, en utilisant les règles d'addition des moments angulaires, les règles de sélection concernant les réactions chimiques, dans le cas où le spin nucléaire des réactants est conservé. Il donne l'exemple de la production de l'ion H_3^+ , d'intérêt astrophysique, à partir de la réaction H_2+H_2^+ . Il détermine (si l'hypothèse de mise en commun des protons est

respectée durant la réaction) les facteurs de branchement permettant de prédire les proportions d'isomères de spin des produits, connaissant les proportions des réactants. Ces résultats sont utilisés dans l'étude de nuages interstellaires sombres, et servent à tenter de corrélérer le rapport *ortho/para* de certaines molécules avec l'âge du nuage [8].

III.5. Enrichissement d'une espèce moléculaire en un isomère de spin

Pour observer expérimentalement la conversion de spin nucléaire, il est nécessaire de créer au départ un déséquilibre thermodynamique entre isomères de spin. En théorie, si aucun couplage n'existe entre les états de spins différents (hypothèse de la molécule isolée et considération de l'Hamiltonien de vibration-rotation à l'ordre 1), aucun retour à l'équilibre ne sera observé. Une molécule étant rarement complètement isolée (et de plus en considérant un développement de l'Hamiltonien d'interaction à l'ordre suivant d'approximation), il existe nécessairement un couplage. On peut alors, par un choix approprié de la méthode de diagnostic, observer le retour à l'équilibre.

En phase gazeuse, à part pour H₂, peu d'études ont été consacrées à l'analyse des conditions favorisant la modification du spin des molécules. La difficulté vient du manque de techniques pour enrichir l'échantillon en une espèce, *ortho* ou *para*. Récemment, quelques méthodes ont été proposées ouvrant de nouvelles perspectives. La première est la dérive induite par laser (exploitant le fait que les sections efficaces de collision de molécules excitées est plus grande que celles de molécules se trouvant dans leur état fondamental), qui a été appliquée à H₂O et NH₃ par Hermans [45], mais semble peu efficace pour la séparation des isomères de spin. Elle a également été appliquée à la molécule de C₂H₄ en 2005 [46], où des temps de conversion de $\sim 8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ont été mesurés pour une pression de 1 Torr. Une autre technique, employée pour H₂CO par Schramm et Peters [47], consiste à détruire par photolyse laser une espèce de spin. Cependant, en raison de la présence des produits résiduels provenant de cette photolyse, la modélisation des conditions de conversion de spin devient difficile.

Notons qu'il est possible, en levant la dégénérescence des sous niveaux magnétiques par effet Stark, de moduler la vitesse de conversion. Cacciani et col. [48] ont ainsi montré que l'application d'un champ électrique statique permettait de faire varier l'écart en énergie entre deux niveaux d'isomère de spins différents et de les amener en quasi-résonance, augmentant ainsi la conversion de manière drastique.

En matrice de gaz rare, l'enrichissement en un isomère de spin d'une espèce moléculaire piégée peut se faire de façon plus simple : on piège à basse température l'équilibre correspondant à une température plus élevée. Comme la conversion de spin nucléaire est généralement relativement lente à basse température, il est possible, après refroidissement, de mesurer le temps caractéristique de retour à l'équilibre thermodynamique par des méthodes de spectroscopie infrarouge.

La matrice de *para*-hydrogène, (toutes les molécules dans l'état $J=0$), a été étudiée de façon intensive depuis les années 1930 [24], notamment parce que les molécules piégées dans ce type de matrice possèdent une signature spectrale très fine [49]. La technique d'enrichissement en *para*-hydrogène est bien connue ([50] et références citées), et consiste à mettre en contact l'hydrogène avec un catalyseur, à basse température², en exploitant le fait que l'écart entre le niveau fondamental *ortho* et le niveau fondamental *para* est de $\sim 120 \text{ cm}^{-1}$ [24, 51, 52]. Limbach et col. [53] ont étudié théoriquement le rôle des échanges de protons (sans destruction de la liaison chimique), lors de l'adsorption de H_2 sur une surface [53, 54], et ont étendu leurs travaux au cas de H_2O . Ils concluent que la conversion par ce mécanisme doit être de l'ordre de la milliseconde pour la molécule d'eau sous forme de glace et sous forme liquide.

Les molécules hydrogénées les plus courantes (CH_4 [55], H_2O [56], NH_3 [57], CH_3OH [58]), ont été étudiées dans les matrices de gaz rare. Le rôle de la symétrie du cristal hôte sur les mélanges d'états et les déplacements de niveaux [59] a notamment été étudié dans le cas de CH_4 . Quelques études ont été réalisées dans les solides purs (CH_4 [42], H_2O [60]). Les études par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, réalisées sur l'eau solide par Bloom [60] sont relativement anciennes et peu concluantes, car elles ne permettent pas d'évaluer l'échelle de temps de conversion après la création d'un déséquilibre.

Tikhonov et Volkov [17, 61] ont montré qu'il est possible d'enrichir l'eau en l'un des deux isomères par chromatographie en utilisant une propriété d'adsorption sélective sur une surface d'oxyde d'aluminium. En 2006, Veber et col. [18] ont tenté de reproduire l'expérience d'enrichissement mais ne sont pas parvenus au résultat souhaité. Un nouveau système d'enrichissement est actuellement mis au point au PhLAM (Lille I) et sera prochainement utilisé au LPMAA. La tentative d'enrichissement sera contrôlée avec le spectromètre FTIR décrit au chapitre IV.

² A 20,4 K et sous une pression atmosphérique, l'hydrogène liquide a à l'équilibre thermodynamique une concentration en *para*- H_2 de 99,8%.

Chapitre II

Détermination du rapport E/A du méthanol dans la comète C/1995 O1 (Hale-Bopp)

Le rapport *ortho/para* de H₂O, NH₃ et CH₄ à partir duquel la température de spin est déduite, a été mesuré à de nombreuses reprises dans les atmosphères cométaires. Dans un premier temps, des températures de spin toutes proches de 30 K ont été systématiquement déduites des observations, quelle que soit la distance au soleil de la comète, quelle que soit son origine dynamique, et pour ces trois molécules. Très récemment, une valeur plus haute de la température de spin, révélant l'existence d'une dispersion, a été trouvée dans la comète Machholz [62]. La question de la signification physique de T_{spin} reste néanmoins d'actualité, et nécessite pour être résolue d'effectuer des études en laboratoire.

Dans le cadre d'un rapprochement avec l'équipe comète du LESIA (observatoire de Meudon) sur la thématique "conversion de spin nucléaire" m'a été donnée l'opportunité d'utiliser des données millimétriques inexploitées relatives au passage de la comète C/1995 O1 (Hale-Bopp), afin de déterminer le rapport *ortho/para* du méthanol dans la coma de cette comète, pour deux dates différentes. Aucune étude n'a permis de déterminer jusqu'à présent si les isomères de spin de la molécule de CH₃OH observés dans la coma sont en déséquilibre thermodynamique, à cause notamment du faible rapport signal sur bruit obtenu jusque là et du faible nombre de raies observées. Le but de ce chapitre est de montrer qu'une telle détermination, quoique difficile, semble possible avec ces données.

Après un bref rappel de spectroscopie concernant le méthanol, les données à la base de cette étude sont présentées dans une première partie. Dans celle-ci est également rappelée la signification de la méthode des diagrammes de rotation obtenus à partir de transitions rotationnelles pures. En théorie, si le milieu est à l'équilibre thermodynamique, il est possible de déterminer séparément les densités de colonnes des espèces *E* et *A* afin d'en déduire ce rapport. Ceci ne constitue en fait qu'une approximation puisque le rayonnement joue un rôle non négligeable sur la distribution de population au sein de la coma. Il n'est pas possible de

déterminer de façon correcte une valeur du rapport E/A par la simple analyse des observations.

Afin de prendre en compte la physique collisionnelle et radiative qui est présente dans la coma, nous utilisons un modèle d'excitation, développé par l'équipe comète du LESIA, et présenté dans une deuxième partie. A l'aide de celui-ci, nous déterminons, par comparaison avec les observations, les valeurs des principaux paramètres relatifs à la comète (température cinétique, taux de production de H_2O , importance des collisions avec les électrons, ...).

Enfin, les résultats concernant la détermination du rapport E/A de CH_3OH dans l'atmosphère cométaire de Hale-Bopp, sont détaillés dans une troisième partie. Ils sont obtenus à partir de l'ajustement séparé des taux de production de l'*E*-méthanol et du *A*-méthanol en fonction des barres d'erreur observationnelles. Nous montrons notamment qu'il semble bien exister un déséquilibre entre les populations relatives aux deux isomères de spin de cette molécule mais que contrairement à H_2O , NH_3 et CH_4 , on ne peut pas définir de température de spin voisine de 30 K. Nous discutons les implications d'une telle découverte si elle est confirmée dans d'autres comètes.

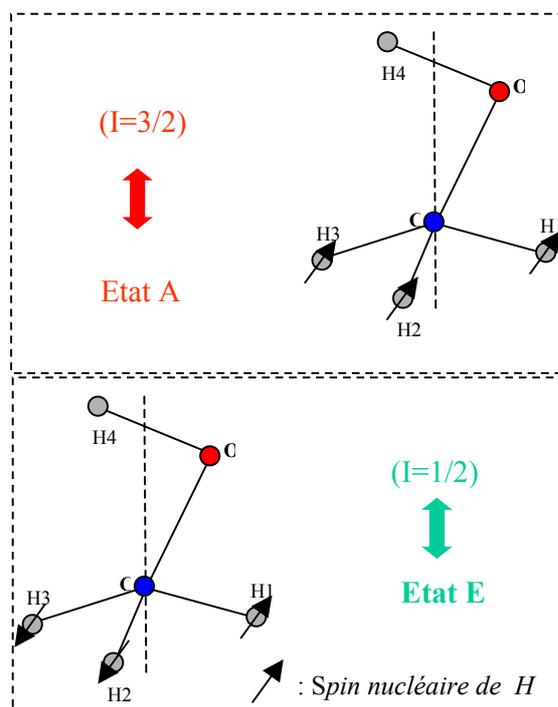


Figure 1. Schéma de la molécule de CH_3OH . Correspondance entre orientation relative des spins nucléaires et symétrie de la molécule.

I. Etude des diagrammes de rotation observationnels

I.1. La molécule de CH₃OH

La molécule de méthanol possède au niveau du groupe méthyle trois protons interchangeables. Comme indiqué sur la figure 1, le spin nucléaire total de cette molécule est de 3/2 lorsque l'état de la molécule est de type A, et de 1/2 lorsque l'état de la molécule est E.

Cette molécule est un rotateur asymétrique proche d'une toupie symétrique allongée, possédant un mouvement interne gêné, dû à la rotation du groupe méthyle par rapport au groupe OH [63]. La présence d'une rotation interne et de ses couplages à la rotation d'ensemble de la molécule, fait qu'il existe un état de torsion de basse énergie (272 cm⁻¹ pour $\nu_t=1$, [64]). A cause de ce mouvement, les états de symétrie A sont simplement dégénérés alors que ceux de symétrie E le sont doublement. En prenant en compte les dégénérescences de spin nucléaire (respectivement de 4 et 2 pour les symétries A et E), la dégénérescence globale des niveaux est la même.

Le diagramme des niveaux d'énergie de rotation du CH₃OH dans son état de torsion, de vibration et électronique fondamental est donné sur la figure 2. Les règles de sélection pour les états de symétrie A sont $\pm \leftrightarrow \pm$, $\Delta J = \pm 1$, $\Delta K = 0$, ± 1 et $\pm \leftrightarrow \mp$, $\Delta J = 0$, $\Delta K = 0$, ± 1 . Pour les états de symétrie E, les règles sont $\Delta J = \pm 1$, $\Delta K = 0$ et $\Delta J = 0$, ± 1 , $\Delta K = \pm 1$. Les transitions entre états E et A sont interdites, à un certain ordre d'approximation près.

Nous avons utilisé pour cette étude les données spectroscopiques concernant la molécule de méthanol fournies par la base de donnée CDMS (Cologne DataBase for Molecular Spectroscopy, [65], [66], et références citées)

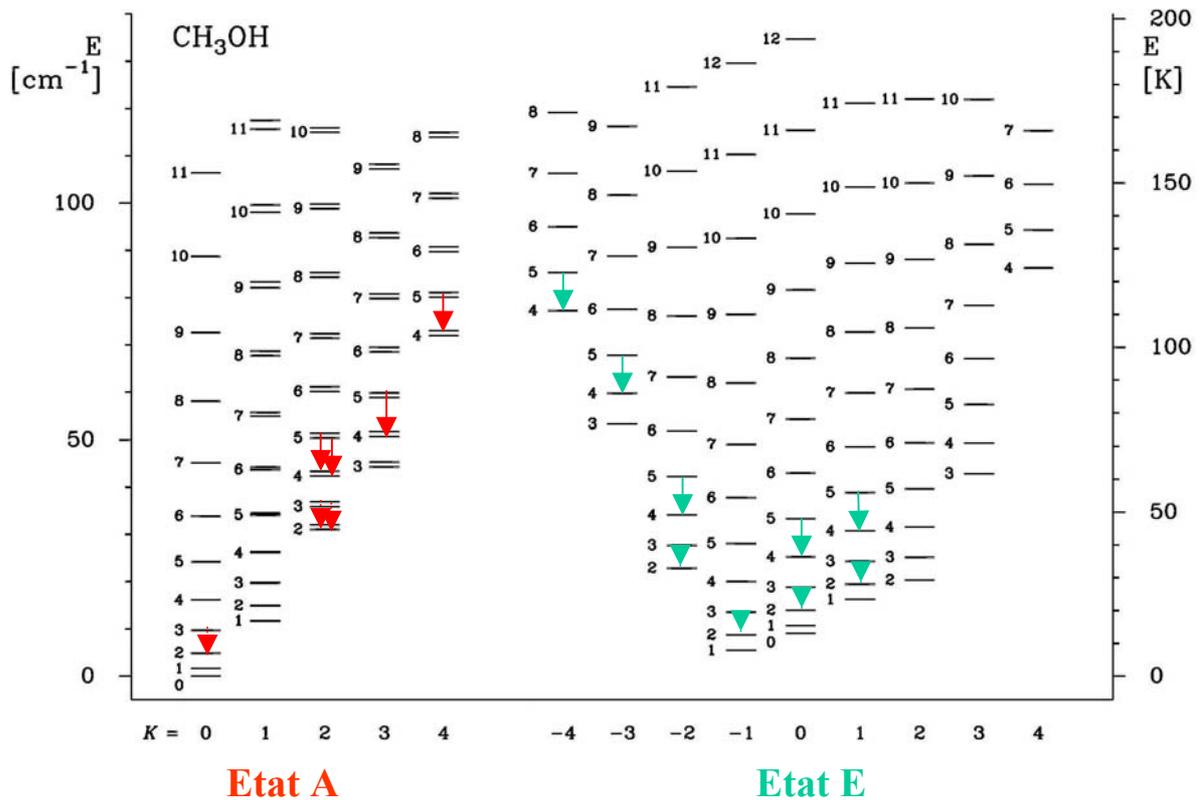


Figure 2. Niveaux de rotation du méthanol dans l'état de torsion, de vibration et électronique fondamental. Les flèches symbolisent les transitions correspondant aux raies détectées dans les données observationnelles décrites en I.2.

I.2. Données observationnelles

Les mesures concernent les raies liées à des transitions rotationnelles pures de CH₃OH dans la coma de la comète C/1995 O1 (Hale-Bopp), [67]. Le premier jeu de donnée a été enregistré à 241 GHz avec les antennes de 15 m de l'IRAM au plateau de Bure, le 12 mars 1997, soit dix neuf jours avant son passage au plus près du soleil (elle se trouvait à cette époque à 1,36 U.A. de la Terre et à 0,98 U.A. du Soleil). Le deuxième jeu de données a été enregistré dans un domaine de fréquence proche de 145 GHz, avec l'antenne de 30 m de l'IRAM au Pico Veleta (en Espagne), le 29 mai de la même année, pendant la phase d'éloignement de la comète (distance à la terre : 2,24 U.A. et distance au soleil : 1,36 U.A.).

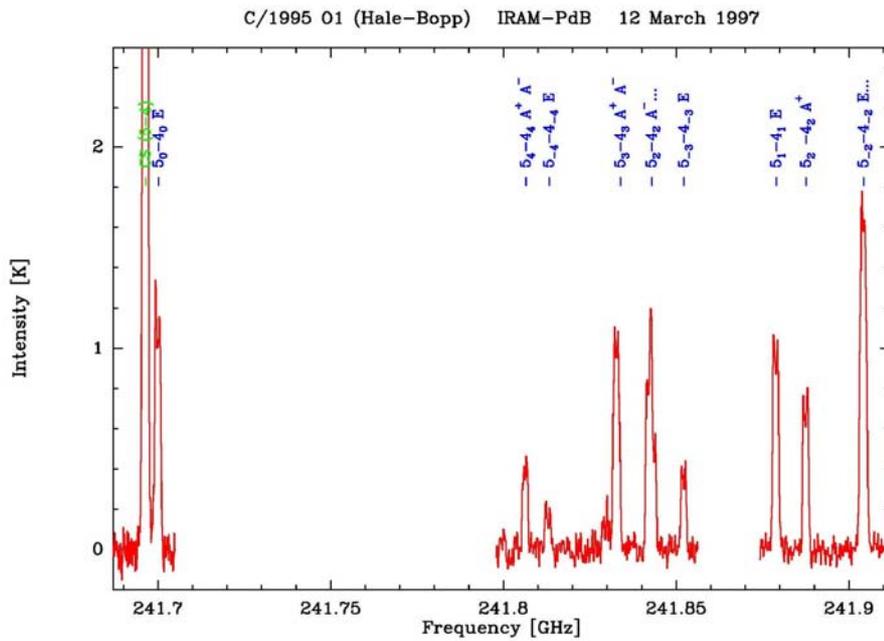


Figure 3. Spectre du méthanol à 241 GHz obtenu le 12 mars 1997, avec les antennes de 15 m de l'IRAM. La raie la plus intense est une raie associée à la molécule CS.

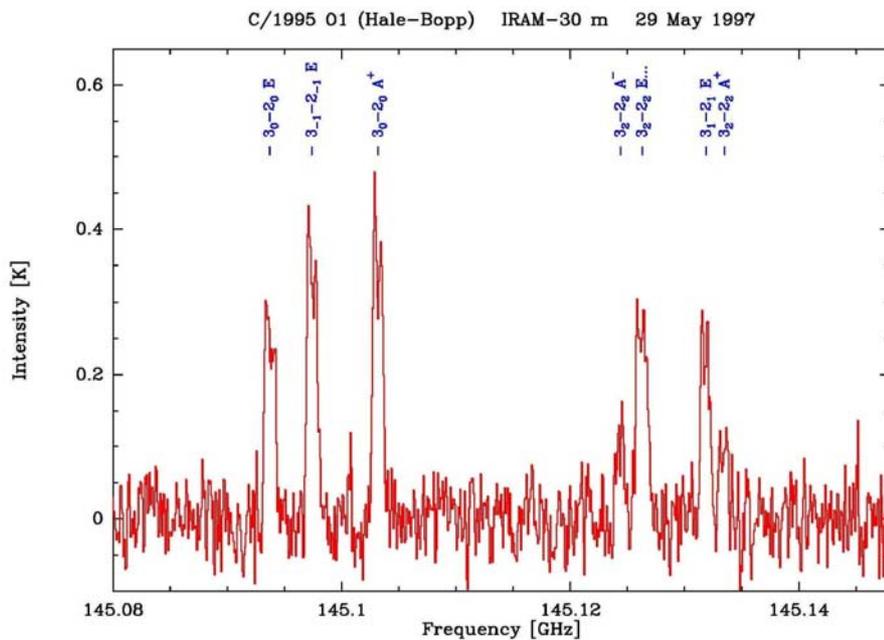


Figure 4. Spectre du méthanol à 145 GHz obtenu le 29 mai 1997, avec l'antenne de 30 m de l'IRAM.

ν [MHz]	Sym	Ju	E_u [K]	A_{ij} [s^{-1}]	$\int T_B d\nu$ [$km.s^{-1}.K$]
145093,750	E	3	27,05444	$1,23168 \cdot 10^{-5}$	0,573 (0,023)
145097,470	E	3	19,50641	$1,09555 \cdot 10^{-5}$	0,763 (0,023)
145103,230	A	3	13,92826	$1,23220 \cdot 10^{-5}$	0,785 (0,023)
145124,410	A	3	51,64012	$6,88767 \cdot 10^{-6}$	0,196 (0,024)
145126,190	E	3	36,174	$6,76532 \cdot 10^{-6}$	0,643 (0,026)
145126,392	E	3	39,83013	$6,85472 \cdot 10^{-6}$	
145131,880	E	3	34,97859	$1,12445 \cdot 10^{-5}$	0,473 (0,024)
145133,460	A	3	51,64056	$6,88896 \cdot 10^{-6}$	0,182 (0,023)
241700,219	E	5	47,93634	$6,03653 \cdot 10^{-5}$	3,023 (0,033)
241806,508	A	5	115,16491	$2,17350 \cdot 10^{-5}$	0,908 (0,044)
241806,508	A	5	115,16491	$2,17350 \cdot 10^{-5}$	
241813,257	E	5	122,72627	$2,16868 \cdot 10^{-5}$	0,421 (0,044)
241832,910	A	5	84,62131	$3,85747 \cdot 10^{-5}$	2,531 (0,046)
241832,910	A	5	84,62131	$3,85747 \cdot 10^{-5}$	
241842,324	A	5	72,53273	$5,11155 \cdot 10^{-5}$	3,038 (0,019)
241843,646	E	5	82,53408	$3,87222 \cdot 10^{-5}$	
241852,352	E	5	97,53428	$3,88783 \cdot 10^{-5}$	0,906 (0,060)
241879,073	E	5	55,87287	$5,96006 \cdot 10^{-5}$	2,508 (0,033)
241887,704	A	5	72,53634	$5,11443 \cdot 10^{-5}$	1,735 (0,033)
241904,152	E	5	60,72724	$5,09080 \cdot 10^{-5}$	4,577 (0,044)
241904,645	E	5	57,07120	$5,02677 \cdot 10^{-5}$	

Table 1. Données relatives aux 8 transitions détectées à 145 GHz et aux 13 transitions détectées à 241 GHz (issues de CDMS). (Dans l'ordre, de gauche à droite : la fréquence de la transition exprimée en MHz, la symétrie de la transition, la valeur du nombre quantique de rotation du niveau supérieur de la transition, l'énergie du niveau supérieur exprimé en Kelvin (K), le coefficient d'Einstein exprimé en s^{-1} et la surface de la raie exprimée en $km.s^{-1}.K$. L'aire totale des raies superposées est donnée pour la transition de plus basse fréquence.

Notons que lorsque deux raies sont superposées, la surface totale est donnée dans les tables 1 et 2 pour la transition qui a la plus basse fréquence.

I.3. Principe d'un diagramme de rotation

Dans le but d'étudier les intensités des raies associées à des transitions rotationnelles pures, il est commode de faire intervenir la méthode des diagrammes de rotation. Cette méthode, qui est couramment utilisée pour l'étude des raies moléculaires du milieu interstellaire [68], permet de déterminer si un milieu gazeux est en équilibre thermodynamique.

Si l'on suppose que les raies étudiées sont optiquement minces³ et que la source est intégralement située dans le faisceau de l'antenne, alors la densité de colonne du niveau de départ de la transition (en l'occurrence le niveau supérieur ici) est donnée par :

$$N_u = \frac{8\pi k \nu_{ul}^2}{hc^3 A_{ul}} \int T_B dv$$

où A_{ul} , ν_{ul} et $\int T_B dv$ sont respectivement, le coefficient d'Einstein correspondant à la transition en émission *up-low*, la fréquence de la transition et la surface de la raie (intégrale sur les vitesses de la température de brillance [68]). k , h et c sont respectivement les constantes de Boltzmann, de Planck, et la célérité de la lumière dans le vide. On définit la constante de proportionnalité γ_u , inverse de la force de raie, par :

$$\gamma_u = \frac{8\pi k \nu^2}{hc^3 A_{ul}}$$

Si l'on suppose que la distribution de population peut être décrite par une seule température rotationnelle T_{rot} , alors N_u est donné par :

$$n_u = \frac{N_u}{N_{tot}} = \frac{g_u \exp(-E_u / kT_{rot})}{Z(T_{rot})}$$

où N_{tot} est la densité de colonne totale de l'espèce considérée, E_u l'énergie du niveau du haut de la transition et $Z(T_{rot})$ la fonction de partition correspondante. En prenant le logarithme de cette expression et sachant que N_u est proportionnelle à la surface intégrée de la raie, on obtient la formule suivante :

$$\text{Ln}\left(\frac{N_u}{g_u}\right) = \text{Ln}\left(\frac{\gamma_u W}{g_u}\right) = \text{Ln}\left(\frac{N_{tot}}{Z(T_{rot})}\right) - \frac{E_u}{kT_{rot}}$$

³Le modèle d'excitation développé par l'équipe de Meudon du LESIA (voir paragraphe II.) permet de justifier l'hypothèse optiquement mince dans le cas du méthanol : en effet pour une comète "moyenne" la profondeur optique est inférieure à 0,04 au delà de 500 km du noyau [69]N. Biver, thèse Paris VII, (1997)

Si on dispose d'un nombre suffisant de raies issues de niveaux supérieurs différents, tracer la quantité $\ln(\gamma_u W / g_u)$ en fonction des E_u correspondants permet de déterminer si le milieu étudié est en équilibre thermodynamique local (ETL) à la température T_{rot} , auquel cas les points observationnels s'alignent sur une droite de pente $-1/T_{\text{rot}}$, ou non⁴. Le point d'intersection de cette droite et de l'axe des ordonnées ($E_u=0$) permet d'estimer la densité de colonne totale de la molécule N_{tot} , ou le cas échéant des densités de colonnes des isomères de spins.

Notons que si un déséquilibre suffisant existe entre les isomères de spins, leur diagramme de rotation relatif est décalé en ordonnée d'une même quantité, conférant une forme en zigzag caractéristique au diagramme rotationnel total.

I.4. Etablissement et étude des diagrammes de rotation

L'étude des diagrammes de rotation permet de déterminer les températures rotationnelles correspondantes.

Deux méthodes d'ajustement linéaires sont utilisées : la première est une régression linéaire simple, la deuxième prend en compte une pondération par les erreurs, étant donné que le rapport signal sur bruit n'est pas identique pour toutes les raies.

a) Jeu de données à 241 GHz

Sur la figure 5, qui représente le diagramme rotationnel de la comète C/Hale-Bopp déterminé à partir de la bande de rotation pure à 241 GHz le 12 mars 1997, les points observationnels se répartissent autour d'une droite, bien qu'une seule droite ne puisse passer par tous les points simultanément. La température de rotation pour le groupe de raies à 241 GHz est de $T_{\text{rot}} = 77,8 \pm 5,4$ K sans pondération et de $T_{\text{rot}} = 79,2 \pm 2,7$ K avec, soit sensiblement la même valeur, indépendamment de la méthode d'ajustement utilisée. En considérant séparément les espèces du méthanol de différentes symétries on trouve pour l'espèce A (3 raies) : $T_{\text{rot}} = 82,6 \pm 18,6$ K (sans pondération) et $T_{\text{rot}} = 99,3 \pm 10,8$ K avec

⁴ Le fait que les points du diagramme soient plus ou moins alignés sur une droite permet de déterminer de manière qualitative l'écart à l'ETL. Si l'on dispose simultanément de plusieurs groupes de raies situées à des fréquences éloignées, alors la détermination des températures rotationnelles correspondantes permet de statuer sur l'état d'équilibre à une température unique, ou non, du milieu.

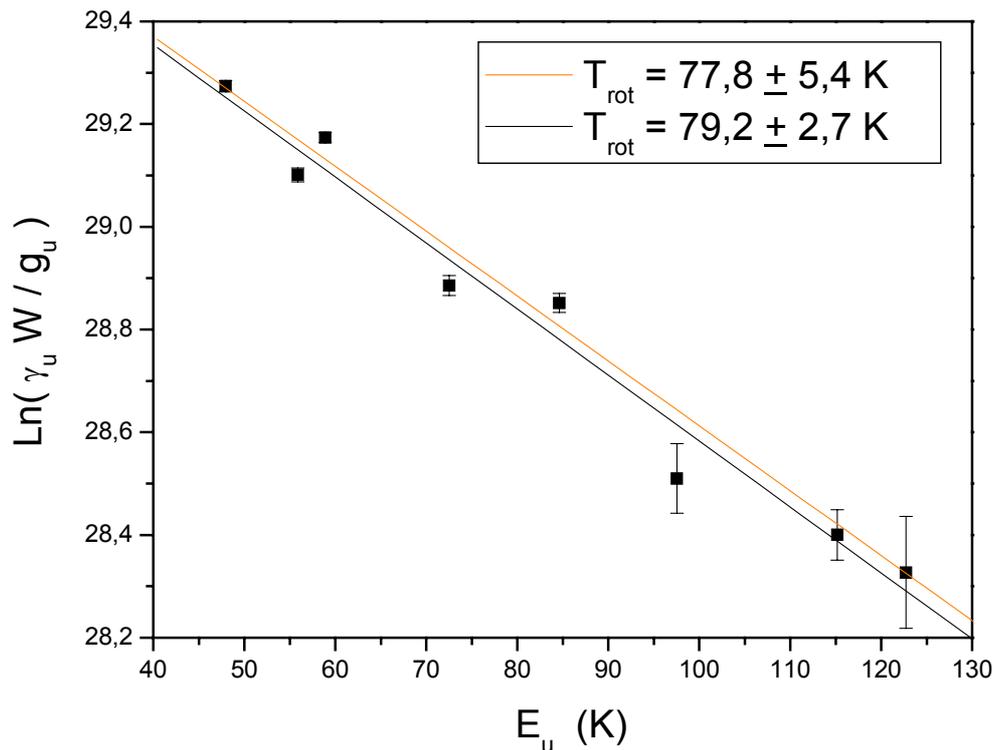


Figure 5. Diagramme de rotation des raies à 241 GHz du méthanol dans la comète C/Hale-Bopp. (12 mars 1997)

pondération et pour l'espèce E (5 raies): $T_{\text{rot}} = 76,2 \pm 7,0$ K sans pondération et $T_{\text{rot}} = 79,8 \pm 5,3$ K avec pondération.

Donc en utilisant uniquement les transitions E, on trouve la même température que lorsque l'on utilise toutes les transitions. Par contre en ne considérant que les 3 transitions A, la température semble légèrement plus élevée. L'écart n'est cependant pas significatif.

b) Jeu de données à 145 GHz

Les points observationnels de la figure 6 se répartissent autour d'une droite bien que l'écart à celle-ci soit plus marqué que pour la figure 5. La température de rotation est de $T_{\text{rot}} = 42,1 \pm 5,8$ K avec un ajustement sans pondération et de $T_{\text{rot}} = 50,5 \pm 3,8$ K avec pondération par les erreurs, soit une valeur légèrement différente, bien qu'un domaine de recouvrement commun des incertitudes existe.

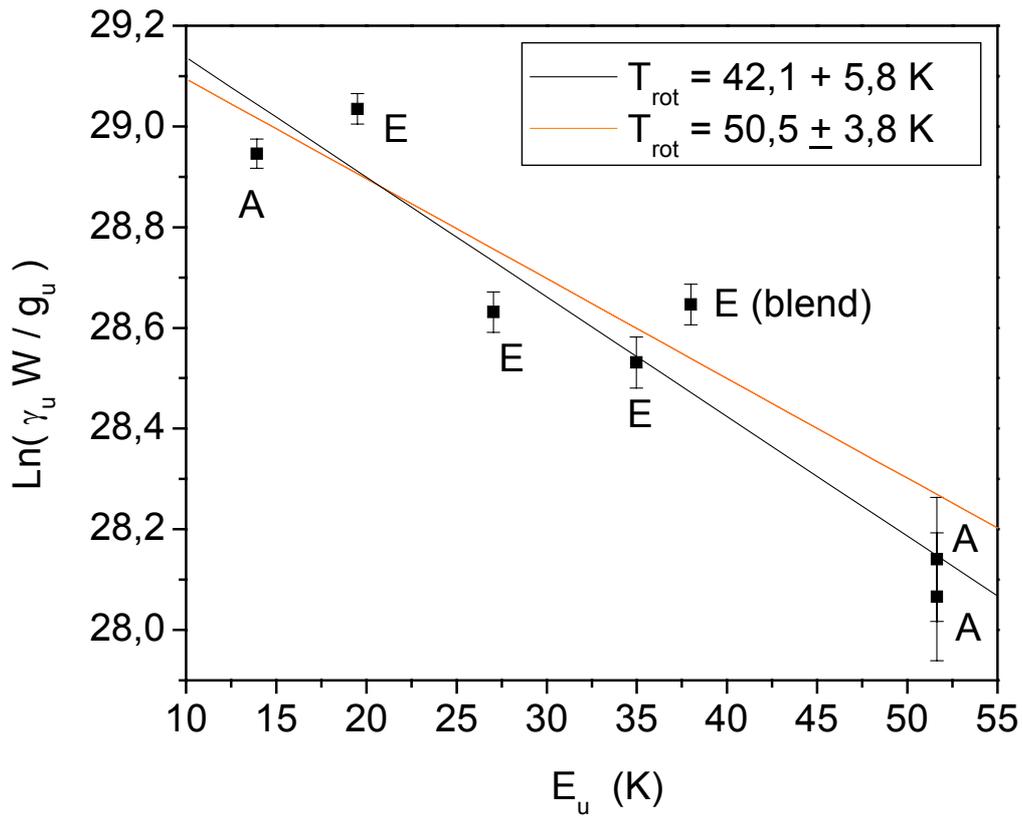


Figure 6. Diagramme de rotation des raies à 145 GHz du méthanol dans la comète C/Hale-Bopp. (29 mai 1997)

Pour l'espèce A, on trouve : $T_{\text{rot}} = 44,4 \pm 4,7$ K avec les deux méthodes de fit. Pour l'espèce E on trouve : $T_{\text{rot}} = 49,0 \pm 26,0$ K sans pondération et $T_{\text{rot}} = 45,0 \pm 4,5$ K avec pondération. Toutes ces températures sont, compte tenu des barres d'erreur, identiques. Notons que la température rotationnelle est trouvée plus élevée lorsque la comète est plus proche du soleil.

Dans chacun des deux cas (figures 5 et 6), le diagramme rotationnel des espèces E et A s'écarte d'une droite. Cela traduit le fait que la coma, dans son ensemble, n'est pas en équilibre thermodynamique. La détermination du rapport E/A ne peut donc se faire par simple analyse observationnelle. Le recours à un modèle d'excitation, prenant en compte à la fois la physique collisionnelle et le rayonnement, s'avère nécessaire.

II. Présentation du modèle de transfert radiatif

Cette partie n'a pas la prétention de présenter dans le détail le modèle développé depuis plusieurs années par l'équipe comète du LESIA, mais met en évidence les mécanismes principaux affectant l'excitation des molécules de méthanol. Il a été nécessaire d'optimiser certains paramètres afin de reproduire au mieux les observations. Le modèle est détaillé dans la thèse de N. Biver [69].

II.1. Généralités

L'interprétation des raies cométaires nécessite de comprendre les mécanismes qui font changer d'état une molécule, en fonction de sa distance au noyau. Ce changement d'état, correspondant à une perte ou à un gain d'énergie, s'opère de deux façons :

- par échange direct avec une autre molécule, un ion ou un électron lors d'une collision,
- par l'intermédiaire d'émission/absorption radiative (photon).

Les collisions avec les particules neutres du gaz constituent le mécanisme dominant proche du noyau de la comète, imposant un équilibre thermique sur les premières centaines de kilomètres. Xie et Mumma [70], ont cependant montré que les collisions avec les électrons ne sont pas à négliger : à partir d'une certaine distance, elles peuvent même être plus importantes que les collisions avec les neutres. Les sections efficaces ion-neutre n'étant pas précisément connues, ce mécanisme d'excitation n'est pas pris en compte dans le modèle.

A plus grande distance du noyau, les taux de collision deviennent faibles, laissant la place à une domination des processus d'excitation par le rayonnement. Ceux-ci se classent en trois catégories :

- processus d'excitation des niveaux de rotation par fluorescence des bandes électroniques,
- fluorescence infrarouge par excitation des premières bandes de vibration,
- excitation directe des transitions rotationnelles aux longueurs d'ondes millimétriques.

Le soleil est la source principale de rayonnement, mais le rayonnement infrarouge peut aussi provenir de la comète (émission continue du noyau ou des poussières qui diffusent la lumière solaire). Aux longueurs d'ondes millimétriques, l'excitation par le rayonnement de fond cosmologique à 2,73 K peut également jouer un rôle non négligeable.

Un modèle cinétique est ensuite employé, liant les variations temporelles des populations des niveaux (seul le niveau vibrationnel fondamental est peuplé) aux quantités de molécules atteignant ce niveau et aux quantités le quittant, ceci en tenant compte de tous les processus d'excitation/déexcitation énumérés ci-dessus. La résolution numérique du système d'équations différentielles du premier ordre est faite en se plaçant dans un cas stationnaire et à vitesse d'expansion constante, ce qui simplifie le traitement.

Les fonctions de partition sont calculées par une somme sur le nombre de niveaux de rotation pris en compte. Dans le cas du méthanol, la prise en compte de 400 niveaux dans le calcul pour une température de 100 K, fournit 95 % de la valeur de la fonction de partition calculée avec plus de niveaux : les premiers niveaux du mode de torsion commencent à cette température à être suffisamment peuplés et ne sont donc plus négligeables [69].

II.2. Collision avec les neutres

On se place dans le cas où l'atmosphère cométaire considérée est en expansion à symétrie sphérique et à vitesse constante. Par conséquent la densité $n(r)$ des molécules mères⁵ décroît radialement en $1/r^2$ où r est la distance au noyau. $n(r)$ est calculée en utilisant un modèle de Haser simplifié (durée de vie infinie pour les molécules) [71] :

$$n(r) = \frac{Q_{\text{H}_2\text{O}}}{4\pi r^2 V_{\text{exp}}}$$

où $Q_{\text{H}_2\text{O}}$ est le taux de production de la molécule d'eau exprimé en molécules par seconde, et V_{exp} la vitesse d'expansion constante, qui est déterminée observationnellement par la largeur des raies.

Les sections efficaces de collision entre molécules neutres n'étant pas connues avec exactitude pour différents états, un taux de collision *moyen* est défini. Celui ci est relié à la section efficace de collision σ_c correspondante par :

$$t_c = n(r) V_r(T) \sigma_c$$

où $V_r(T)$ est la vitesse relative entre les deux molécules qui entrent en collision.

⁵ Molécules qui sont sublimées par l'action du rayonnement solaire, et qui ne sont pas le produit d'une photolyse.

II.3. Collisions électroniques

Avant que Xie et Mumma [70] ne montrent que les collisions avec les électrons pouvaient jouer un rôle non négligeable dans l'excitation de l'eau dans la comète de Halley, celles-ci n'étaient pas prises en compte dans les modèles [72-74]. Il y a été remédié dans la thèse de N. Biver en 1997 [69].

Pour obtenir une estimation du taux de collision des molécules avec les électrons, il faut proposer un modèle de densité électronique et calculer la section efficace de collision électronique. Les probabilités de changement d'états rotationnels peuvent être déterminées en fonction de la température électronique, des coefficients d'Einstein, et de la fréquence correspondant aux transitions. Un profil de température électronique est donc nécessaire.

a) Profil de température électronique

Plusieurs modèles ont été proposés afin d'expliquer les observations effectuées dans l'atmosphère de 1P/Halley par la sonde *Giotto* (voir références citées dans [69]). En général, on distingue 3 régions :

- Jusqu'à 2000 km du noyau (dans le cas de 1P/Halley), la majorité des électrons produits est thermalisée et suit une distribution Maxwellienne à la température du gaz jusqu'à la surface de contact⁶.
- Au delà, la plupart des modèles prédisent une augmentation de la température électronique, les électrons n'étant plus suffisamment refroidis par les collisions avec les molécules d'eau. Les valeurs s'échelonnaient entre 5000 et 10000 K,
- Vers 12000 km, la température serait d'au moins 10000 K, constante ou croissante au-delà,

Finalement le profil utilisé dans la modélisation est relativement simple, le but n'étant pas de rendre compte de façon précise des fluctuations, mais de représenter pour chaque comète un profil réaliste :

$$\begin{array}{lll} r_0 < r < R_{sc} & : & T_e = T_{gaz} \\ R_{sc} < r < 2 R_{sc} & : & T_e = T_{gaz} + \Delta T_e (r / R_{sc} - 1) \\ 2 R_{sc} < r & : & T_e = T_{gaz} + \Delta T_e \end{array}$$

⁶ Frontière qui délimite la région du plasma purement cométaire du milieu contaminé par le vent solaire

où R_{sc} est le rayon délimitant la surface de contact, r_0 est le rayon du noyau, et ΔT_e est une constante proche de 10000K pour coller aux observations.

b) Profil de densité des électrons

Difficilement mesurable, la densité des électrons est mal connue. On ne dispose actuellement que de mesures *in situ* effectuées par la sonde Giotto sur la comète 1P/Halley, et par la sonde ICE sur la comète 21P/Giacobini-Zinner. Il n'existe pas de consensus sur l'évolution de la densité électronique ou ionique dans l'atmosphère cométaire. Afin d'estimer *l'ordre de grandeur de cette quantité*, une solution numérique est dérivée à partir de la considération des réactions suivantes [69]:

- la photo-dissociation de l'eau
- la protonation de H_2O en H_3O^+ ou l'ionisation en H_2O^+
- la recombinaison de H_3O^+ ou H_2O^+ avec les électrons

Le paramètre d'échelle X_{ne} , qui est l'un des paramètres que nous cherchons à optimiser en comparant les résultats du modèle aux observations, est introduit sous la forme :

$$n_{e^-}(r) = X_{ne} n_{e^-}^{standard}(Q_{H_2O}, T_e, r, r_h)$$

où la méthode permettant d'estimer $n_{e^-}^{standard}$ est précisée dans [69].

II.4. Excitation radiative

Le rayonnement solaire est la principale source d'excitation radiative. Une deuxième source possible est le rayonnement thermique des poussières. Le flux rayonné par les poussières en un point donné de la coma a été évalué par Crovisier et Encrenaz [75]. Une troisième source, le fond diffus cosmologique à 3 K est également à prendre en compte dans certains cas. Enfin le modèle tient compte des désexcitations spontanées des niveaux (gain et/ou perte d'un photon en fonction du niveau considéré).

Dans le cas de CH_3OH , le pompage infrarouge ne devient efficace par rapport aux collisions qu'à une distance de 5000 km du noyau environ, pour une comète "moyenne". Cependant, même à cette distance, les taux de pompage infrarouge dus au rayonnement des poussières sont bien inférieurs à ceux dus au rayonnement solaire. Les taux d'excitation

directe en ondes millimétriques dus au fond de rayonnement cosmologique sont quant à eux non négligeables par rapport aux taux d'excitation directe en ondes millimétriques dus au soleil et aux poussières.

III. Comparaison modèle/observation

La comparaison des résultats issus du modèle, aux observations, permet d'ajuster la valeur de certains paramètres clefs. Pour les deux jeux de données dont nous disposons, nous avons obtenu les valeurs de ces paramètres en appliquant une minimisation du χ^2 sur les diagrammes de rotation calculés par le modèle, et ceux construits par l'ensemble des raies de rotation pure. La distance à la Terre et au Soleil étant connue avec précision, elles ne font pas l'objet d'une optimisation, de même que la vitesse d'expansion qui est évaluée d'après les largeurs de raie.

Le premier paramètre à considérer est la température cinétique du gaz neutre. En effet, c'est ce paramètre qui va en grande partie fixer la pente de la droite du diagramme de rotation. Une valeur reproduisant au mieux la température rotationnelle observée a été trouvée égale à 110 K pour le jeu de données à 241 GHz et 72 K pour le jeu de données à 145 GHz. Une incertitude d'environ 5 K n'est pas exclue.

Un autre paramètre principal est le taux de production en eau. Celui ci a été évalué par divers observateurs dans la littérature, à différentes dates (Brooke et col. [76] et références citées). Une valeur de ce taux comprise entre $42,6 \cdot 10^{29}$ et $76 \cdot 10^{29}$ molécules.s⁻¹ a été déterminée par différents observateurs pour début Mars 1997 [76]. Combi et col. [77] ont déterminé de façon indirecte ce taux de Janvier à Mai 1997, à partir d'observations de la coma de C/Hale-Bopp en H-alpha en utilisant le satellite SOHO et en les analysant à l'aide d'un modèle physique. Ces auteurs trouvent pour le 13 Mars 1997 une valeur de $88,9 \cdot 10^{29}$ molécules.s⁻¹ et $54,2 \cdot 10^{29}$ molécules.s⁻¹ pour le 24 Mai 1997, deux dates proches de celles d'enregistrement des données à 241 et 145 GHz. Nous avons cependant adopté des valeurs légèrement plus faibles, respectivement $Q_{H_2O}=60 \cdot 10^{29}$ et $Q_{H_2O}=40 \cdot 10^{29}$ molécules.s⁻¹, correspondant aux résultats de notre ajustement, qui sont les valeurs retenues dans les modèles du groupe de Meudon [78].

Le taux de production du méthanol a également été estimé à partir de l'ajustement du modèle aux observations. Il est de $Q_{CH_3OH}=2,5 \cdot 10^{29}$ s⁻¹ pour le jeu de données à 241 GHz, et est de $Q_{CH_3OH}=8,86 (1,02) \cdot 10^{28}$ s⁻¹ dans le cas du jeu à 145 GHz. Ces taux de production, sont en bon accord avec ceux déterminés par Biver et col. en 2002 [78].

Un paramètre moins essentiel à optimiser est la valeur de la section efficace globale de collision entre H_2O et CH_3OH . En effet, outre le fait qu'il n'est connu qu'à un facteur deux près [72], les observations ne permettent pas de l'évaluer précisément. La figure 7 montre qu'une valeur comprise entre $2,5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ et $7 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$, change peu à la fois la valeur de la température rotationnelle, et l'allure du diagramme rotationnel synthétique. Nous avons par conséquent pris pour chacun de nos calculs la valeur standard $\sigma_c = 5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$.

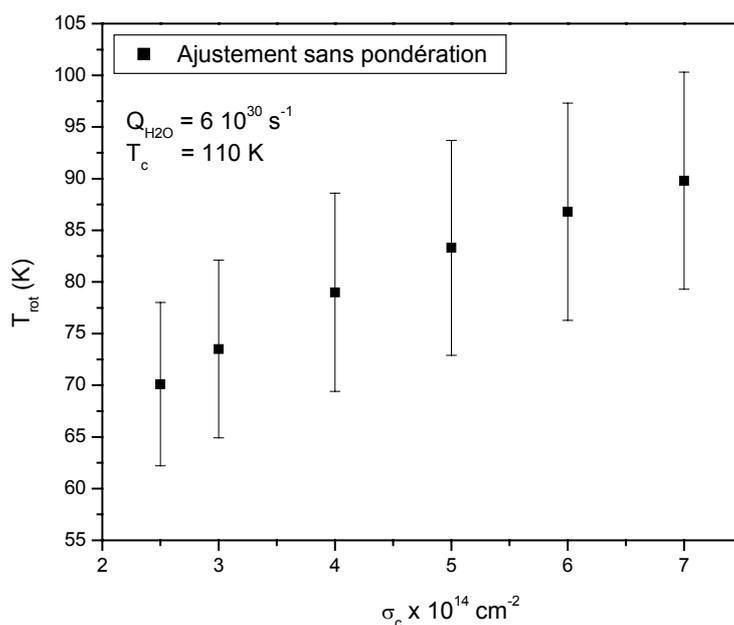


Figure 7. Température rotationnelle obtenue à partir du modèle en fonction de la section efficace de collision avec les neutres, pour le jeu de données à 241 GHz.

La valeur du paramètre d'échelle relatif aux collisions avec les électrons, X_{ne} , a au contraire une influence plus nette sur la forme du diagramme rotationnel synthétique (voir figure 8) :

- Pour le jeu de données à 241 GHz, nous avons trouvé que les calculs reproduisant au mieux le diagramme de rotation prévoient $X_{\text{ne}} \sim 2,5$. La variation de ce paramètre entre 0 (pas de collision avec les électrons) et 2,5 ne fait varier la température rotationnelle que de 4 K. Par conséquent l'analyse sur la température rotationnelle ne permet pas, compte tenu des barres d'erreur, de poser une condition sur la valeur de X_{ne} . Par contre, on constate que le χ^2 diminue de façon importante (diminution de 77% entre $X_{\text{ne}} = 1$ et 2)

lorsque X_{ne} augmente. Ceci est principalement dû à l' *inversion de pente* qui se produit pour la droite définie par les deux points relatifs aux transitions A (à 72 et 84 K), (figure 8-b).

- Pour le jeu de données à 145 GHz, une valeur proche de $X_{ne} \sim 0,6$ est trouvée, ce qui semble suggérer qu'à une distance plus grande du soleil, l'importance des collisions avec les électrons diminue. La figure 8 montre la comparaison entre les diagrammes de rotations issus des données observationnelles et deux résultats de calculs pour deux valeurs différentes de X_{ne} , comparés aux diagrammes rotationnels observationnels.

Une valeur de X_{ne} plus grande que 2 semble étonnante à première vue. Mais, comme le fait remarquer dans sa thèse N. Biver, la contribution aux collisions des molécules filles (issues de la photodissociation des molécules mères) n'est pas forcément négligeable. En effet, les collisions ions-neutres ne sont pas prises en compte dans le modèle car les sections efficaces ne sont en général pas connues avec précision. Cependant, si elles font intervenir principalement des interactions dipolaires semblables à celles des électrons, le profil de densité étant similaire, on peut en première approximation augmenter la densité des électrons pour y inclure artificiellement les collisions avec les ions. Il n'y a rien d'étonnant dans ce cas à ce que $X_{ne} > 1$.

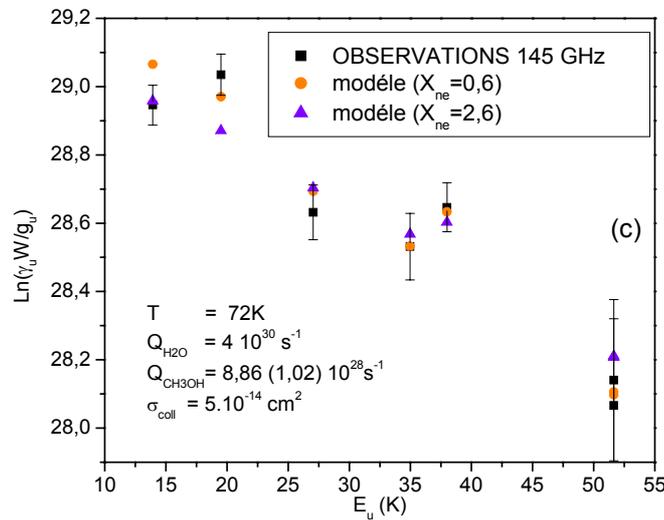
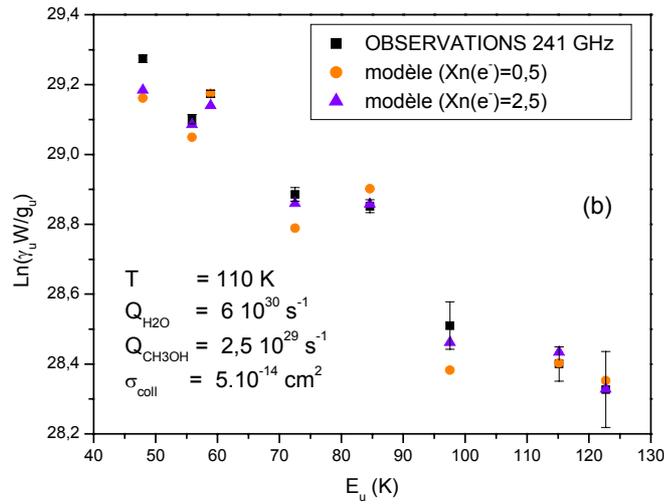
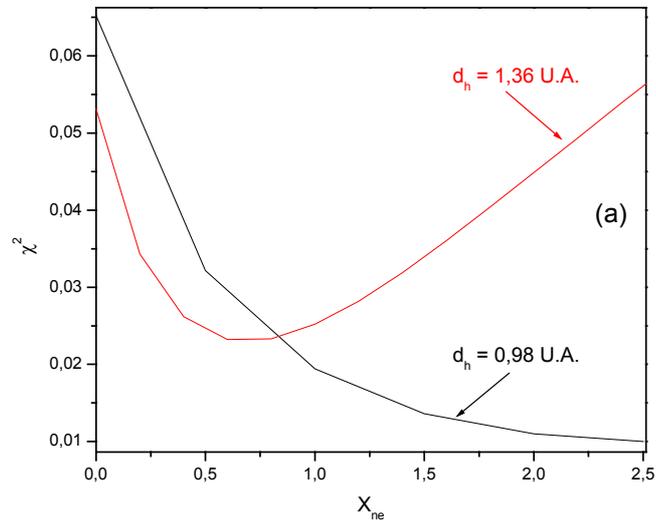


Figure 8. Comparaison entre les jeux de données à 241 GHz et 145 GHz. (a) : Comparaison de l'évolution du χ^2 pour différentes valeurs du facteur d'échelle X_{ne} . (b) et (c) : Comparaison entre diagrammes rotationnels issus du modèle et observationnels respectivement pour le jeu de données à 241 et 145 GHz. Notons que la détermination du taux de production de méthanol est faite à ce stade en considérant l'intégralité des raies E et A exploitables.

IV. Détermination du rapport E/A de CH₃OH dans C/Hale-Bopp

IV.1. Résumé de la démarche

Nous sommes partis de la constatation que la détermination du rapport E/A du méthanol dans la coma ne pouvait pas se faire par simple analyse du diagramme rotationnel issu des observations, étant donné que le modèle linéaire (équilibre thermodynamique à une température T_{rot}) était trop simpliste. Nous avons donc choisi de déterminer ce rapport avec l'aide d'un modèle d'excitation réaliste.

La première étape (présentée dans les précédents paragraphes de ce chapitre) a consisté à déterminer la valeur des paramètres clefs de ce modèle, en considérant l'ensemble des raies à notre disposition, de sorte que le diagramme de rotation issu du modèle reproduise au mieux les diagrammes de rotation observationnels. Signalons qu'aucun mécanisme de conversion n'intervient dans le modèle. Les deux isomères de spin du méthanol sont considérés comme des espèces chimiques indépendantes.

Compte tenu de la valeur des paramètres déterminés avec l'ensemble des raies, la deuxième étape a été de considérer séparément les diagrammes rotationnels des isomères de spin, afin d'ajuster les taux de méthanol correspondants : $Q_{\text{E-CH}_3\text{OH}}$ et $Q_{\text{A-CH}_3\text{OH}}$. Cet ajustement a été réalisé en tenant compte des barres d'erreur observationnelles.

IV.2. Résultats et discussion.

En considérant séparément les diagrammes rotationnels E et A, on constate qu'en tentant d'optimiser le taux de production relatifs à l'E-méthanol et à l'A-méthanol, il n'est pas possible de faire entrer simultanément tous les points issus du modèle dans les barres d'erreur issues de la mesure. Le modèle, bien que reproduisant de façon très satisfaisante l'aspect général du diagramme de rotation observé, n'est pas capable d'expliquer cette différence. L'ajustement des $Q_{\text{E-CH}_3\text{OH}}$ et $Q_{\text{A-CH}_3\text{OH}}$ en tient compte en minimisant au mieux l'écart entre les résultats issus des calculs et les barres d'erreur des résultats observationnels.

Pour le jeu de données à 241 GHz, en minimisant l'écart entre les barres d'erreur et les résultats du modèle, on trouve :

$$E/A = 1,14 \pm 0,28 \Rightarrow E/A > 0,86$$

et pour le jeu de données à 145 GHz, on trouve :

$$E/A=1,30 \pm 0,38 \Rightarrow E/A>0,92$$

Bien qu'une valeur de E/A inférieure à 1 ne soit pas exclue pour les deux dates (correspondant respectivement à $T_{\text{spin}}>15$ et $T_{\text{spin}}>18$ K), une tendance indique que le rapport E/A est supérieur à 1. Dans ce cas, contrairement à H_2O , NH_3 et CH_4 , on ne peut pas définir de température de spin. Ceci pourrait être dû à une sublimation différenciée entre isomères de spins du méthanol. Ce résultat nécessiterait d'être confirmé par d'autres observations, et le cas échéant étudié en laboratoire. Cependant, aux vues des larges barres d'erreurs observationnelles, il n'est pas possible d'exclure de façon certaine une température de spin du méthanol proche de 30 K.

La détermination d'une borne inférieure de la température de spin du méthanol est à comparer à l'étude menée par Watanabe et col. [79]. En effet, ces auteurs déterminent expérimentalement que le méthanol ne peut se former efficacement par hydrogénation de CO contenu dans des glaces pures et mixtes ($\text{H}_2\text{O}+\text{CO}$), que dans le domaine de température 8 - 15 K. Le flux d'atomes d'hydrogène utilisé, pendant 80 minutes, est de l'ordre de $10^{14}/\text{cm}^2/\text{s}$ (soit neuf ordres de grandeurs supérieur à ce qui est rencontré dans les nuages moléculaires). Si la température de spin du méthanol, que nous trouvons supérieure à 15-18 K, est véritablement indicatrice de la température de formation de cette molécule, alors il sera nécessaire d'envisager un mécanisme de formation du méthanol autre que celui étudié par Watanabe et col. [79].

Chapitre III

Propriétés des solides de gaz rares.

Spectroscopie de l'eau en phase gazeuse.

Notre étude se place en amont d'une étude dans la glace. Plus particulièrement, il s'agit de cerner les paramètres influençant la conversion de spin nucléaire de la molécule d'eau isolée en matrices de gaz rares.

Nous rappelons dans une première partie quelques propriétés des solides de gaz rares, en mentionnant notamment les aspects géométriques et les modes de vibration du réseau cristallin.

Dans une deuxième partie, nous détaillons les bases de la spectroscopie rovibrationnelle de la molécule d'eau. Les règles de sélection radiatives ainsi que les résultats concernant l'intensité des transitions sont également rappelés.

Partie A : Les gaz rares solides

Suivant les caractéristiques des liaisons entre molécules ou atomes, les cristaux sont répertoriés en différentes classes : cristaux ioniques, cristaux covalents (liaison forte de l'ordre de 200 Kcal/mole), métaux ; ou cristaux moléculaires (quelques Kcal/mol). Les gaz rares solides sont les exemples types de cristaux à liaison moléculaire : les atomes sont liés par des forces électriques attractives (les forces de van der Waals [80]) et répulsives (en partie dues au principe d'exclusion de Pauli [81]).

Même dans un atome ou une molécule possédant un dipôle électrique moyen nul, il existe un moment dipolaire instantané associé à la position des électrons à un instant donné. Ce champ électrique instantané induit un moment dipolaire dans les atomes voisins. L'énergie totale d'interaction du cristal de gaz rare est calculée en considérant que les forces attractives de van der Waals sont, à courtes distances, compensées par des forces répulsives. Les cristaux moléculaires sont caractérisés par des faibles températures de fusion et d'ébullition (voir table 1) et les structures sont le plus souvent compactes [81].

I. Le système cristallin

Les études par diffraction de rayons X [82-84] et diffraction électronique [85] ont montré que les gaz rares cristallisent en général dans le système cubique faces centrées (CFC), figure 1. La maille conventionnelle qui a une arête correspondant à la moitié du paramètre de maille conventionnelle a_0 , comporte quatre atomes. Chaque atome possède :

-12 proches voisins, à une distance $R = \frac{a_0}{\sqrt{2}}$

- 6 seconds voisins, à une distance $R' = a_0$

-24 troisièmes voisins, à une distance $R'' = a_0 \sqrt{\frac{3}{2}}$

La table 1 résume les grandeurs caractéristiques des gaz rares qui nous seront utiles.

Pour les cristaux obtenus par dépôt d'un jet gazeux sur une surface refroidie, certains auteurs ont mis en évidence une orientation préférentielle des couches déposées [86]. Dans d'autres expériences, aucune orientation n'a été observée [85]. Dans tous les cas, il a bien été confirmé que les films minces ont en général la même structure que le cristal massif, mais que les conditions de formation de l'échantillon interviennent de façon non négligeable dans la qualité du cristal. Les meilleurs échantillons sont obtenus pour une température de dépôt de

l'ordre du tiers de la température du point triple. Les dépôts trop lents peuvent conduire à des échantillons CFC possédant de très nombreux défauts d'empilement conduisant à des centres de cristallisation hexagonal compact voire même amorphes.

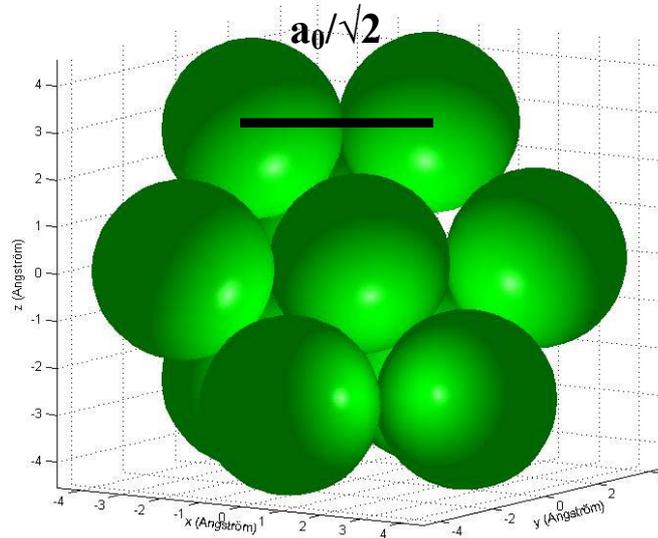


Figure 1. Représentation 3D d'un réseau Cubique Face Centré.

	Ne	Ar	Kr	Xe
T _{ébullition} (K)	27,07	87,293	119,81	165,04
T _{fusion} (K)	24,5	83,8	115,6	161,3
T _{sublimation} (K)	9 ± 0,5	30 ± 5	46 ± 4	60 ± 5
T _{point triple} (K)	24,56	83,81	115,78	161,37
R _{Van der Waals} (Å)	1,5	1,9	2,0	2,2
a ₀ (Å)	4,35	5,31	5,68	6,1
Polarisabilité (Å ³)	0,39	1,63	2,46	4,0
ε _R	1,54	1,61	1,64	1,69

Table 1. Grandeurs utiles caractéristiques des gaz rares [87, 88]

II. Les vibrations de réseau

Le cristal de gaz rare pur est le siège d'ondes élastiques que l'on peut décrire par un ensemble d'oscillateurs harmoniques monodimensionnels [89-95]. L'énergie du réseau est quantifiée et le quantum d'énergie pour un réseau cristallin pur est appelé phonon. L'ensemble des vibrations du solide est décrit à l'aide de la densité de mode $g(\omega)$, définie comme le nombre de modes dont la fréquence est comprise entre les fréquences ω et $\omega+d\omega$. De nombreux travaux théoriques et expérimentaux concernent les propriétés dynamiques des réseaux cristallins atomiques ou moléculaires à basse température. Une revue complète jusqu'à 1972 est présentée dans la référence [93]. Des calculs théoriques basés sur les modèles de Debye et d'Einstein et utilisant un potentiel d'interaction de type sphères dures quasi-harmonique ont été menés entre autre par Gupta et col. [91], pour déterminer le spectre de phonons des gaz rares solides. Les résultats (figure 2) montrent que l'ensemble des fréquences de vibration pour chaque matrice de gaz rare forme un spectre continu variant entre zéro et une fréquence de coupure ω_D (appelée aussi fréquence de Debye). On trouvera dans [93], et les références qui y figurent, la comparaison de l'évolution en fonction de la température entre données expérimentales et théoriques de ces fréquences de coupure pour les gaz rares. Elles se situent dans un intervalle de 45 à 60 cm^{-1} du xénon au néon, à 0 K (table 2). Plus récemment, Paskin et col. [96] ont introduit un formalisme SCP (Self Consistent Phonon) basé sur les potentiels empiriques de Lennard-Jones, permettant de reproduire de façon relativement précise l'évolution en fonction, entre autre de la température, de certains paramètres tel que le paramètre de maille conventionnelle $a_0(T)$ ou la chaleur spécifique à pression constante $C_P(T)$ pour les quatre solides de gaz rares. Notons que $a_0(T=30\text{K})$ diffère de moins de 1 % de $a_0(T=0\text{K})$, excepté pour le Néon où l'écart est de l'ordre du pourcent entre 0 et 20 K. La figure 3 compare les $C_P(T)$ de l'argon, du krypton et du xénon (les courbes que nous donnons ont été obtenues à partir d'un ajustement en polynôme d'ordre 3 des courbes figurant dans [96]).

D'un point de vue expérimental, la diffusion inélastique de neutrons, avec émission ou absorption de phonons, est une méthode adaptée dans la détermination du spectre des phonons dans la limite où il n'y a pas une forte absorption des neutrons par les atomes du cristal [93, 97]. Les fréquences de coupure mesurées expérimentalement [93, 98-100] à partir d'une étude thermodynamique [84] pour chaque matrice de gaz rare sont données dans la table 2.

	Ne	Ar	Kr	Xe
ω_D (cm^{-1}) à T=0K	56	60	48	50

Table 2. Fréquences de coupure expérimentales à 0 K.

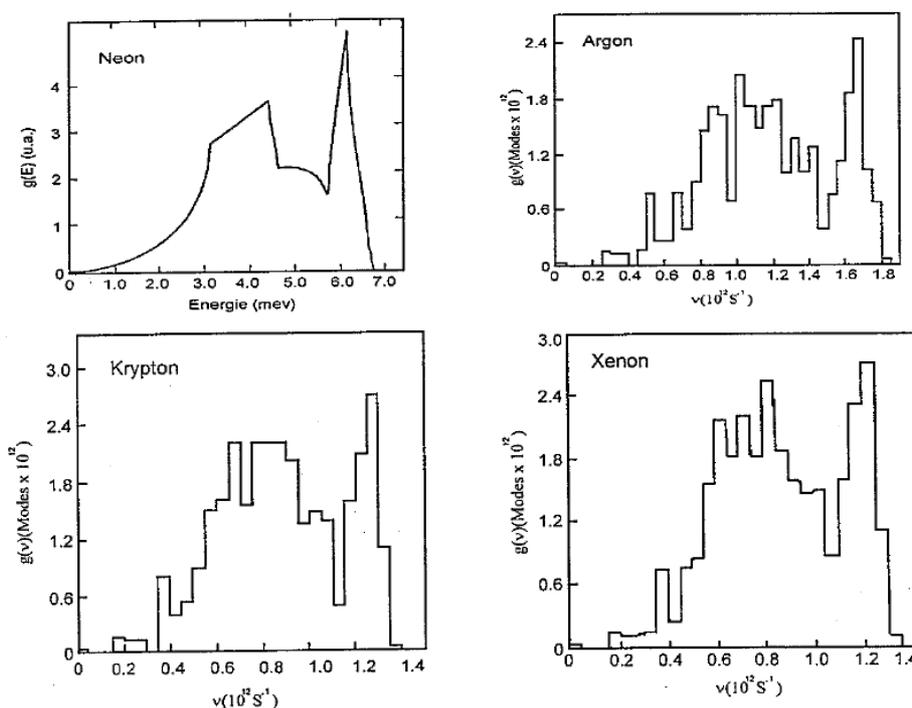


Figure 2. Densité de modes des réseaux de gaz rares [91].

Le spectre est très sensible à la présence d'impuretés. Une distorsion du cristal, due en partie aux forces de répulsion, est créée au site de l'impureté créant ainsi une perturbation locale des vibrations du réseau. Cette perturbation se traduit en général par une perturbation du spectre de phonons. On observe deux types de modes nouveaux dus à l'impureté : les modes de résonance lorsque la perturbation se produit dans la bande des modes non perturbés et les modes localisés dont l'absorption apparaît au delà de la fréquence de coupure. L'existence de ces modes est fortement liée aux changements de masse ou de constante de force dus à la présence de l'impureté [101]. L'effet de la variation de masse sans changement des constantes de force a fait l'objet d'une étude théorique développée par Dawber et col.

[102]. Si l'impureté est légère, il y a apparition d'un mode localisé dont l'amplitude de vibration décroît exponentiellement lorsque l'on s'éloigne du site. Dans le cas contraire, lorsque l'impureté est lourde, des modes de résonance sont observés.

L'ensemble de ces phonons constitue un bain thermique quantifié capable de dissiper l'énergie emmagasinée par les molécules. On constate sur la figure 3 que la capacité calorifique à pression constante de l'argon est inférieure, dans le domaine de température allant de 0 à 35 K, à celle du krypton ou du xénon. Les capacités calorifiques de ces deux derniers solides de gaz rares étant relativement proches.

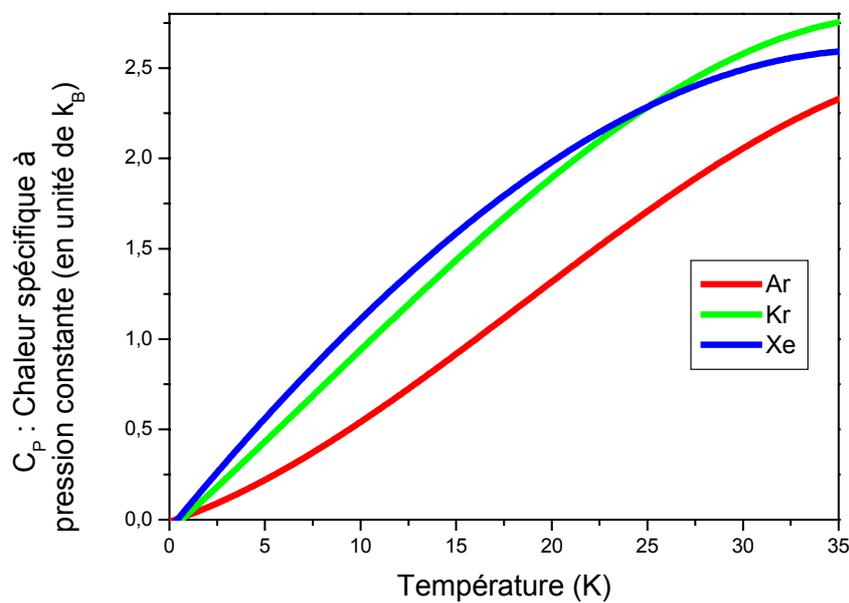


Figure 3. Chaleur spécifique de l'argon, du krypton et du xénon en fonction de la température. Ces courbes ont été obtenues à partir d'un ajustement en polynôme d'ordre 3 des courbes figurant dans la référence [96]

Partie B : Spectroscopie de l'eau en phase gazeuse

I. Généralités sur la molécule d'eau

La molécule d'eau est une molécule de type XY_2 non linéaire, de symétrie C_{2v} . Elle est composée de deux noyaux d'hydrogène ($m=1$ uma, possédant chacun un spin nucléaire de $1/2$) et d'un noyau d'oxygène de $M=16$ uma. Sa configuration d'équilibre dans le référentiel moléculaire (x,y,z) lié au centre de masse (O) est donnée sur la figure 3 (le dessin n'est pas à l'échelle).

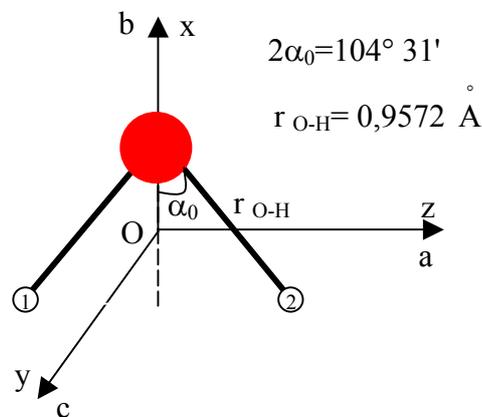
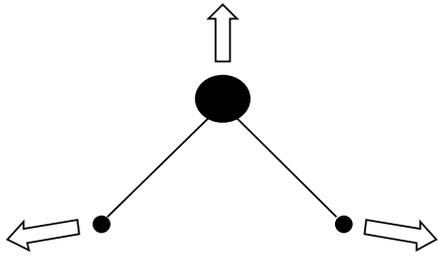


Figure 4. Configuration d'équilibre de la molécule d'eau et caractérisation des axes d'inertie de la molécule. (Dessin non à l'échelle).

Les positions des atomes constituant la molécule d'eau dans le référentiel lié à la molécule de la figure 4 sont données en fonction de l'angle $2\alpha_0$, de la distance entre l'atome d'oxygène et un atome d'hydrogène r_{O-H} [103] et des masses m et M :

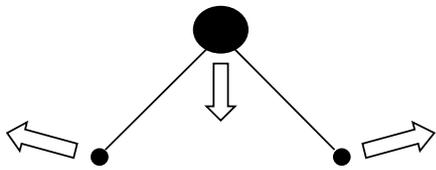
	<i>Coordonnée</i>	<i>Position</i>
<i>Oxygène</i>	x	0
	y	0
	z	$\frac{2m}{2m + M} r_{O-H} \cos \alpha_0$
<i>Proton 1</i>	x	$-\frac{M}{2m + M} r_{O-H} \cos \alpha_0$
	y	0
	z	$-r_{O-H} \sin \alpha_0$
<i>Proton 2</i>	x	$-\frac{M}{2m + M} r_{O-H} \cos \alpha_0$
	y	0
	z	$r_{O-H} \sin \alpha_0$

Les trois modes fondamentaux de vibration sont non dégénérés et actifs en infrarouge puisqu'induisant une variation du moment dipolaire de la molécule. Les modes ν_1 et ν_2 sont symétriques par l'opération d'échange des deux protons, alors que le mode ν_3 est antisymétrique (figure 5). Les fréquences de vibration correspondantes sont respectivement : $\nu_1=3657,05 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2=1594,75 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_3=3755,93 \text{ cm}^{-1}$ [104].



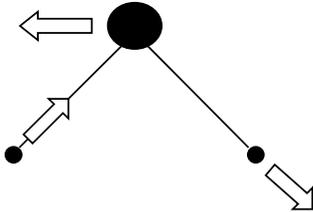
Q_1 : coordonnée normale associée à la vibration d'élongation symétrique

$$\nu_1 = 3657,05 \text{ cm}^{-1}$$



Q_2 : coordonnée normale associée à la vibration de déformation angulaire

$$\nu_2 = 1594,75 \text{ cm}^{-1}$$



Q_3 : coordonnée normale associée à la vibration d'élongation antisymétrique

$$\nu_3 = 3755,93 \text{ cm}^{-1}$$

Figure 5. Modes normaux de vibration.

La molécule d'eau est un rotateur asymétrique, c'est-à-dire qu'elle possède trois moments angulaires différents selon les trois axes définissant le repère de la molécule. Les trois constantes rotationnelles correspondant aux trois moments principaux d'inertie I_A , I_B et I_C sont données par [105, 106] :

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_A} = 27,877 \text{ cm}^{-1}$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I_B} = 14,512 \text{ cm}^{-1}$$

$$C = \frac{h}{8\pi^2 c I_C} = 9,285 \text{ cm}^{-1}$$

h et c sont respectivement la constante de Planck et la célérité de la lumière dans le vide.

II. Hamiltonien de vibration-rotation

II.1. Approximation de Born-Oppenheimer

Le mouvement des noyaux d'une molécule ne peut être décrit en toute rigueur par un hamiltonien dépendant uniquement de variables nucléaires. Cet hamiltonien doit en effet rendre compte de toutes les interactions existant entre les différents atomes constituant la molécule. Son expression, compte tenu du nombre de constituants, est extrêmement complexe. Aussi est-il nécessaire d'utiliser une approximation permettant de séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. Born et Oppenheimer [107] ont formulé en 1927 cette approximation, basée sur l'hypothèse suivante : du fait que les électrons et les noyaux sont soumis à des forces coulombiennes d'intensités comparables et sachant que les électrons sont plus légers que les noyaux (c'est-à-dire qu'ils sont plus rapides), les noyaux peuvent être considérés comme immobiles durant une période de déplacement électronique. L'étude du mouvement de la molécule revient à considérer le déplacement des électrons autour d'une configuration nucléaire invariable, et de considérer le déplacement des noyaux dans le champ moyen créé par les électrons. On ne considère dans la suite que l'état électronique fondamental.

L'hamiltonien décrivant le mouvement des noyaux est donc donné par :

$$H = T + V$$

T représente l'énergie cinétique des noyaux et V est la fonction potentielle ne dépendant que des distances internucléaires. Si on suppose la molécule libre dans un espace isotrope, alors ni la position ni l'orientation de celle-ci ne contribuent au potentiel. Le nombre de variables dont dépend V s'exprime en fonction de $3N-6$ coordonnées internes pour une molécule non linéaire

(3 dimensions, N noyaux, $6=3$ coordonnées de position + 3 d'orientation). Dans l'hypothèse d'un mouvement de faible amplitude, V s'écrit naturellement sous la forme d'un développement limité.

II.2. Choix des systèmes d'axes

La molécule étant libre, son énergie de translation est découplée du reste des degrés de liberté⁷. Comme le mouvement de translation de l'ensemble des noyaux n'induit pas de variation des moments électriques et magnétiques de la molécule, il ne contribue pas aux phénomènes spectroscopiques. L'origine des repères de référence sera par conséquent pris au centre de gravité de la molécule (c'est la première condition d'Eckart, [108]).

Pour expliciter les opérateurs qui interviennent dans l'expression de l'hamiltonien, il est utile de définir un référentiel mobile (Oxyz) lié à la molécule. Ce système d'axe est généralement lié à la configuration d'équilibre de la molécule. La deuxième condition d'Eckart, $\sum_i m_i \vec{r}_i^0 \wedge \vec{r}_i = \vec{0}$ (\vec{r}_i^0 et \vec{r}_i désignent respectivement les vecteurs position du noyau i correspondant respectivement à sa position d'équilibre et à sa position instantanée et m_i est la masse du noyau i), permet de séparer à l'ordre zéro la vibration de la rotation. Notons que rotation et vibration ne sont rigoureusement séparés qu'à l'ordre zéro d'approximation. Au delà existent des termes de couplage que nous ne détaillons pas, mais qui peuvent être retrouvés dans les références [103] et [109].

La configuration instantanée de l'ensemble des N noyaux sera donc définie, puisque l'on ne tient pas compte de la translation, par $3N-3$ coordonnées :

- 3 coordonnées de rotation qui définissent l'orientation du trièdre mobile par rapport au repère fixe (c'est-à-dire les angles d'Euler θ, φ et χ).
- $3N-6$ coordonnées de déformation.

II.3. Hamiltonien de vibration-rotation d'une molécule

Les considérations classiques précédentes ont conduit à plusieurs formulations différentes de l'hamiltonien de vibration-rotation d'une molécule. La mieux adaptée à l'étude d'un système moléculaire est celle de Darling et Dennison [110] dans laquelle les noyaux sont supposés animés de mouvements de faible amplitude autour de leur position d'équilibre.

⁷ Ce qui n'est plus le cas si la molécule n'est plus libre : dans ce cas les deux degrés de liberté sont couplés.

La solution de l'équation aux valeurs propres de cet hamiltonien ne peut être obtenue par un calcul exact [103] : il est donc nécessaire d'appliquer une méthode d'approximation. Cet hamiltonien s'écrit alors comme une somme de termes :

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + \dots$$

où l'indice correspond à l'ordre d'approximation. Notons que seul l'ordre zéro sépare strictement la rotation de la vibration : H_0 s'écrit comme la somme d'un terme décrivant un rotateur rigide et un terme décrivant 3N-6 oscillateurs harmoniques dont les états propres sont facilement calculables. Ainsi, un état propre est donné par le produit d'un état propre de l'hamiltonien de vibration par un état propre de l'hamiltonien de rotation. Il est donc important de rappeler les principales propriétés des valeurs propres et états propres de ces deux hamiltoniens dans le cas de la molécule d'eau [109].

II.4. L'hamiltonien d'ordre zéro dans le cas de la molécule d'eau

L'hamiltonien à l'ordre zéro s'écrit :

$$H_0 = \sum_{\alpha=x,y,z} B_\alpha J_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^3 \omega_k (p_k^2 + q_k^2)$$

où B_α sont les trois constante principale d'inertie à l'équilibre, J_α est la projection sur un axe α du référentiel lié à la molécule du moment cinétique total, ω_k est l'énergie de vibration du mode k , q_k les coordonnées normales sans dimension et leur moment conjugué p_k . B_α et ω_k sont exprimées en cm^{-1} .

a) La vibration

Un état propre de l'hamiltonien de vibration, que l'on note $|v_1, v_2, v_3\rangle_0$ est un produit d'états propres des trois oscillateurs. La valeur propre associée est la somme des trois valeurs propres :

$$E_0^{\text{vib}} = \omega_1 \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) + \omega_2 \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) + \omega_3 \left(v_3 + \frac{1}{2} \right)$$

où les valeurs de ω_1 , ω_2 , et ω_3 sont indiquées sur la figure 5.

b) La rotation

Pour les toupies asymétriques, l'usage est de noter A, B et C les valeurs des trois constantes d'inertie telles que $A \geq B \geq C$. On note a, b et c les trois axes correspondant du référentiel lié à la molécule (figure 4). Les six possibilités d'appliquer $\{a, b, c\}$ sur $\{x, y, z\}$ ont été codifiées par King, Hainer et Cross [111]. Les conventions sont reportées dans la table 3. Dans le cas de la molécule d'eau, la convention I^r est adoptée. Ainsi A, B et C correspondent respectivement à B_a, B_b et B_c [103].

	I ^r	I ^l	II ^r	II ^l	III ^r	III ^l
x	b	c	c	a	a	b
y	c	b	a	c	b	a
z	a	a	b	b	c	c

Table 3. Les 6 types de représentation du rotateur rigide, d'après King, Hainer et Cross, [111].

La détermination des états propres et des valeurs propres de l'hamiltonien de rotation peut être obtenue en diagonalisant la matrice représentative de cet opérateur dans la base standard $|J, k\rangle$ formée de l'ensemble des vecteurs communs à J^2 et J_z . En toute rigueur, la base standard est définie par l'ensemble des vecteurs $|J, k, M\rangle$, vecteurs propres communs de J^2 , J_z et J_Z (où les coordonnées relatives au référentiel du laboratoire sont écrites en majuscule et celles relatives au référentiel lié à la molécule sont écrites en minuscule). Toutefois, comme M n'intervient pas dans les calculs d'énergie de vibration-rotation, en l'absence de champ extérieur, nous ferons dans ce chapitre abstraction de ce nombre quantique. Les états propres ainsi obtenus peuvent être étiquetés de manière univoque. On utilise pour cela les « nombres quantiques » J, K_a et K_c qui représentent respectivement le moment cinétique total, et ses

projections suivant l'axe a et l'axe c. K_a et K_c ne sont pas de bons nombres quantiques mais l'ensemble des trois nombres J , K_a et K_c avec les relations :

$$0 \leq K_a \leq J \quad 0 \leq K_c \leq J \quad \text{et} \quad K_a + K_c = J \quad \text{ou} \quad J+1$$

suffit à étiqueter de façon unique les vecteurs propres de l'Hamiltonien de rotation. Nous utiliserons ces notations dans la suite de cette thèse.

III. Transitions rovibrationnelles de la molécule d'eau

III.1. Propriétés de symétrie de la molécule d'eau

La molécule H_2O est une toupie asymétrique. Elle appartient au groupe ponctuel de symétrie C_{2v} . Le groupe ponctuel de symétrie d'une molécule est défini comme le groupe des opérations de symétrie de la configuration d'équilibre de la molécule. Le groupe C_{2v} est caractérisé par quatre opérations de symétrie :

- rotation autour de l'axe Ox d'un angle π , notée C_2^x
- réflexion par rapport au plan xOz, notée σ_{xz}
- réflexion par rapport au plan xOy, notée σ_{xy}
- identité, notée E.

Dans la table 4, sont donnés les caractères du groupe C_{2v} et le type de symétrie du moment dipolaire électrique, du moment cinétique total et des coordonnées normales sans dimension q_1 , q_2 et q_3 .

	E	C_2^x	σ_{xy}	σ_{xz}	Vecteur polaire	Vecteur axial	Coordonnées normales
A ₁	1	1	1	1	μ_x		q ₁ , q ₂
A ₂	1	1	-1	-1		J_x, Φ_{Zx}	
B ₁	1	-1	1	-1	μ_z	J_y, Φ_{Zy}	q ₃
B ₂	1	-1	-1	1	μ_y	J_z, Φ_{Zz}	

Table 4. Propriétés de symétrie des molécules XY₂ non linéaires.

Les états propres de l'hamiltonien H peuvent être classés selon les quatre représentations irréductibles : A₁, A₂, B₁ et B₂ du groupe C_{2v}. Leur type de symétrie, Γ , dépend des nombres quantiques vibrationnels et rotationnels comme l'indique la table 5. Les vecteurs de base $|v_1, v_2, v_3; J, K, \Gamma\rangle$ sur lesquels seront développés l'hamiltonien H sont donnés par le produit entre une fonction d'onde vibrationnelle $|v_1, v_2, v_3\rangle_0$ et une fonction d'onde rotationnelle $|J, K, \Gamma\rangle$ introduite par Wang, [112]. Cette base symétrisée, appelée communément base de Wang, est définie par :

$$|J, K, \Gamma\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|J, k\rangle + (-1)^\gamma |J, -k\rangle)$$

$$|J, 0, 0\rangle = |J, 0\rangle$$

$$K = |k|$$

$$\gamma = 0 \text{ ou } 1$$

Ces fonctions d'ondes rotationnelles appartiennent à la base standard E₊, E₋, O₊, O₋ (définie dans la table 6) où E et O représentent la parité de K, + et - le signe de $(-1)^\gamma$. La matrice représentative de l'hamiltonien de vibration rotation dans cette base $|J, K, \Gamma\rangle$ est diagonale en Γ . En fait elle se décompose en quatre sous matrices correspondant aux quatre types de symétrie : A₁, A₂, B₁ et B₂. Pour la résolution d'un problème concret, il ne reste plus qu'à trouver la correspondance entre les états appartenant à la base (E₊, E₋, O₊, O₋) et les états

étiquetés $|J, K_a, K_c\rangle$. Ces correspondances sont données par l'utilisation conjointe des tables 5 et 6.

v_3	K_a	K_c	Type
e	e	e	A_1
o	o	e	
e	o	o	A_2
o	e	o	
e	o	e	B_1
o	e	e	
e	e	o	B_2
o	o	o	

Table 5. Type de symétrie des niveaux rovibrationnels. (e=pair, o=impair)

		Γ			
J	v_3	A_1	A_2	B_1	B_2
2p p>0	e	$E_+(p+1)$	$O_+(p)$	$O_-(p)$	$E_-(p)$
	o	$O_-(p)$	$E_-(p)$	$E_+(p+1)$	$O_+(p)$
2p-1 p ≥ 1	e	$E_-(p-1)$	$O_-(p)$	$O_+(p)$	$E_+(p)$
	o	$O_+(p)$	$E_+(p)$	$E_-(p-1)$	$O_-(p)$

$$E_+(p+1) = \left\{ \left| J, K = 2p, (-1)^y = +1 \right\rangle, \dots, \left| J, K = 2, (-1)^y = +1 \right\rangle, \left| J, K = 0 \right\rangle \right\}$$

$$E_-(p) = \left\{ \left| J, K = 2p, (-1)^y = -1 \right\rangle, \dots, \left| J, K = 2, (-1)^y = -1 \right\rangle \right\}$$

$$O_+(p) = \left\{ \left| J, K = 2p-1, (-1)^y = +1 \right\rangle, \dots, \left| J, K = 1, (-1)^y = +1 \right\rangle \right\}$$

$$O_-(p) = \left\{ \left| J, K = 2p-1, (-1)^y = -1 \right\rangle, \dots, \left| J, K = 1, (-1)^y = -1 \right\rangle \right\}$$

Table 6. Définition de la base standard.

	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂
A ₁	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂
A ₂	A ₂	A ₁	B ₂	B ₁
B ₁	B ₁	B ₂	A ₁	A ₂
B ₂	B ₂	B ₁	A ₂	A ₁

Table 7. Table de multiplication des types de symétrie.

Dans le cas où l'on ne garde que l'hamiltonien d'ordre zéro, les premiers niveaux de rotation sont exprimables en fonction des trois constantes d'inertie A, B et C qui dépendent de l'état vibrationnel. Nous les donnons jusqu'au niveau J=2 [113] :

$$E(0_{00}) = 0$$

$$E(1_{01}) = B_v + C_v$$

$$E(1_{10}) = A_v + B_v$$

$$E(1_{11}) = A_v + C_v$$

$$E(2_{02}) = 2A_v + 2B_v + 2C_v - \sqrt{(B_v - C_v)^2 + (A_v - C_v)(A_v - B_v)}$$

$$E(2_{12}) = A_v + B_v + 4C_v$$

$$E(2_{11}) = A_v + 4B_v + C_v$$

$$E(2_{21}) = 4A_v + B_v + C_v$$

$$E(2_{20}) = 2A_v + 2B_v + 2C_v + \sqrt{(B_v - C_v)^2 + (A_v - C_v)(A_v - B_v)}$$

III.2. Règles de sélection

Une transition dipolaire électrique est permise si une au moins des composantes du moment dipolaire électrique $\vec{\mu}$, dans le référentiel fixe, a des éléments de matrice non nuls entre les deux états définissant la transition.

Considérons l'élément $\langle v'', R'' | \mu_z | v', R' \rangle$, où Z désigne un axe fixe. Si on convient que le trièdre fixe et le trièdre mobile gardent le même sens lors des opérations de symétrie,

alors les composantes de $\bar{\mu}$ sont de type A_2 (puisque toute réflexion par rapport à chacun des deux plans de symétrie inverse le sens du trièdre mobile et par convention celui du système fixe). De plus, pour que l'élément de matrice du moment dipolaire ne soit pas nul, il doit être de symétrie A_1 (indépendant des transformations qu'on lui fait subir). Ainsi, d'après la table de multiplication des types de symétries (table 7), il en résulte qu'il ne pourra y avoir de transitions possibles qu'entre états de types différents :

$$A_1 \leftrightarrow A_2$$

$$B_1 \leftrightarrow B_2$$

Les règles de sélection issues des considérations sur la symétrie sont rappelées en table 8. Il ne faut pas oublier de rajouter la règle de sélection dipolaire électrique : $\Delta J = 0, \pm 1$ qui traduit la conservation du moment angulaire total du système molécule-photon.

Type de bande	Variation de μ	Changement de v_3	Changement de $K_a K_c$
A	μ_a	$e \leftrightarrow o$	$ee \leftrightarrow eo$ ou $oo \leftrightarrow oe$
B	μ_b	$e \leftrightarrow e$ ou $o \leftrightarrow o$	$ee \leftrightarrow oo$ ou $oe \leftrightarrow eo$

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

$$A_1 \leftrightarrow A_2 \quad \text{ou} \quad B_1 \leftrightarrow B_2$$

Table 8. Règles de sélection

III.3. Intensité des transitions rovibrationnelles

Les caractéristiques essentielles des spectres d'absorption sont les nombres d'ondes mais aussi les intensités des transitions permises.

En l'absence de champ extérieur autre que celui créé par le rayonnement, l'intensité d'une transition rovibrationnelle (unité : $\text{cm}^{-1}/\text{molecule cm}^{-2}$) entre deux états $|v'', R''\rangle$ et $|v', R'\rangle$ s'écrit [114]:

$$S_{v'', R'' \rightarrow v', R'} = \frac{8\pi^3}{3hc} \nu_{v'', R'' \rightarrow v', R'} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc}{k_B T} \nu_{v'', R'' \rightarrow v', R'}\right) \right] R_{v'', R'' \rightarrow v', R'}^2 n_{v'', R''} \times 10^{-36}$$

où T est la température, $R_{v'', R'' \rightarrow v', R'}$ est le moment de transition (exprimé en debye) tel que :

$$R_{v'', R'' \rightarrow v', R'}^2 = \left| \langle v'', R'' | \vec{\mu} | v', R' \rangle \right|^2 = 3 \left| \langle v'', R'' | \mu_z | v', R' \rangle \right|^2$$

et $n_{v'', R''}$ est la population de l'état initial.

$R_{v'', R'' \rightarrow v', R'}^2$ peut s'exprimer en fonction des coordonnées normales et des cosinus directeurs Φ_{F_α} (qui définissent l'orientation du référentiel mobile $\alpha = \{x, y, z\}$ par rapport au repère fixe $F = \{X, Y, Z\}$). Soit dans un premier temps :

$$\mu_z = \sum_{\alpha=x,y,z} \mu_\alpha \Phi_{z_\alpha}$$

Si on développe ensuite les composantes du moment dipolaire dans le référentiel mobile en fonction des coordonnées normales :

$$\mu_\alpha = (\mu_\alpha)_0 + \sum_{k=1}^3 \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \dots$$

$(\mu_\alpha)_0$ est le moment dipolaire permanent de la molécule et ne participe pas au spectre de vibration-rotation. On obtient alors :

$$R_{v'', R'' \rightarrow v', R'}^2 = 3 \left| \sum_{\alpha=x,y,z} \langle v'' | \sum_{k=1}^3 \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \dots | v' \rangle \langle R'' | \Phi_{z_\alpha} | R' \rangle \right|^2$$

Les termes $\langle R'' | \Phi_{z\alpha} | R' \rangle$ ne dépendent que des nombres quantiques rotationnels [115] et [109].

L'élément matriciel :

$$\langle v'' | \sum_{k=1}^3 \left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \dots | v' \rangle$$

peut être considéré comme un terme purement vibrationnel, constant pour une bande de vibration donnée. Puisque le moment dipolaire électrique appartient au plan de la molécule et compte tenu du développement de μ_{α} et de la symétrie de Q_k et $\Phi_{z\alpha}$, on montre que les spectres d'absorption des molécules XY_2 non linéaires sont constitués de bandes de type A ou de type B dont les règles de sélection s'écrivent :

- Bandes de type A

$$\Delta v_3 \text{ impair, } \Delta J = 0, \pm 1, \Delta K_a \text{ pair, } \Delta K_c \text{ impair}$$

- Bandes de type B

$$\Delta v_3 \text{ pair, } \Delta J = 0, \pm 1, \Delta K_a \text{ impair, } \Delta K_c \text{ impair}$$

Chapitre IV

Dispositif expérimental et procédures.

Notre étude est basée sur l'analyse spectroscopique de molécules piégées dans des solides de gaz rares. Ces environnements polycristallins sont obtenus par dépôt d'un mélange gazeux sur un miroir refroidi par un cryostat à circuit fermé à hélium. L'échantillon polycristallin est alors analysé par spectroscopie d'absorption infrarouge par transformée de Fourier. Le tout constitue l'expérience CoSpiNu (*Conversion de Spin Nucléaire*).

La première partie de ce chapitre présente les caractéristiques de l'ensemble cryogénique utilisé pour cette étude. La deuxième partie explique la façon dont sont préparés et déposés les échantillons. Dans le troisième paragraphe, nous détaillons les caractéristiques du spectromètre infrarouge par transformée de Fourier. Enfin la dernière partie présente les spectres obtenus en matrices. Il y est notamment fait mention des limitations expérimentales rencontrées, qui sont en partie dues à la diffusion élastique du rayonnement infrarouge de la source par l'échantillon polycristallin.

I. Le système cryogénique

I.1. Le cryostat

Le cryostat utilisé est un modèle Cryomech PT-405 dont la tête a été redessinée pour nos besoins propres. Il est composé de deux étages (figure 1) :

- L'étage supérieur sur lequel est fixé l'écran thermique (refroidi à 70 K)
- L'étage secondaire, sur lequel est fixé le porte échantillon (bloc de cuivre OFHC, de très bonne conductivité thermique) avec une face polie recouverte d'une fine couche d'or faisant office de miroir.

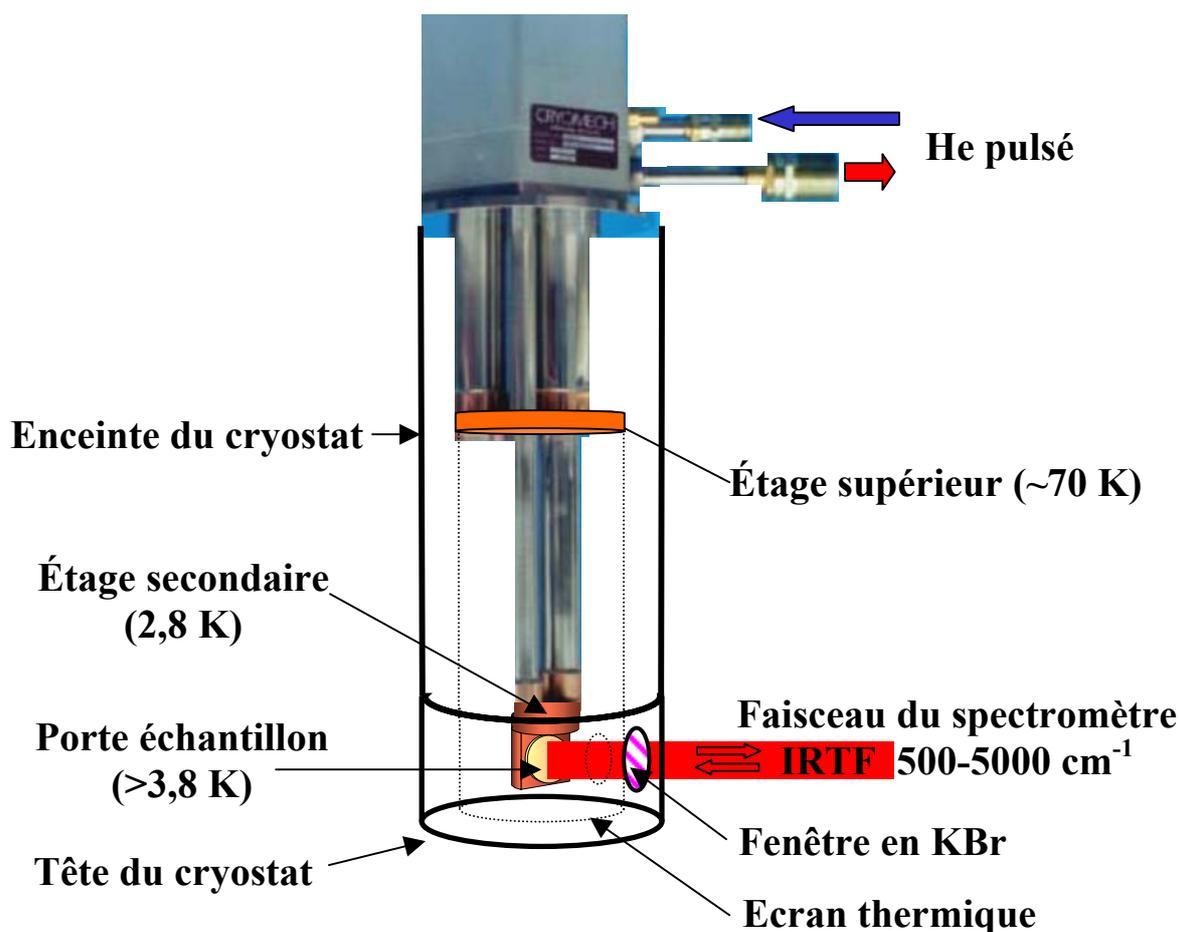


Figure 1. Schéma de principe de l'intérieur du cryostat. Identification des étages de refroidissement.

Le système est refroidi par un compresseur à hélium gazeux fonctionnant en cycle fermé. La température minimale atteinte par l'étage supérieur est de ~70 K, celle du porte échantillon atteint 3,8 K en puissance de refroidissement maximale. L'isolation thermique de l'intérieur du cryostat par rapport aux parois se fait en appliquant un vide secondaire ($P \sim 5 \cdot 10^{-6}$ mbar) grâce à un groupe de pompage turbo moléculaire (Boc Edwards, EXPT *pumping station*). Un écran thermique, permettant de protéger le porte échantillon d'un réchauffement causé par le rayonnement thermique extérieur, est fixé à l'étage supérieur.

L'intérêt de fonctionner en cycle fermé est évident : le temps caractéristique d'une expérience étant d'environ une semaine, on peut s'affranchir de recharger le compresseur en Hélium. En effet, celui ci n'a été rechargé qu'une seule fois en trois ans, or l'intégralité de cette

étude (étude en concentration, température et double dopage en matrice de Ne, Ar, Kr et Xe) a nécessité l'utilisation du système cryogénique en continu sur au moins 70 semaines.

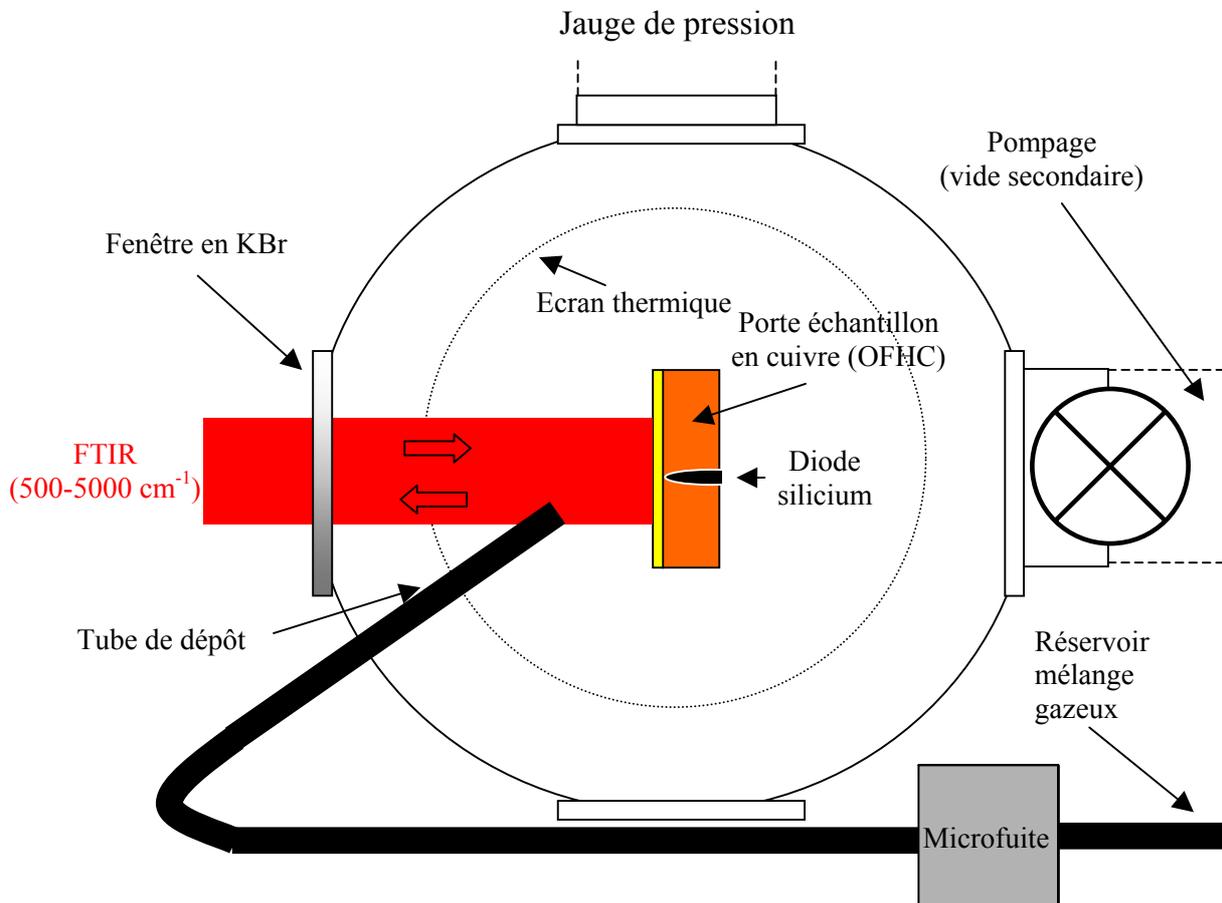


Figure 2. Tête de cryostat

La température de l'étage supérieur est mesurée à l'aide d'une résistance de platine Pt100. Une diode de silicium sélectionnée mesure la température de l'étage secondaire. La température du porte échantillon est mesurée par une diode de silicium sélectionnée et étalonnée (Lakeshore modèle DT 470 LR 13 1.4D). Notons que cette dernière est nichée dans un trou (fait dans la masse du porte échantillon) adapté à sa forme (figure 2). La différence de température mesurée entre les deux diodes permet d'évaluer la qualité du contact thermique entre le bloc de cuivre et le deuxième étage.

I.2. La régulation de température

Un enroulement de fil de cuivre, dans lequel peut circuler un courant $\leq 1,9$ A, constitue le four du cryostat ($R_{\text{four}}=27,8 \Omega$, $P_{\text{max}}=100$ Watts). Il se situe au bas de l'étage secondaire juste au dessus du porte échantillon et est piloté par la régulation de température.

La régulation de température (BHT2400, société S.E.R.2i) permet de compenser la puissance de refroidissement délivrée par le compresseur en faisant circuler un courant ajustable dans le four. La température du porte échantillon est donc contrôlée de façon stable (figure 3) entre 300 K et 3,8 K. Son principe de fonctionnement s'appuie sur un ensemble d'actions (proportionnelle, intégrale, dérivée) qui assurent en permanence une minimisation de la différence entre température de consigne et température mesurée. Elle est pilotée par ordinateur grâce à un programme développé au laboratoire (par le biais d'un port RS232), ce qui lui confère une grande souplesse d'utilisation et permet un stockage des fichiers de température.

Réguler la température de la façon la plus précise possible est primordial. En effet, lors des premières expériences à $T \sim 4$ K, nous travaillions en puissance maximale de refroidissement du compresseur, sans réguler (les conséquences sur les mesures des grandeurs qui nous intéressent sont données au chapitre VI). Or, après plusieurs jours, le doigt froid continue de se refroidir (figure 3-a). S'ajoute à cette dérive en température (0,06 K en trois jours), une oscillation caractéristique de l'alternance jour/nuit. La figure 3-b donne la variation de la température du même capteur mais en régulation à 4,2 K. La dispersion en température est réduite. La figure 4 montre cette dispersion qui est inférieure à $\pm 0,02$ K à 4,2 K. Par conséquent toutes les expériences suivantes ont été régulées en température plutôt que d'être effectuées en froid limite. A 20 K, la dispersion double (figure 4-b) mais reste inférieure à 0,2 %. La précision sur la température de l'échantillon n'est donc pas limitée par la précision de la mesure du capteur, mais par la qualité du contact thermique entre la sonde et le porte échantillon.

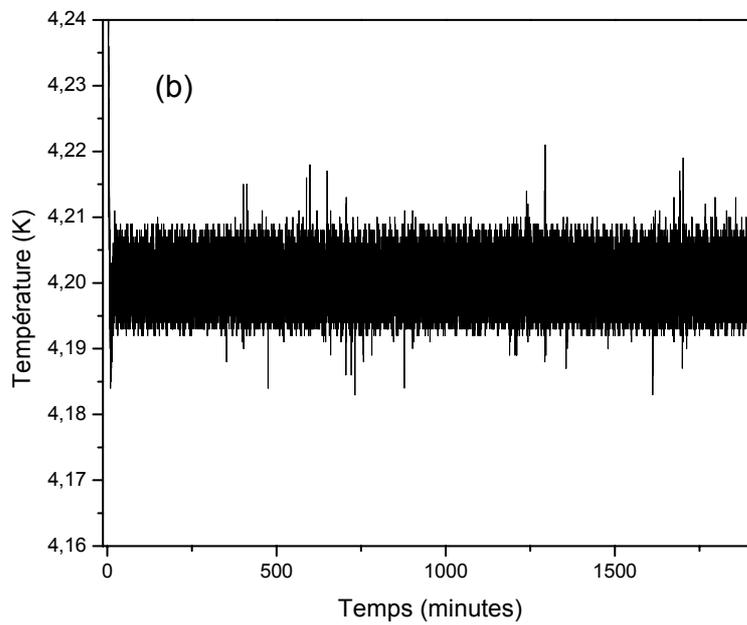
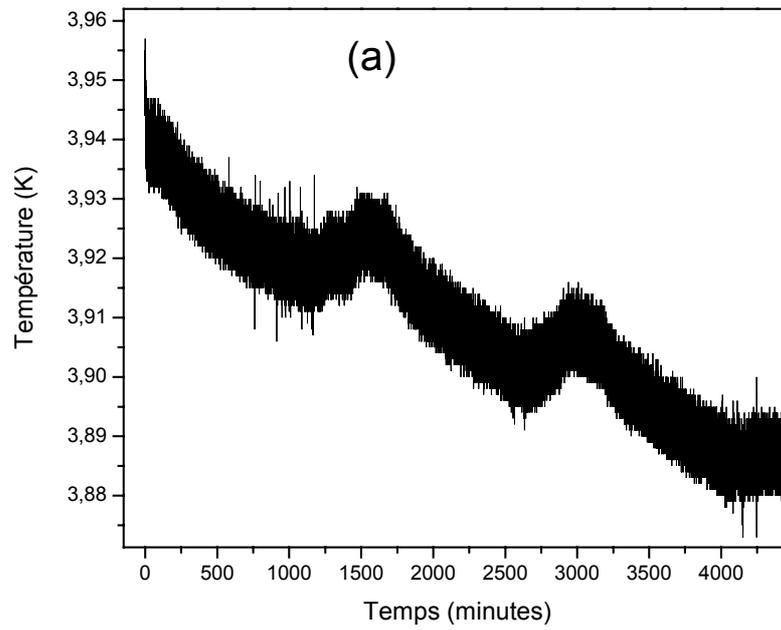


Figure 3. Effet de la régulation de température. (a) Evolution temporelle de la température de la diode silicium fixée au porte échantillon en puissance de refroidissement maximale du compresseur, sans régulation. (b) Même courbe mais avec régulation à 4,2 K.

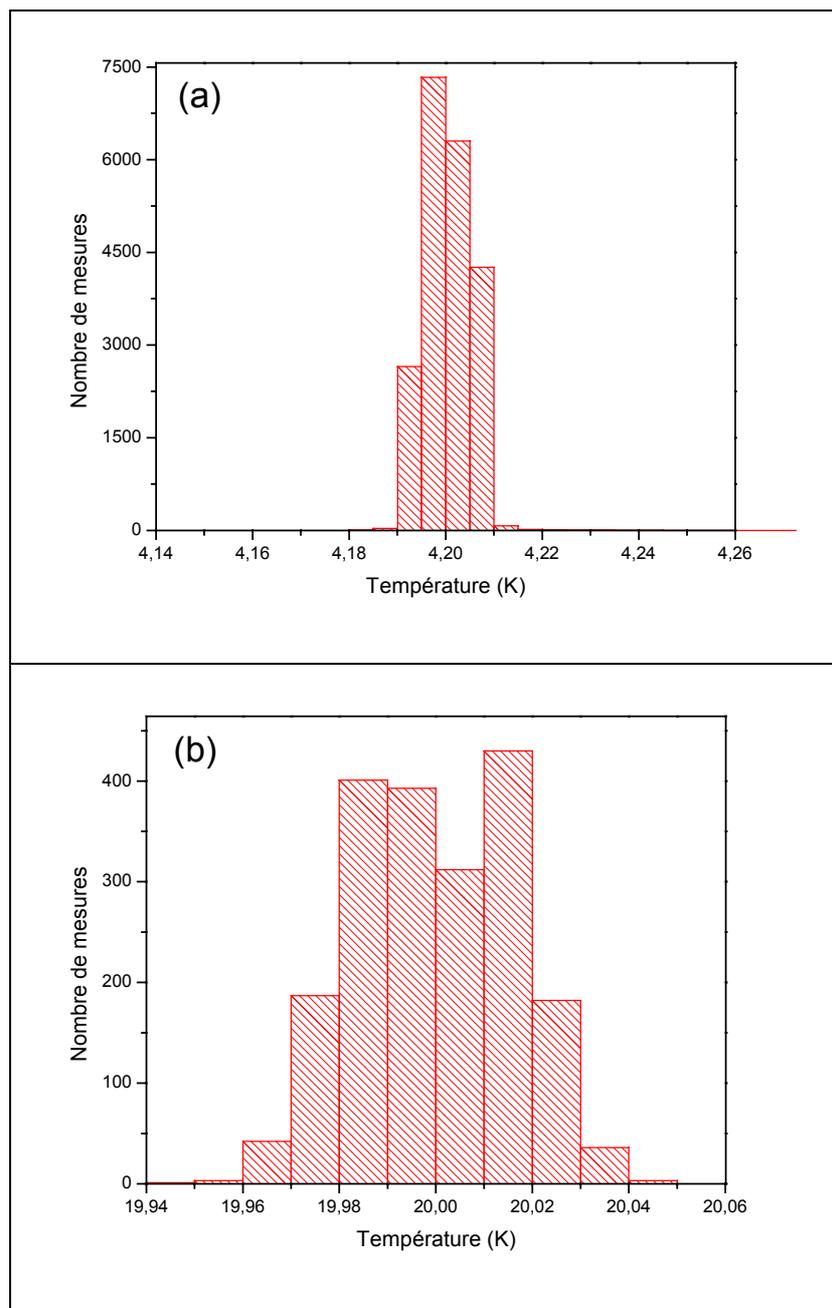


Figure 4. Dispersion des mesures de température (a) pour une consigne de 4,2 K. (b) pour une consigne de 20 K (effectuées sur respectivement 4500 et 2000 minutes).

II. Le dépôt

II.1. Le bâti

Le bâti se compose d'une rampe en acier inoxydable, d'un ballon en pyrex de 1200 cm³ pour le stockage de l'échantillon, d'une bouteille de gaz rare (éventuellement d'une autre bouteille contenant O₂, N₂, CO₂ ou CO), d'une ampoule d'eau, et d'un groupe de pompage à

vide secondaire (pompe à diffusion, vide limite $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ mbar), tous isolables par des vannes. La rampe est reliée à une microfuite Granville-Philips, permettant l'ajustement de la vitesse de dépôt de l'échantillon. Le montage expérimental est schématisé sur la figure 5. Le tube de dépôt situé en aval de la microfuite, est en acier inoxydable et fait 33cm de long pour un rayon intérieur de 0,5mm. Il passe par une ouverture pratiquée dans l'écran thermique. L'extrémité du tube se situe à 1,5 cm de la surface du bloc de cuivre, le tout faisant un angle à la normale du miroir de 45° .

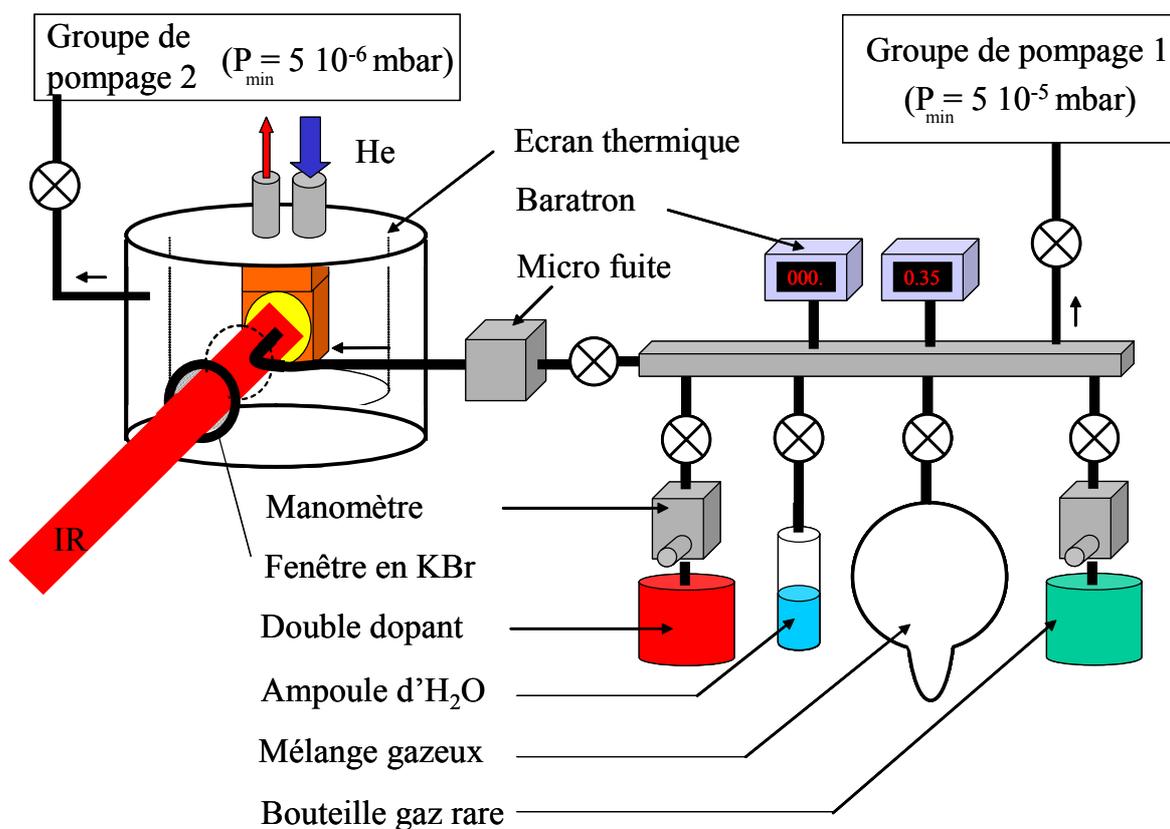


Figure 5. Schéma du dispositif expérimental (rampe de mélange+tête du cryostat)

II.2. Fabrication de l'échantillon gazeux

a) Méthode

L'obtention d'un échantillon polycristallin condensé de gaz rare sur le doigt froid passe au préalable par la préparation d'un échantillon gazeux à $\sim 300\text{K}$ dans le bâti. Une procédure manométrique standard est utilisée afin de mélanger dans les proportions voulues les différents gaz. Celle-ci consiste à introduire une certaine pression du dopant (la molécule

d'eau dans le cas d'un dopage unique) dans l'enceinte, puis d'introduire le gaz rare dans le rapport de pression correspondant à la concentration désirée (en utilisant la loi des gaz parfaits). Les pressions sont contrôlées à l'aide de deux baratrons (0-10 Torr, précision de 0,005 Torr et 0-1000 Torr, précision de 0,5 Torr). Cependant l'erreur commise sur la concentration absolue en eau devient non négligeable à grande dilution. En effet cette molécule s'adsorbe facilement sur les parois en acier inoxydable de la rampe. Nous en tenons compte dans notre procédure en saturant les parois avec la pression partielle d'eau du mélange utilisé.

Dans le cas d'un double dopage X/Y/GR, il est nécessaire dans certains cas (lorsque la différence de pression entre X et Y est trop faible, autrement dit $X \sim Y$) de piéger les espèces condensables (dans notre cas H_2O et CO_2) en plongeant le doigt prolongeant le ballon dans un bain d'azote liquide. Il a été vérifié au préalable que le piégeage ne change pas les pressions partielles des dopants non condensables (N_2 et CO).

b) Pureté

Les gaz rare utilisés (Air Liquide) ont des taux d'impureté inférieurs à 10 ppm. La présence de O_2 en impureté dans ces bouteilles est inférieure à 0,1 ppm. Les taux d'impureté des bouteilles de N_2 , O_2 , CO_2 et CO sont d'environ 20 ppm. L'eau, doublement distillée et dégazée, est stockée dans une ampoule en pyrex qui est dégazée à chaque nouveau dépôt.

II.3. Technique de dépôt

a) Mode opératoire

Une fois le mélange gazeux effectué, il est introduit dans l'enceinte sous vide du cryostat par la microfuite et le tube de dépôt. La température de dépôt varie d'une matrice à l'autre (table 1) et est légèrement inférieure au tiers de la température du point triple [87].

Afin d'obtenir un échantillon peu diffusant pour le rayonnement IR, il faut laisser le temps aux atomes de gaz rare de s'arranger suivant les sites cristallographiques [87]. Le recuit permanent doit être suffisamment opérant pendant le dépôt afin que cela se produise. En effet, si la vitesse de dépôt est trop lente, l'énergie thermique apportée par la condensation du mélange sur le miroir est immédiatement évacuée et un réarrangement des atomes n'est pas possible. D'un autre côté, si la vitesse de dépôt est trop élevée, on favorise alors la formation de dimères et d'agrégats ; ce qui risque de fausser, de façon importante, les concentrations en monomère. Cette vitesse a été estimée à environ 15 mmol/h pour les échantillons dilués et 5

mmol/h pour les échantillons concentrés, au cours des diverses expériences précédant ce travail [87], ce qui, compte tenu des volumes du dispositif expérimental, correspond à une vitesse de dépôt usuelle de 1 à 3 Torr par minutes.

Matrice	Néon	Argon	Krypton	Xénon
Température dépôt (K)	5	20	30	35 à 40

Table 1. Récapitulatif des températures de dépôt pour les différentes matrices de gaz rares

L'objectif est d'obtenir un échantillon de densité optique suffisante pour que le rapport signal sur bruit des mesures soit correct, sans sortir pour autant de la zone de linéarité du détecteur. Pour les échantillons à faible concentration en eau le nombre de Torr déposés est de l'ordre de 100-120 (275 exceptionnellement), alors que pour des échantillons concentrés, le nombre de Torr est en moyenne de 30 à 60. Il faut tenir compte de la gêne occasionnée par la perte d'énergie due à la diffusion du rayonnement IR par l'échantillon polycristallin. Elle se traduit par une remontée de la ligne de base de 500 à 5000 cm^{-1} , d'autant plus importante que la fréquence est élevée (voir deuxième partie du paragraphe 4), et rend difficile dans certains cas l'exploitation des résultats issus de l'analyse des raies de rotation, notamment vers 3500 cm^{-1} où le signal est plus faible.

b) Linéarité du dépôt

Afin de contrôler l'uniformité de la concentration en eau (et en autres espèces) dans l'échantillon solide, un spectre de deux scans est enregistré tous les 10 Torr déposés (figure 6). On peut ainsi vérifier que les absorptions croissent linéairement. Cette mesure est utile et permet de s'assurer que même pour des faibles concentrations en eau, l'échantillon est uniforme en concentration sur la portion d'échantillon polycristallin observée.

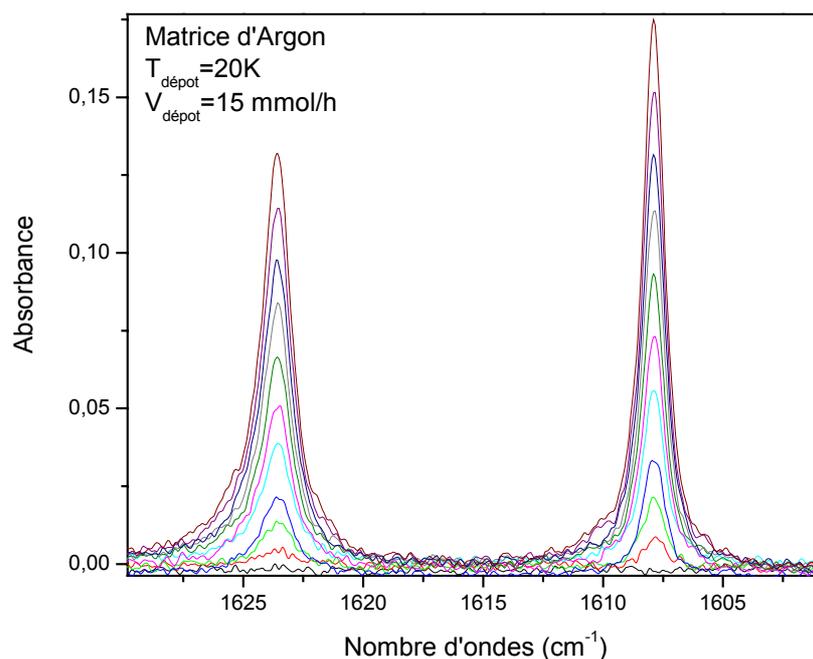


Figure 6. Enregistrement de spectres au cours du dépôt en matrice d'argon. Raies rovibrationnelles principales de la molécule d'eau dans la région de ν_2 . Dépôt à 20 K de 100 Torr au 2000ème. Spectres enregistrés tous les 10 Torr déposés.

c) Contrôle des impuretés d'origine atmosphérique

La mesure de l'intensité des raies du CO_2 à $\sim 2300 \text{ cm}^{-1}$, est un bon diagnostic en ce qui concerne le contrôle de la quantité d'impuretés résiduelles dans l'échantillon solide. En effet, malgré toute l'attention portée à la préparation, on ne peut s'affranchir complètement de la présence de CO_2 . On peut cependant noter que cette molécule n'est pas introduite de façon détectable par l'ampoule d'eau puisqu'un dépôt d'argon pur conduit à la présence d'intensités de raies comparables à celles trouvées dans un dépôt d'échantillon classique contenant de l'eau. La présence de CO_2 est vraisemblablement due au fait que l'on ne travaille pas sous ultravide. La présence de ces impuretés n'a pas d'influence sur les résultats des expériences de conversion, comme cela est vérifié au chapitre VI.

II.4. Mesure des épaisseurs

Une évaluation grossière de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de l'échantillon peut être faite d'après la quantité de mélange gazeux déposé. Cependant pour être plus précis, il est

nécessaire de mesurer l'épaisseur d'un échantillon par l'enregistrement d'une figure d'interférence qui se construit, à longueur d'onde fixe (laser He-Ne classique), au cours d'un dépôt. La vitesse de dépôt doit être maintenue constante afin que l'épaisseur varie linéairement avec le temps. Celle-ci est ensuite déduite de la relation $\delta = 2ne \cos r = k\lambda$ où δ est la différence de marche optique, n l'indice de réfraction du solide de gaz rare, e l'épaisseur de l'échantillon et k un entier. Après quelques couches déposées, ces franges disparaissent à cause de l'aspect polycristallin de l'échantillon. Les résultats sont donnés en table 2 et sont issus de la thèse de Hedi Chabbi [116].

	Ne	Ar	Kr	Xe
n	1,23	1,27	1,34	1,43
e (µm) pour 10 Torr déposés	9	17	21	29
e(GR)/e(Ne)	1	1,89	2,33	3,22
$(a_0(\text{GR})/a_0(\text{Ne}))^3$	1	1,82	2,22	2,76

Table 2. Epaisseurs mesurées pour 10 Torr déposés de gaz rare. Fréquence du laser : 632,8 nm.

Si la surface de dépôt est constante, l'épaisseur déposée pour une même quantité de gaz doit varier comme le cube du paramètre de maille conventionnelle quand on change la matrice. La comparaison des rapports $e(\text{GR})/e(\text{Ne})$ et $(a_0(\text{GR})/a_0(\text{Ne}))^3$ donne une indication sur la façon dont se condensent les gaz rares étudiés.

III. Méthode de diagnostic : spectrométrie IRTF

III.1. Descriptif du spectromètre

L'échantillon est analysé par réflexion sur le porte échantillon du faisceau infrarouge issu d'un spectromètre IR par transformée de Fourier commercial (Bruker IFS 113V, figure 7). Le spectromètre est de type Genzel, c'est à dire que le miroir mobile est un miroir à deux faces parallèles réfléchissantes ce qui permet de doubler la différence de marche maximale. Sa différence de marche maximale est de 32 cm, correspondant à une résolution maximale de $0,03 \text{ cm}^{-1}$. Cependant une résolution de $0,15 \text{ cm}^{-1}$ est utilisée le plus couramment. Après traversée de l'interféromètre de Michelson, la lumière IR ($500\text{-}5000\text{cm}^{-1}$, voir figure 8-a)

issue du global (baguette de carbure de silicium chauffée électriquement à ~ 1800 K) est envoyée sur le porte échantillon à l'aide de six miroirs puis est réfléchiée vers un détecteur DTGS. Le spectromètre est maintenu sous vide primaire de façon à diminuer les absorptions atmosphériques parasites. Pour la même raison, l'espace entre les fenêtres en KBr du cryostat et le spectromètre est purgé à l'azote gazeux. L'efficacité de cette purge est illustrée sur la figure 8-b où les raies de CO_2 atmosphérique (mode de vibration ν_3) ont été enregistrées avec et sans purge.

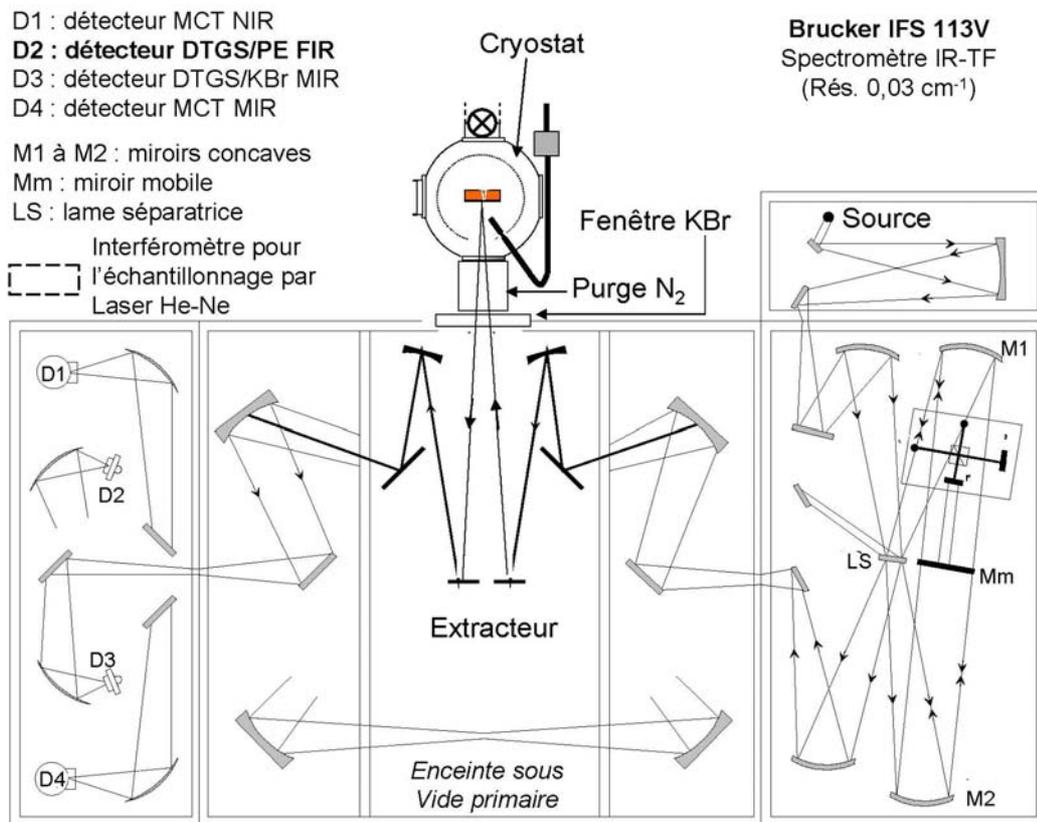


Figure 7. Schéma du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier commercial (Bruker IFS 113V)

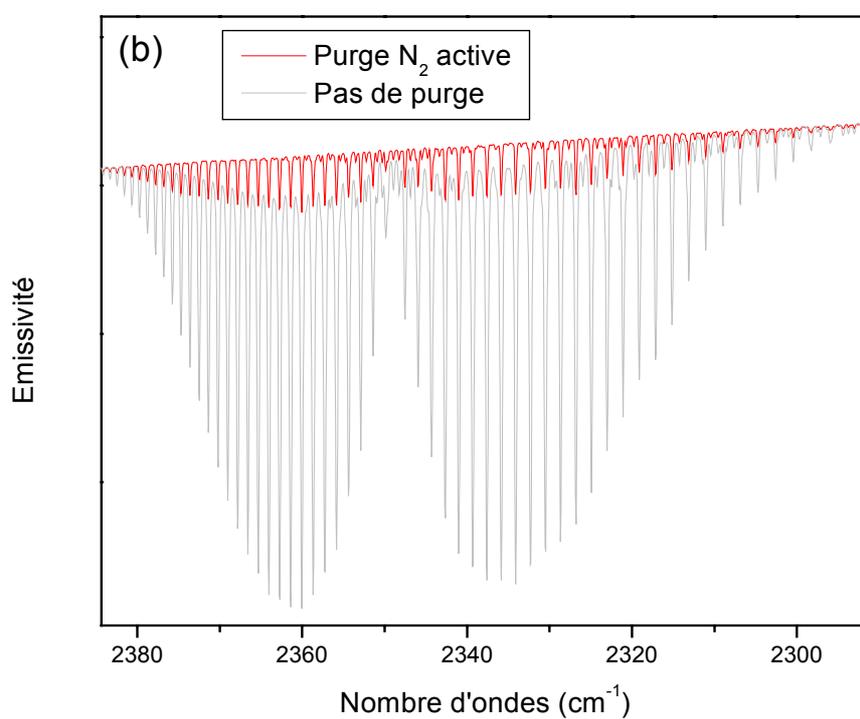
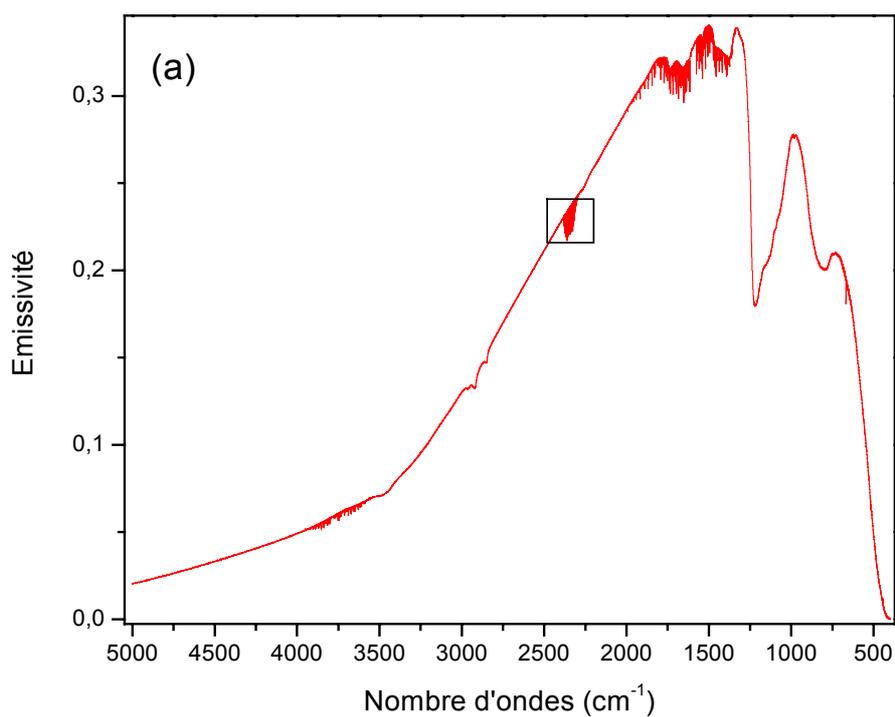


Figure 8. Efficacité de la purge. (a) Spectre d'émission du globar après traversée du système optique. Purge à N_2 de l'espace entre le spectromètre et le pot du cryostat active. (b) Effet de la purge de N_2 sur l'intensité des raies dans la bande rovibrationnelle du mode ν_3 de CO_2 .

III.2. Résolution

Nous avons cherché dans un premier temps à vérifier la valeur de la résolution donnée par le fabricant du spectromètre IRTF, en utilisant les bandes de vibrations de CO₂ et H₂O présentes dans l'air entre 500 et 4000 cm⁻¹, à température ambiante. Le calcul de la demi-largeur à mi-hauteur (HWHM) d'origine Doppler donne un résultat compris entre 0,0005 cm⁻¹ (ν₂ de CO₂ à ~ 600 cm⁻¹) et 0,005 cm⁻¹ (ν₃ de H₂O à 3700 cm⁻¹) pour une température de 293 K, soit bien inférieure à la résolution maximale théorique de 0,03 cm⁻¹.

Pour H₂O, la demi-largeur à mi-hauteur collisionnelle s'exprime, dans l'approximation des collisions binaires, comme suit :

$$\gamma_{\text{coll}} = \gamma_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} + \gamma_{\text{H}_2\text{O}-\text{air}} (P - P_{\text{H}_2\text{O}})$$

où $\gamma_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}}$ est l'auto-élargissement collisionnel, $\gamma_{\text{H}_2\text{O}-\text{air}}$ est l'élargissement collisionnel par l'air, $P_{\text{H}_2\text{O}}$ étant la pression partielle d'eau et P la pression totale (les deux quantités sont reliées par l'équation $P = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{air}}$). Les facteurs γ sont extraits de la base de données HITRAN [105]. La valeur de P_{air} s'obtient en mesurant le degré hygrométrique ε de l'échantillon. P_{air} est relié à ε par la relation suivante :

$$P_{\text{air}} = P - P_{\text{H}_2\text{O}} = P - P_{\text{H}_2\text{O}}^0 \varepsilon$$

où $P_{\text{H}_2\text{O}}^0$ est la pression de vapeur saturante de l'eau (qui vaut environ 2300 Pa à 293 K). Nous prenons $\varepsilon = 40 \%$, valeur enregistrée dans la pièce.

Un calcul montre que sous une atmosphère, la HWHM collisionnelle des raies sélectionnées est inférieure ou égale à 0,1 cm⁻¹, alors que si le spectromètre est maintenu sous vide primaire (~6 Torr), la HWHM due à un élargissement collisionnel ne dépasse pas 0,005 cm⁻¹. Or les demi-largeurs à mi-hauteur observées sont bien plus élevées. Ainsi, il est possible à cette pression de remonter à la largeur de la fonction d'appareil, qui est la cause principale de l'élargissement des raies d'absorption atmosphériques observées sous vide primaire.

Nous avons donc déterminé la HWHM en moyenne résolution ($R=0,15 \text{ cm}^{-1}$ annoncée), avec un diaphragme de 5 mm de diamètre, sur 100 raies de l'eau (50 vers 3850

cm^{-1} et 50 vers 1750 cm^{-1}) et sur 25 raies du CO_2 (bande ν_3 : vers 2350 cm^{-1}). Nous trouvons les valeurs suivantes :

$$\text{HWHM}(1750 \text{ cm}^{-1}) = 0,11 \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{HWHM}(2350 \text{ cm}^{-1}) = 0,119 \pm 0,004 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{HWHM}(3850 \text{ cm}^{-1}) = 0,15 \pm 0,02 \text{ cm}^{-1}$$

Pour la résolution maximale annoncée de $0,03 \text{ cm}^{-1}$ nous trouvons :

$$\text{HWHM}(1750 \text{ cm}^{-1}) = 0,032 \pm 0,002 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{HWHM}(2350 \text{ cm}^{-1}) = 0,038 \pm 0,001 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{HWHM}(3850 \text{ cm}^{-1}) = 0,06 \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$$

Les résolutions obtenues sont sensiblement équivalentes à celles annoncées par le constructeur, sauf pour les hautes fréquences en différence de marche maximale où une différence d'un facteur deux sur la HWHM est constatée.

III.3. Précision

Il a été démontré [117] que l'étendue finie du faisceau (due au trou d'entrée de l'interféromètre) a pour effet une pondération de l'interférogramme par une fonction en sinus cardinal, dont l'argument est proportionnel au produit de σ_0 (le nombre d'onde analysé), Ω l'angle solide du faisceau, et Δ la différence de marche. C'est ce que l'on appelle l'effet de pondération optique du faisceau.

L'interférogramme mesuré n'est donc plus donné par le produit de l'interférogramme réel et d'une fonction porte, mais par le produit de ces deux termes par la fonction de pondération optique. Les fréquences des raies observées sont par conséquent légèrement décalées par rapport à leurs valeurs calculées. Cet effet est dû à l'ouverture finie qui introduit des rayons obliques dans le faisceau parallèle. Le déplacement de la raie observée est donné en fonction de la fréquence vraie par :

$$\sigma_{\text{vrai}} - \sigma_{\text{obs}} = \sigma_{\text{vrai}} \frac{\Omega}{4\pi}$$

ou σ_{vrai} est la fréquence calculée de la raie, en tenant compte du décalage par la pression. A 1600 cm^{-1} , pour une résolution de $0,15 \text{ cm}^{-1}$, on doit s'attendre à un décalage en fréquence systématique dû au décalage optique de l'ordre de $0,04 \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$, cf figure 9-a. Pour une résolution de $0,03 \text{ cm}^{-1}$, ce décalage est inférieur, à la même fréquence, à la dispersion qui est de $\sim 0,01 \text{ cm}^{-1}$.

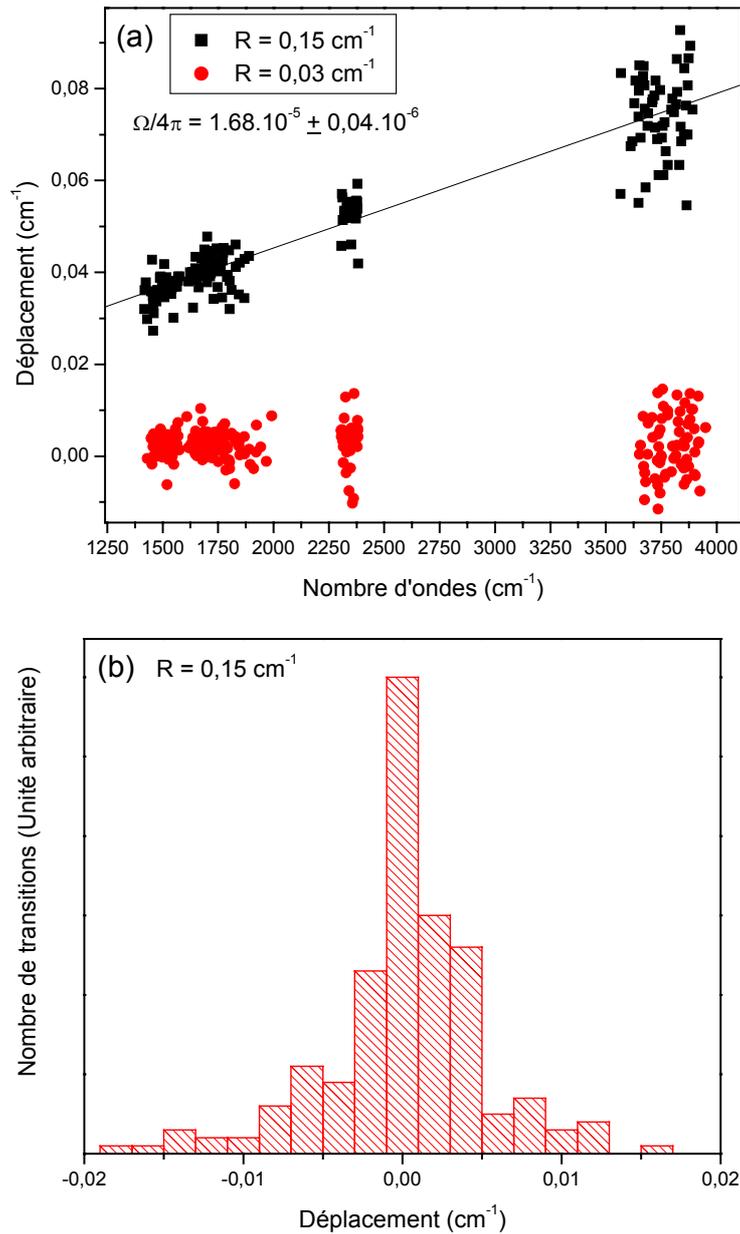


Figure 9. Précision des mesures de fréquences. (a) Décalage en fréquence des raies associées aux espèces CO_2 et H_2O mesurées par rapport à leur fréquence attendue, sous 6 Torr d'air. (b) Dispersion du déplacement pour une résolution de $R=0,15 \text{ cm}^{-1}$.

IV. Les spectres IR en matrice

IV.1 Définition de l'absorbance

Le spectre d'absorption infrarouge, enregistré par le spectromètre, caractérise le milieu traversé par le faisceau IR. Dans notre cas, il caractérise l'absorption IR de l'échantillon polycristallin ainsi que les molécules qui sont piégées en son sein. Il constitue ainsi la grandeur sur laquelle est basée toute notre étude. Il est obtenu en corrigeant le spectre enregistré après dépôt (lorsque le faisceau IR traverse l'échantillon solide avant de se réfléchir sur le miroir/doigt froid et retransverse l'échantillon), par le spectre pris avant dépôt (c'est-à-dire lorsque le faisceau IR se réfléchit directement sur le miroir/doigt froid, figure 8-a), d'après la formule suivante :

$$\text{Absorbance} = \text{Log}_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

où I_0 est l'intensité du spectre avant dépôt (figure 8-a) et I l'énergie après dépôt. En l'absence d'échantillon le spectre obtenu serait une droite d'absorbance 0. Un spectre en absorbance est donné en exemple en figure 10. Lorsque l'échantillon est présent, l'absorption due aux molécules apparaît sous forme de raies possédant un maximum d'intensité. Les régions de ν_3 , ν_2 et ν_1 de l'eau sont présentes vers respectivement ~ 3700 , ~ 1600 et $\sim 3600 \text{cm}^{-1}$. Différentes bandes dues aux molécules de CO_2 et CO apparaissent également en impuretés, ce qui nous permet de détecter une éventuelle pollution atmosphérique d'une expérience à l'autre.

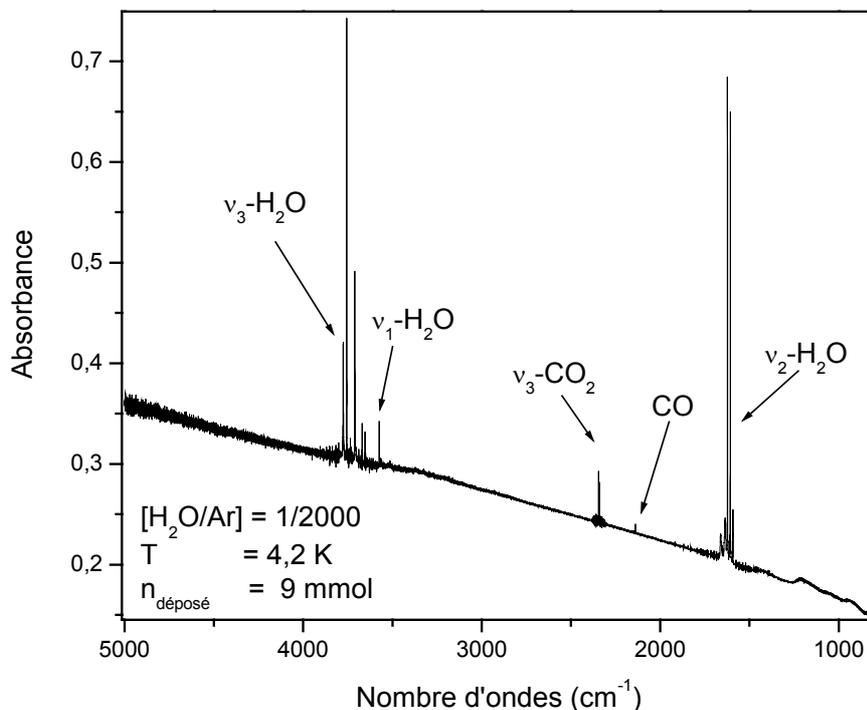


Figure 10. Spectre en absorbance typique obtenue après dépôt d'un échantillon dilué en eau en matrice d'argon.

La montée de la ligne de base aux grandes fréquences est due à la diffusion élastique du rayonnement IR par l'échantillon polycristallin. Cette diffusion va dépendre en partie de l'intensité du rayonnement $I_0(\lambda)$, mais aussi de la polarisabilité α des atomes constituant l'échantillon, de la taille des diffuseurs R , de leur nombre et de la longueur d'onde λ . L'intensité diffusée est proportionnelle à :

$$I \propto \frac{I_0(\lambda)}{\lambda^4} \left(\frac{\alpha}{R} \right)^2$$

Afin d'accéder à la grandeur physique principale sur laquelle est basée notre étude (la surface des raies de rotation-vibration des molécules d'eau piégées), il est nécessaire en général de corriger le spectre de cette diffusion. Pour ce faire, un "redressement" linéaire de la ligne de base est en général effectué pour chaque raie avant que sa surface ne soit calculée.

IV.2. Diffusion du rayonnement entre 500 et 5000 cm^{-1}

Au cours de cette étude, nous avons dû tenir compte de la diffusion du rayonnement par l'échantillon, dans la procédure de la préparation de nos échantillons. Cette partie a pour but d'estimer d'un point de vue expérimental ce phénomène de diffusion, afin d'illustrer les gênes qu'il provoque.

a) Influence de la température de dépôt

La température de dépôt d'un échantillon a été choisie, comme expliqué plus haut, de façon à prendre en compte deux effets qui sont la minimisation de la probabilité de former des agrégats et la bonne transparence optique de la matrice. Dans le premier cas, une température basse est nécessaire (afin de diminuer la mobilité en surface de l'espèce piégée lors du dépôt) alors que l'autre cas requiert une température plus élevée (afin que la taille des polycristaux soit suffisante pour limiter la diffusion optique). La température de dépôt sélectionnée est un compromis entre les deux. La figure 11 montre qu'avec une température de dépôt de 10 K l'échantillon diffuse bien plus qu'à 20 K, signe que la taille des microcristaux est plus petite dans le dépôt à plus basse température. Nous avons dans tous les cas optimisé l'intensité maximale des raies de rotation-vibration du mode de vibration de ν_2 de l'eau afin de ne pas sortir de la zone de linéarité du détecteur, qui correspond à des absorbances inférieures ou égales à $\sim 0,8$.

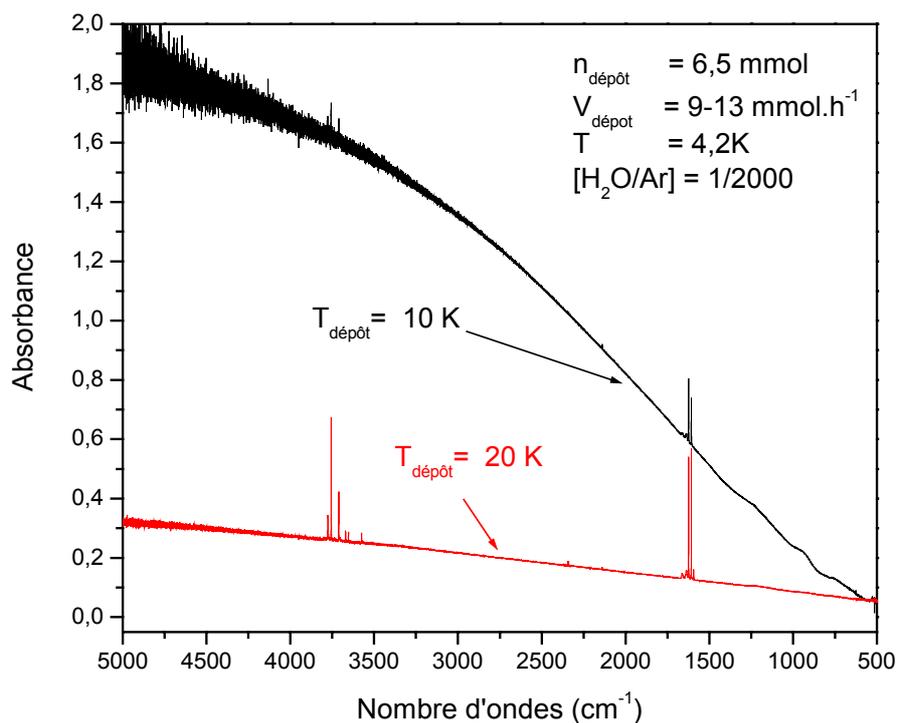


Figure 11. Spectres d'absorbance pour un échantillon contenant de l'eau diluée au 2000ème dans l'argon pour deux températures de dépôt différentes.

b) Reproductibilité des spectres

La figure 12 montre la comparaison de deux spectres S_1 et S_2 relatifs à deux échantillons contenant de l'eau au 5000ème en matrice d'argon. On remarque que ceux-ci ont même allure et sont décalés en absorbance de moins de 10 %. Ainsi, en se plaçant dans les mêmes conditions expérimentales de fabrication de l'échantillon polycristallin (quantité de matière déposée, température de dépôt, vitesse de dépôt et intensité de la source), on obtient quasiment le même spectre.

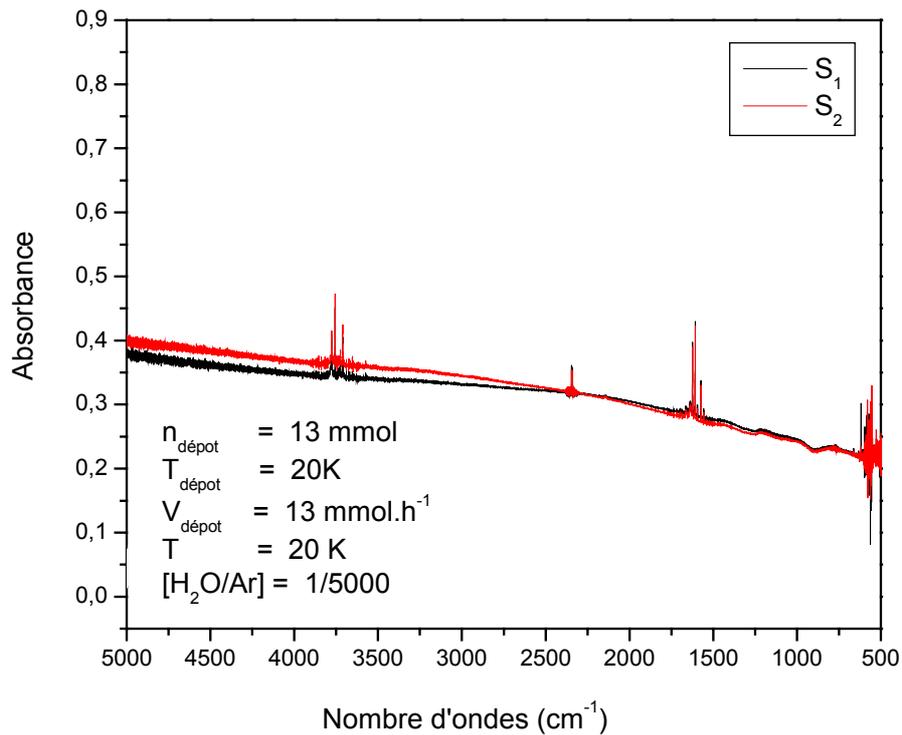


Figure 12. Spectres en absorbance pour deux échantillons fabriqués de façon comparable et contenant de l'eau diluée au 5000ème dans l'argon.

c) Effet de matrice : polarisabilité et taille des diffuseurs

Les températures de dépôt pour les quatre gaz rares, choisies empiriquement comme étant légèrement inférieures au tiers de la température du point triple du gaz correspondant, sont données en table 1. Leur détermination est le résultat d'une série de travaux effectués au LPMAA depuis les années 70 [87].

Pour une température donnée, la diffusion optique due à l'échantillon polycristallin dépend également du gaz rare utilisé.

Ainsi comme montré sur la figure 13, le néon est le moins diffusant des quatre gaz rares utilisés, le plus diffusant étant le xénon. Ceci n'a rien d'étonnant, étant donné que la polarisabilité du xénon, qui intervient au carré dans le mécanisme de diffusion élastique, est dix fois plus élevée que celle du néon.

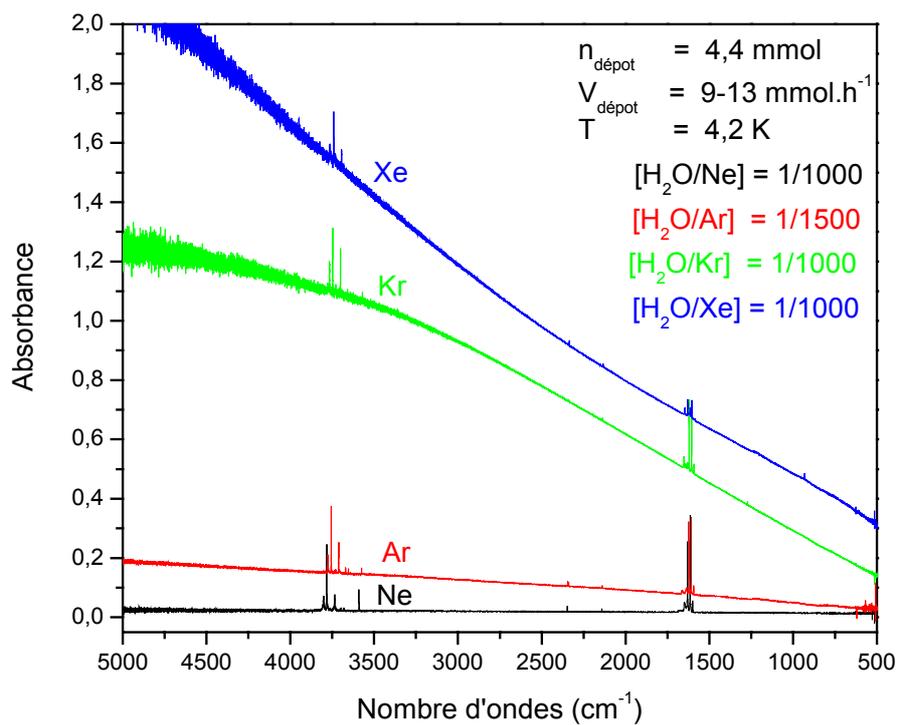


Figure 13. Comparaison des spectres d'échantillons pour les quatre matrices de gaz rare. Les échantillons ont été fabriqués dans des conditions similaires, sauf concernant les températures de dépôt qui sont données table 1.

Chapitre V

Spectroscopie de la molécule d'eau en matrice de gaz rare

Depuis les travaux de Catalano et col. puis de Glasel [118, 119], toutes les données présentes dans la littérature indiquent que la rotation de l'eau isolée en matrice de gaz rare est peu gênée. Forney et col. [120] ont donné un récapitulatif détaillé des attributions des raies d'absorption infrarouge de l'eau dans les gaz rares et l'azote. Perchard [121] présente également une analyse du spectre dans le proche et lointain infrarouge de la molécule d'eau isolée en matrice. Plus récemment, notre équipe a montré l'existence d'une structure correspondant à un couplage entre la rotation et la translation [56] qu'on désignera dans la suite par l'acronyme RTC, et a réattribué des raies du mode ν_2 .

La première partie de ce chapitre traite de la spectroscopie de la molécule d'eau isolée en matrice de gaz rare (pour les modes de vibration ν_1 , ν_2 et ν_3). L'identification du spectre en matrice est faite par comparaison avec le spectre théorique de l'eau en phase gazeuse extrapolé à basse température. La conversion de spin nucléaire (voir les chapitres suivants) est utilisée comme méthode de diagnostic complémentaire dans l'identification des transitions, puisqu'apportant une information sur le caractère *ortho* ou *para* d'une raie. Des comparaisons entre matrices sont effectuées.

La deuxième partie de ce chapitre présente les différentes informations spectroscopiques obtenues à partir de l'analyse des raies rovibrationnelles. La méthode de détermination des constantes rotationnelles effectives et l'estimation de la gêne à la rotation provoquée par la matrice sont présentées.

I. Attribution des raies de H₂O en matrice de gaz rare

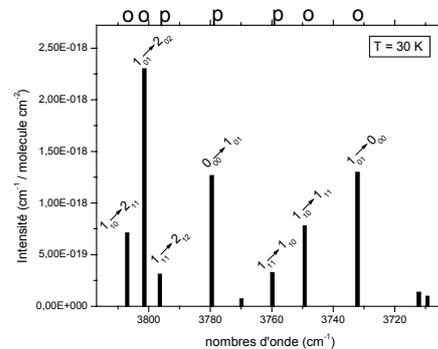
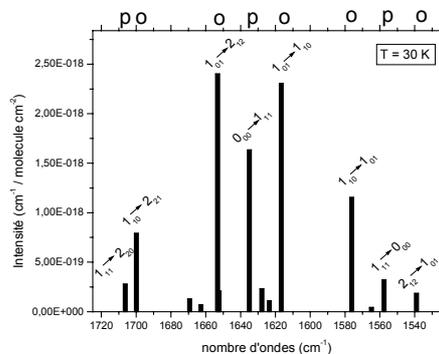
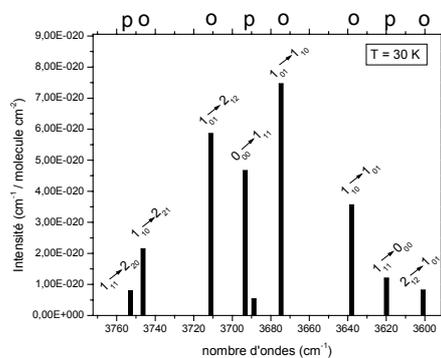
Comme la rotation de la molécule d'eau est peu gênée en matrice de gaz rare, il est possible d'identifier les transitions, et donc les niveaux d'énergie de rotation de la molécule d'eau isolée en matrice, car ils sont peu modifiés par rapport à la phase gazeuse [56]. Une comparaison avec les spectres barres théoriques de l'eau (figure 1), extrapolés à basse température, à partir des données HITRAN [105, 106], s'avère être par conséquent un outil particulièrement utile pour identifier les transitions en matrice.

I.1. Spectres en phase gazeuse interpolés à basse température dans la région de ν_1 , ν_2 et ν_3 .

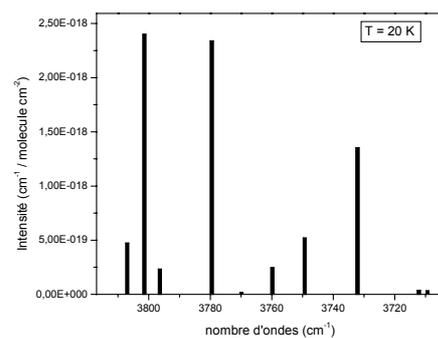
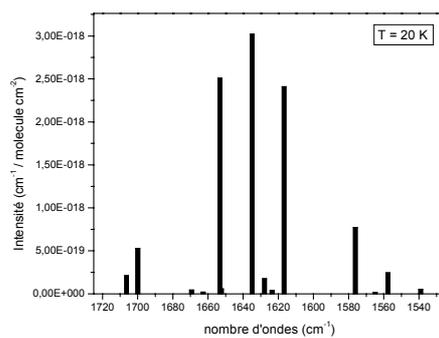
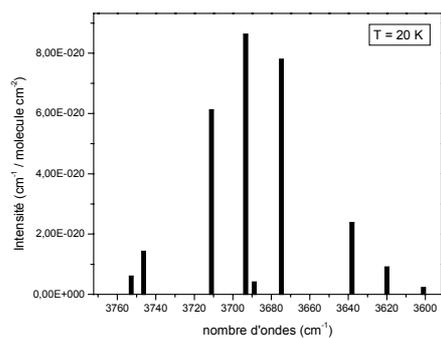
Les transitions que l'on s'attend à observer (raies d'intensité suffisantes pour être observées) n'impliquent que les niveaux les plus peuplés. Ainsi, les transitions les plus intenses de l'eau en phase gazeuse en équilibre *ortho/para* à 30 K partent principalement des niveaux 0_{00} , 1_{01} , 1_{11} et 1_{10} . A cette température, celles partant des niveaux $J=2$ sont faibles : à 30 K, seule la transition $2_{12} \rightarrow 1_{01}$ dans le mode ν_2 pourrait être éventuellement observable. La figure 1 donne l'intensité (exprimée en $\text{cm}^{-1} / \text{molécule} / \text{cm}^2$) des principales transitions de la molécule d'eau en phase gazeuse extrapolées à 30, 20 et 4,2 K pour chacun des modes de vibration ν_1 , ν_2 et ν_3 , les diagrammes d'énergie correspondant à ces transitions sont reportés sur la figure 2. Les règles de sélection étant identiques pour les modes ν_1 et ν_2 , l'étiquetage des transitions rovibrationnelles est le même, alors que celui-ci change pour le mode ν_3 (chapitre 3). Les intensités correspondant aux modes ν_2 et ν_3 sont comparables, alors qu'elles sont plus faibles d'environ un ordre de grandeur pour les transitions du mode ν_1 , ce qui est dû au fait que les forces de raies des transitions correspondantes sont plus faibles. A 20 et 30 K, on s'attend à détecter de façon évidente entre 3 et 5 raies. A 4,2 K, le rapport des populations *ortho/para* piégé est celui de 20 K et, par le calcul, seuls les deux états 0_{00} et 1_{01} sont peuplés, donnant trois raies suffisamment intenses.

ν_1 ν_2 ν_3

(a)



(b)



(c)

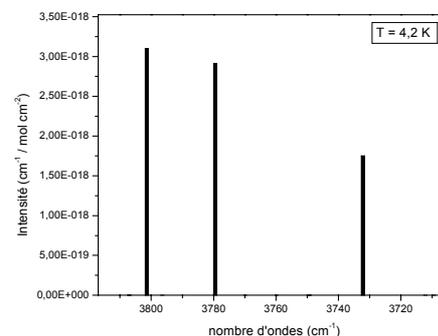
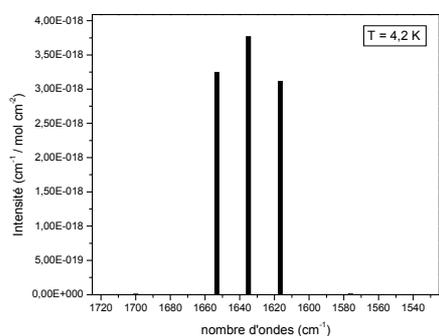
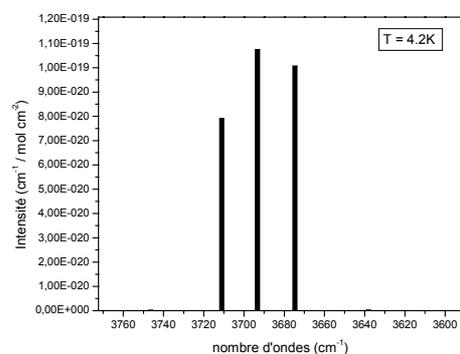


Figure 1. Spectres barres des régions spectrales ν_1 , ν_2 et ν_3 de l'eau en phase gazeuse à l'équilibre thermodynamique à 30K (a) et à 20K (b). Le spectre calculé à 4,2 K (c) est obtenu en fixant le rapport ortho/para égal à celui calculé à 20 K. Les lettres o est p indiquent si la transition est ortho ou para.

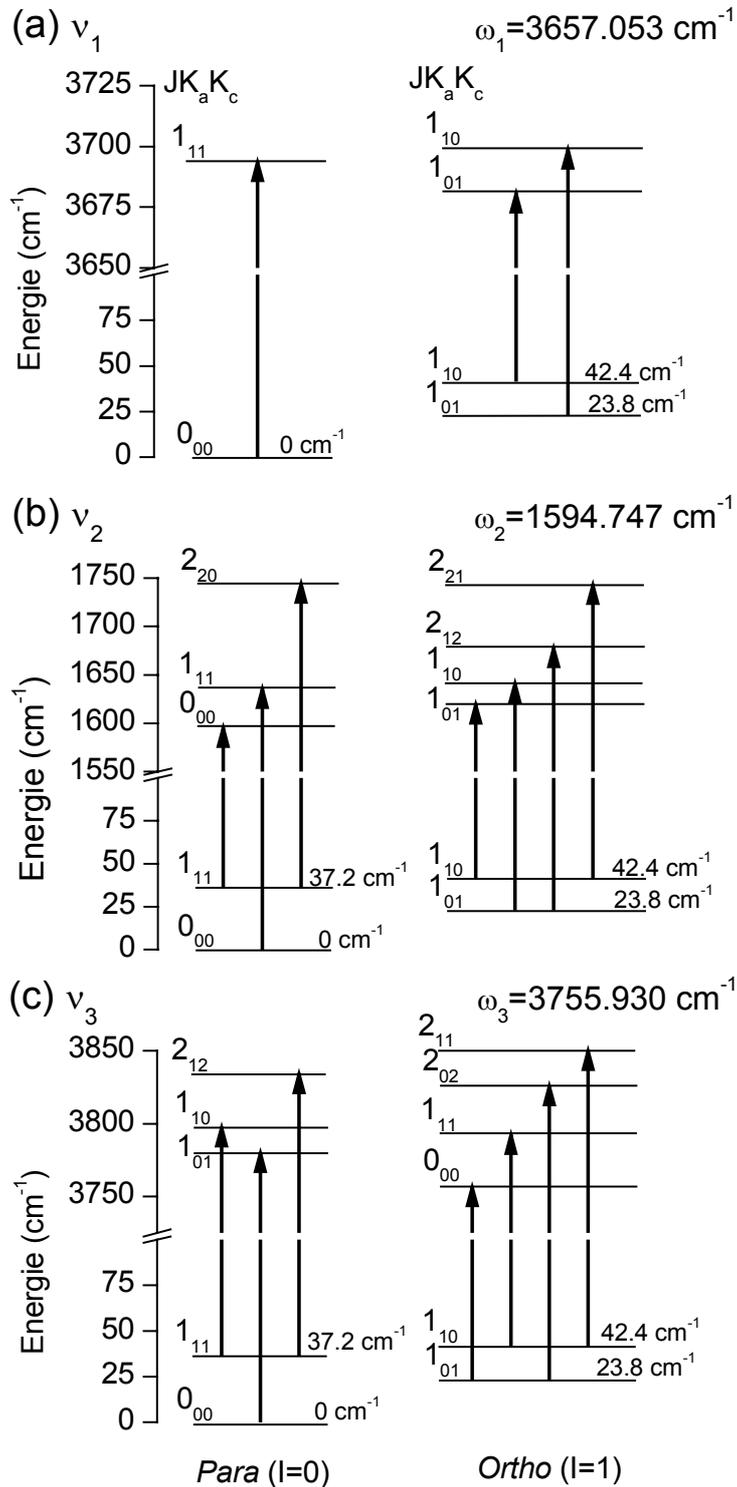


Figure 2. Transitions observables associées aux espèces ortho et para à basse température (<30K) de la molécule d'eau en phase gazeuse, pour les trois modes de vibration fondamentaux v_1 (a), v_2 (b) et v_3 (c).

La comparaison entre spectres barres théoriques et spectres expérimentaux apporte ainsi trois informations importantes pour l'identification des raies :

(i) On s'attend à ce que les niveaux de rotation-vibration de la molécule isolée en matrice soient déplacés en bloc étant donné que la fréquence de vibration pure de la molécule d'eau va être perturbée par les contributions attractives et répulsives des forces d'interaction de la molécule avec les atomes de gaz rare environnants. L'ordre en fréquence des transitions devrait plus ou moins être respecté, même si la perturbation dépend également de l'état de rotation de la molécule.

(ii) Il a été observé que la matrice modifie peu les moments de transitions ro-vibrationnels. Par conséquent les intensités relatives entre différentes raies doivent être respectées, en première approximation.

(iii) La comparaison de spectres pris à différentes températures permet de déterminer quelles raies sont représentatives de transitions partant des niveaux "chauds" et quelles transitions partent des niveaux fondamentaux de rotation.

(iv) Le comportement réversible ou non d'une raie en fonction de la température permet de déterminer si celle-ci est liée au monomère ou à une espèce associée. Par exemple, la surface d'une raie associée au dimère de l'eau croît de manière irréversible dans un recuit suffisant de l'échantillon.

Notons finalement que l'étude de la conversion de spin nucléaire fournit un élément déterminant supplémentaire pour l'identification. Effectuer une différence entre un spectre pris 5 heures après une trempe et un spectre pris juste après cette trempe (lorsque la conversion n'a pas commencé) permet de déterminer le caractère *ortho* ou *para* de la transition. Le déséquilibre de départ étant en faveur de l'espèce *ortho*, sur la différence de spectres, les raies à caractère *para* qui croissent, apparaissent en positif et les raies à caractère *ortho* qui décroissent, en négatif.

I.2. Spectres de l'eau dans des échantillons dilués en matrice d'argon

a) Principales transitions dans le mode de vibration ν_2

Le spectre enregistré dans la région 1540-1700 cm^{-1} pour échantillon d'argon dopé au 2000ème d'eau à 20 et 4,2 K est présenté sur la figure 3. A cette dilution et à 20 K, 7 raies apparaissent clairement : une est due au dimère de l'eau, cinq sont dues à la rotation du monomère et une structure (qui apparaît plus clairement dédoublée dans le krypton). Cette dernière est attribuée au fait que l'absorption de photons se traduit par l'excitation

rovibrationnelle couplée à un mode de translation dans la cage. Le couplage de la rotation et de la translation de la molécule d'eau dans sa cage (RTC) se traduit par une composante *ortho* et une composante *para* au sein de cette structure. L'absorption du dimère donne deux raies dont une apparaît clairement à 4,2 K dans le pied de la raie $1_{01} \rightarrow 1_{10}$. Il est connu que la géométrie stable du dimère de l'eau, qui est peu perturbée par la matrice, est telle que les deux molécules absorbent à des fréquences très séparées. La première, dite proton accepteur (PA) voit sa vibration peu perturbée par les interactions avec les atomes de gaz rare, tandis que la deuxième, dite proton donneur (PD), voit sa vibration déplacée vers les hautes fréquences de $17,2 \text{ cm}^{-1}$.

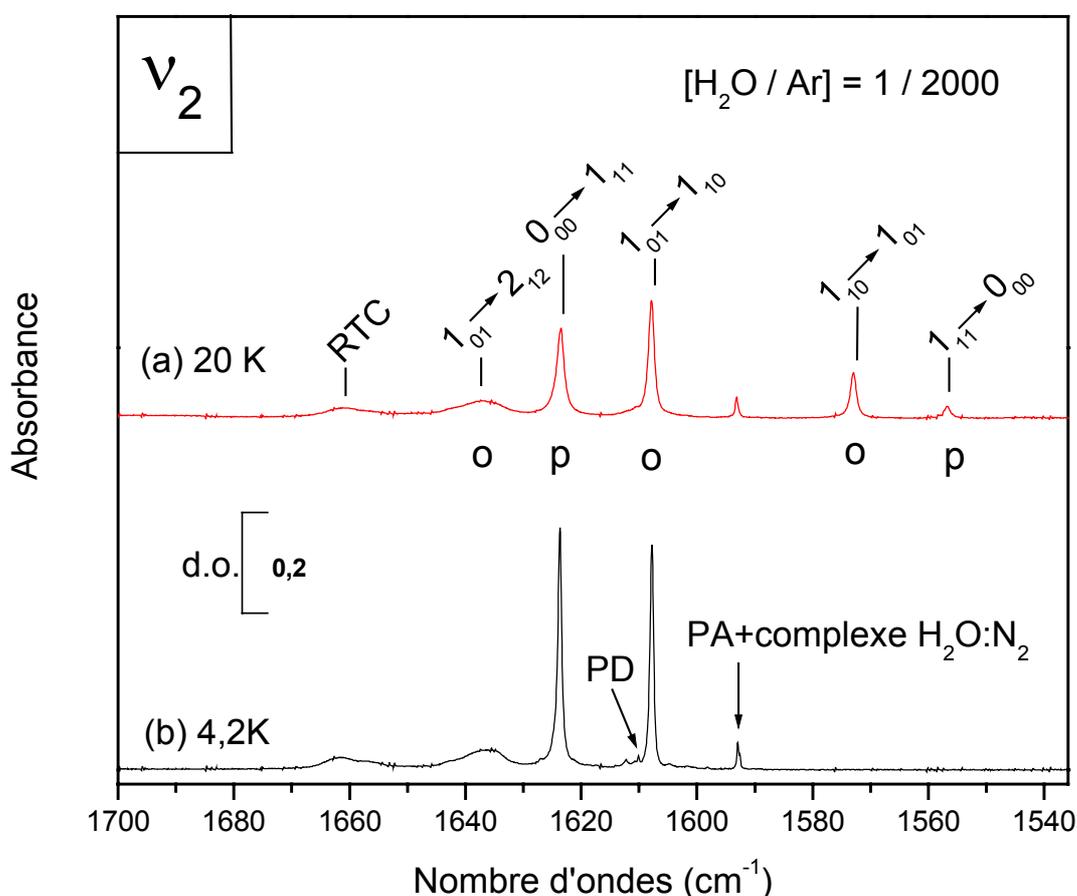


Figure 3. Spectres de l'eau en matrice d'argon à 20 et 4,2 K pour un échantillon dilué (2000ème) dans la région de ν_2 . (a) Spectre à l'équilibre thermodynamique entre populations *ortho* et *para* à 20 K. (b) Premier spectre enregistré à 4,2 K, juste après un refroidissement rapide depuis 20 K (excès d'espèce *ortho* par rapport à l'équilibre). PA=proton accepteur du dimère. PD=proton donneur du dimère. RTC=rotation translation couplage. *o* et *p* = caractère *ortho* ou *para* de la raie.

En refroidissant brutalement l'échantillon, les deux raies à 1556,6 et 1573,2 cm^{-1} disparaissent instantanément et réapparaissent de façon réversible dans un réchauffement brutal. Elles caractérisent donc deux transitions partant de niveaux "chauds" qui se dépeuplent ou se peuplent en même temps que la température diminue ou augmente. En comparant les spectres expérimentaux avec les spectres barres théoriques, on déduit que ces deux raies sont attribuées respectivement aux transitions *para* $1_{11} \rightarrow 0_{00}$ et *ortho* $1_{10} \rightarrow 1_{01}$ (table 1). Les trois raies les plus intenses (à 1607,82 1623,72 et 1636,3 cm^{-1}) diminuent et s'élargissent quand la température croît, signifiant que les transitions qui leur sont associées partent des niveaux fondamentaux *ortho* et *para*⁸. Par comparaison avec le spectre théorique, elles correspondent donc respectivement aux transitions *ortho* $1_{01} \rightarrow 1_{10}$, *para* $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ et *ortho* $1_{01} \rightarrow 2_{12}$. Notons que cette dernière raie est plus large que les autres. Ceci pourrait être dû au fait que la transition rejoint un niveau plus élevé en énergie ($J=2$) et donc plus perturbé par la matrice.

En augmentant la concentration en eau, on détecte également à partir de 20 K la raie associée à la transition $2_{12} \rightarrow 1_{01}$. Elle se situe à 1542,3 cm^{-1} , dans le pied de la raie *para* à 1556,6 cm^{-1} .

La différence entre un spectre pris 5 heures après une trempe de 20 à 4,2 K et un spectre pris à 4,2 K juste après (lorsque la conversion n'a pas commencé) permet de déterminer le caractère *ortho* ou *para* de la transition.

Lorsque l'équilibre à 4,2 K est atteint, seule la raie rovibrationnelle associée à la transition $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ est détectable, preuve que le niveau *ortho* 1_{01} s'est presque totalement dépeuplé au profit du niveau *para* 0_{00} . L'étude de la figure 4 conforte les attributions faites précédemment : les raies dont les surfaces ne varient pas dans le temps n'apparaissent pas dans cette différence et ne peuvent être attribuées au monomère.

⁸ Une disparition lente des raies *ortho* est aussi observée, due à la conversion de spin nucléaire (chapitre VI)

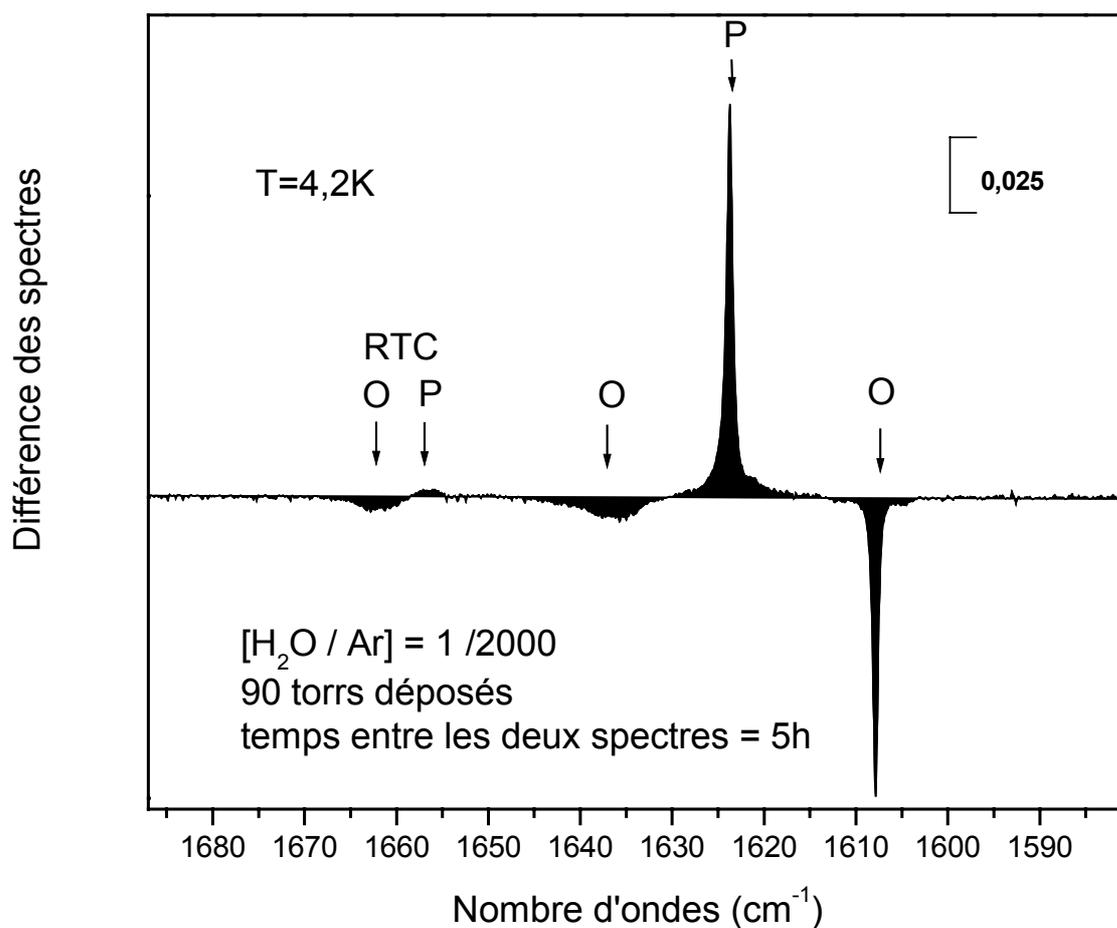


Figure 4. Effet du temps dans la région de ν_2 de H_2O dans l'argon, dû à la conversion de spin nucléaire à 4,2 K. La différence est effectuée entre un spectre pris 5 heures après une trempe de 20 à 4,2 K et un spectre pris juste après (lorsque la conversion n'a pas commencé). Dépôt d'un échantillon de 90 Torr au 2000ème dans l'argon.

b) Principales transitions dans les modes de vibration ν_1 et ν_3

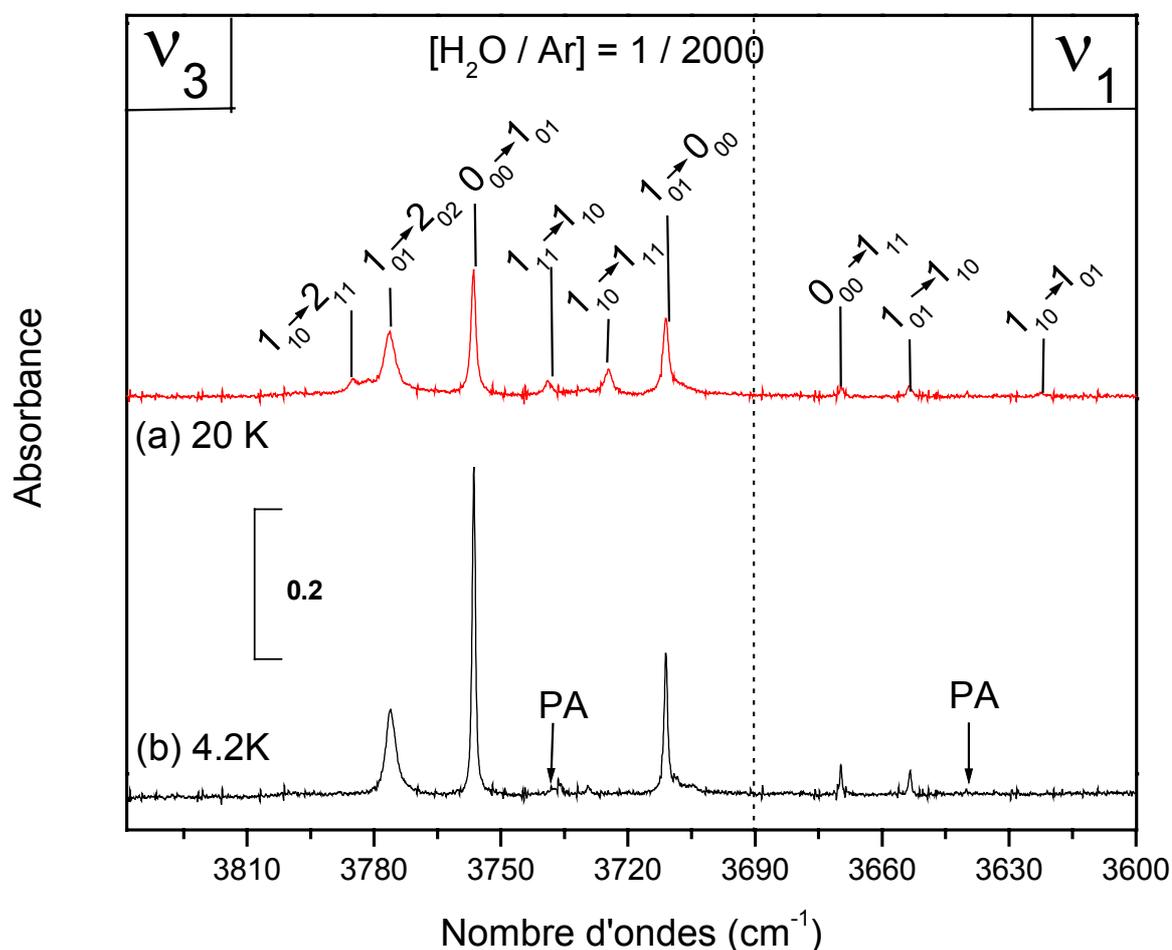


Figure 5. Spectres de l'eau en matrice d'argon à 20 et 4,2 K pour un échantillon dilué (2000ème) dans la région spectrale des modes de vibration ν_1 et ν_3 . (a) Spectre à l'équilibre thermodynamique entre populations ortho et para à 20 K. (b) Premier spectre enregistré à 4,2 K juste après un refroidissement rapide depuis 20 K. PA=proton accepteur du dimère.

La région de 3600 à 3840 cm^{-1} sur la figure 5 est présentée pour un échantillon dilué en eau ($[\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}]=1/2000$). En utilisant une méthode identique à celle utilisée pour l'identification des raies dans la région de ν_2 , nous présentons l'attribution des raies des modes ν_1 et ν_3 dans la table 1. A 20 K dans le mode ν_3 , 6 raies sont associées aux transitions du monomère et 3 raies dans le mode ν_1 contre 5 raies dans le mode ν_2 . Deux différences sont observées avec le mode ν_2 :

(i) les transitions impliquant des niveaux $J=2$ sont moins larges dans la région de 3700 cm^{-1} que dans la région de 1600 cm^{-1} .

(ii) Aucune structure relative à un couplage entre rotation et translation n'a pu être trouvée dans cette région.

I.3. Attribution du monomère de l'eau dans les autres matrices de gaz rare

La figure 6 présente les spectres de la molécule d'eau isolée dans les quatre gaz rares à 4,2 K pour le mode de vibration ν_2 et pour des échantillons dilués, par comparaison avec les fréquences du gaz. Changer de gaz rare revient à changer l'environnement de la molécule piégée, et par conséquent les interactions répulsives et attractives auxquelles elle est soumise. Pour les matrices de néon, d'argon et de krypton, les fréquences des raies sont décalées en bloc de manière continue, vers les basses fréquences (BF). Ceci est une conséquence directe de l'interaction de la molécule avec son environnement.

Notons que contrairement aux autres matrices, la raie dans le néon associée à la transition *ortho* $1_{01} \rightarrow 2_{12}$ est très dissymétrique.

Alors que l'identification des raies dans les matrices de néon et de krypton se fait de manière similaire à ce que nous avons détaillé dans l'argon, des changements notables apparaissent dans le xénon.

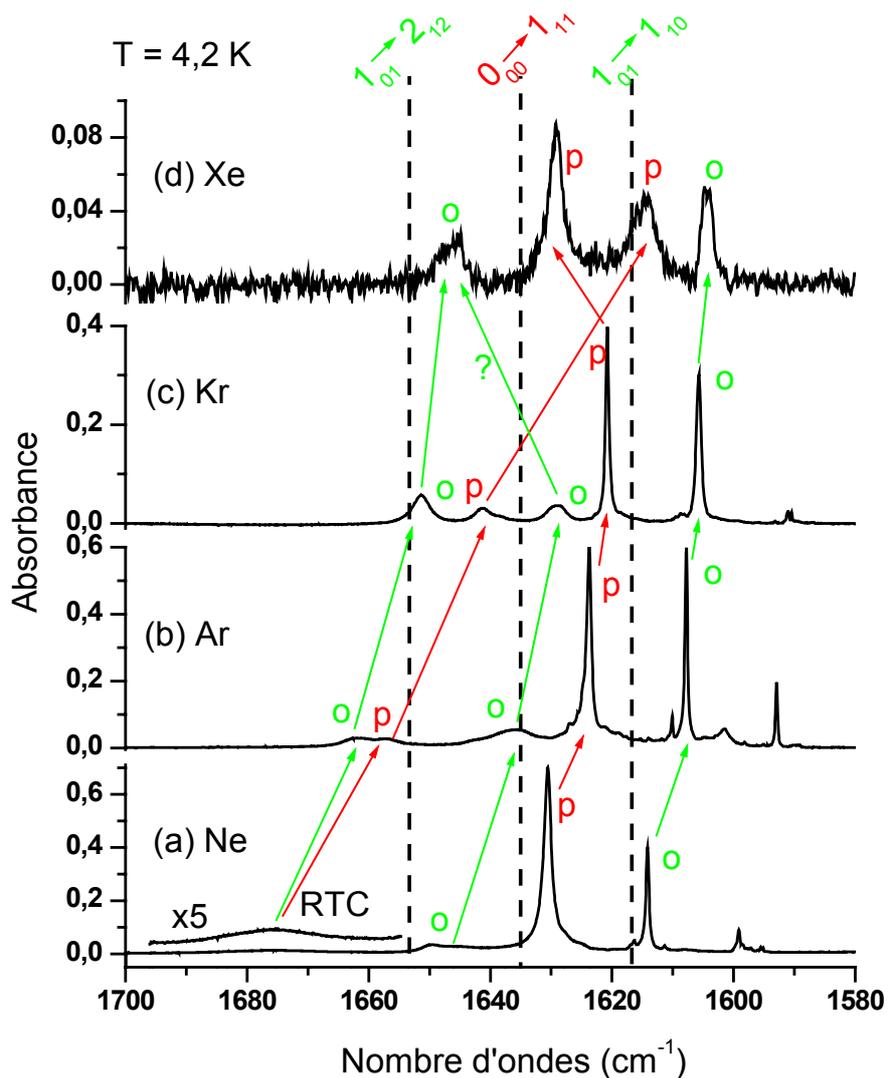


Figure 6. Comparaison du spectre d'absorption du mode ν_2 de la molécule d'eau dans les quatre matrices de gaz rare à 4,2 K. Les traits en pointillé symbolisent les fréquences des transitions dans le gaz. (a) Ne, (b) Ar, (c) Kr, et (d) Xe.

En effet, par analogie avec les spectres enregistrés dans le néon, l'argon et le krypton, on attend cinq raies à 4,2 K: deux *para* ($0_{00} \rightarrow 1_{11}$ et p-RTC) et trois *ortho* ($1_{01} \rightarrow 1_{10}$, $1_{01} \rightarrow 2_{12}$ et o-RTC). Or nous n'observons que quatre structures : deux raies *para* à 1614,1 et 1629,2 cm^{-1} et deux structures *ortho* : une raie à 1604,2 cm^{-1} et une structure plus large, qui semble double (fréquence principale BF à 1645,9 cm^{-1} et HF à 1647,9 cm^{-1}). L'attribution de la raie à

1604,1 cm^{-1} à la transition $1_{01} \rightarrow 1_{10}$, n'est à priori pas douteuse. Par contre, nous nous trouvons face à deux problèmes :

- La transition *para* $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ peut être attachée soit à la raie située à 1614,1 cm^{-1} , soit à celle qui se trouve à 1629,2 cm^{-1} . Afin de choisir entre ces deux possibilités, on mesure et on compare (voir paragraphe II) le rapport entre les forces de ces deux raies et la raie *ortho* $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ à 1604,2 cm^{-1} . Ce rapport *ortho* sur *para* $0_{00} \rightarrow 1_{11}$, quasiment identique à la valeur calculée en phase gazeuse, est de 0,5-0,6 dans les trois autres matrices. Dans le xénon, on trouve respectivement avec les raies à 1614,1 cm^{-1} et 1629,2 cm^{-1} , un rapport de 1,4 et 0,6 (pour un échantillon dilué au 1000ème). Donc la raie située à 1629,2 cm^{-1} est associée à la transition *para* $0_{00} \rightarrow 1_{11}$. Celle qui est à 1614,1 cm^{-1} est attribuée au *para*-RTC.
- Dans la structure à 1647 cm^{-1} , les deux composantes HF (1648,2 cm^{-1}) et BF (1645,4 cm^{-1}) ont un recouvrement important et il est difficile de faire un choix entre la partie due au *ortho*-RTC et celle due à la transition $1_{01} \rightarrow 2_{12}$

La table 1, résume l'ensemble des fréquences des transitions de rotation-vibration dans les modes ν_1 , ν_2 et ν_3 , mesurées dans des échantillons dilués pour les quatre matrices de gaz rare. Les fréquences des transitions partant des deux niveaux de rotation fondamentaux 0_{00} et 1_{01} ont été mesurées à 4,2 K, alors que celles partant des niveaux chauds 1_{10} et 1_{11} l'ont été à 20 K. Elles sont comparées aux fréquences déterminées en phase gazeuse [105]. Les fréquences du RTC sont également données.

Transition	Caractère	v(gaz)	v(Ne)	v(Ar)	v(Kr)	v(Xe)
v₂						
2 ₁₂ →1 ₀₁	<i>ortho</i>	1539,061	-	1542,3	1545,8	-
1 ₁₁ →0 ₀₀	<i>para</i>	1557,609	1563,1	1556,6	1555,3	1558,5
1 ₁₀ →1 ₀₁	<i>ortho</i>	1576,186	1579,6	1573,2	1571,2	1570,4
1 ₀₁ →1 ₁₀	<i>ortho</i>	1616,714	1614,2	1607,8	1605,7	1604,2
0 ₀₀ →1 ₁₁	<i>para</i>	1634,970	1630,5	1623,7	1620,8	1629,2
1 ₀₁ →2 ₁₂	<i>ortho</i>	1653,268	1649,4	1636,3	1629,1	1648,0 ?
NI-2	?	-		-	1638,4	
RTC	<i>ortho</i>	-	1682	1661,6	1651,6	1645,5 ?
	<i>para</i>	-	1674,5	1657,4	1641,3	1614,1
1 ₁₀ →2 ₂₁	<i>ortho</i>	1699,935		1697,8	1701,1	
Att-2	<i>ortho</i>	-		1688,2	1678,3	
1 ₁₁ →2 ₂₀	<i>para</i>	1706,355		1718,3	1708,7	
Att-1	<i>para</i>	-		1702,6	1693,9	
v₁						
1 ₁₁ →0 ₀₀	<i>para</i>	3619,916		3606,1		
1 ₁₀ →1 ₀₁	<i>ortho</i>	3638,082		3622,4	3612,2	
1 ₀₁ →1 ₁₀	<i>ortho</i>	3674,697	3680,1	3653,4	3643,4	3635,7 ?
0 ₀₀ →1 ₁₁	<i>para</i>	3693,294	3697,0	3669,9	3659,1	3647,3 ?
v₃						
1 ₀₁ →0 ₀₀	<i>ortho</i>	3732,135	3735,4	3711,2	3700,6	3693,7
1 ₁₀ →1 ₁₁	<i>ortho</i>	3749,331		3724,7	3715,0 ?	3705,2
1 ₁₁ →1 ₁₀	<i>para</i>	3759,845		3739,4	3730,2	
0 ₀₀ →1 ₀₁	<i>para</i>	3779,493	3783,1	3756,5	3747,2	3740,3
1 ₀₁ →2 ₀₂	<i>ortho</i>	3801,420	3801,2	3776,4	3765,6	3762,3
Att-3	<i>ortho</i>	-			3778,3	
1 ₁₀ →2 ₁₁	<i>ortho</i>	3807,014		3784,5	3776,2	

Table 1. Fréquences et attributions des transitions relatives aux transitions rovibrationnelles du monomère de l'eau isolée en matrices de gaz rare à basse température dans les régions de ν_1 , ν_2 et ν_3 . RTC=rotation translation coupling. NI=non identifié, Att=proposition d'attribution (voir dans le texte). Les mesures ont été faites à 4,2 K dans le cas des transitions partant des niveaux 0₀₀ et 1₀₁, et à 20 K pour les autres niveaux. Les échantillons utilisés sont des échantillons dilués (1/1000 - 1/2000) dans le cas des raies intenses, et des échantillons plus concentrés (1/100 - 1/500) sont utilisés pour les raies faibles. La précision des mesures est généralement de $\pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ pour les raies fines, à la résolution de $0,15 \text{ cm}^{-1}$.

I.4. Couplage rotation-translation dans les différentes matrices

La possibilité de coupler la rotation gênée de l'eau et sa translation dans la cage a été historiquement suggérée par Redington et Milligan [43]. Des travaux théoriques développés par Friedmann et Kimel [122] ont notamment montré que les interactions répulsives et attractives avec la cage sont responsables du décalage du centre de bande constaté dans les différentes matrices [123].

La structure qui se présente comme une structure à deux maxima (avec une composante *ortho* et une composante *para*) dans le cas du néon et de l'argon, et comme deux raies séparées dans le cas du krypton et du xénon, est liée à l'absorption du monomère puisqu'en augmentant la concentration en eau des échantillons, la densité optique est plus élevée et l'intensité augmente dans les mêmes proportions. Ces deux raies ont dans un premier temps été attribuées par Perchard [121] aux transitions $1_{10} \rightarrow 2_{21}$ et $1_{11} \rightarrow 2_{20}$. Cependant Michaut et col. [56] ont montré qu'il ne pouvait pas s'agir de la bonne identification étant donné, d'une part, que les raies subsistaient toujours à 4,2 K, alors qu'elles auraient dû disparaître avec le dépeuplement des niveaux 1_{10} et 1_{11} , comme c'est le cas pour les raies associées aux transitions $1_{10} \rightarrow 1_{01}$ et $1_{11} \rightarrow 0_{00}$, et d'autre part, que les intensités ne correspondent pas aux prédictions faites par l'extrapolation des données en phase gazeuse à basse température.

Ces raies sont donc attribuées à une structure due au couplage rotation-translation (RTC). Notons également que Knözinger et Wittenbeck [124] ont montré par des études dans l'IR lointain que la présence d'eau dans les matrices d'argon, de krypton et de xénon active des transitions supplémentaires attribuées à des modes de phonons localisés.

Sur la figure 7 sont présentées les raies attribuées au RTC dans les différentes matrices à 4,2 et 20 K (sauf pour le néon), au 500ème (dépôt de 60 Torr). Sur chacune des figures, nous avons donné le spectre en début de conversion à 4,2 K et à l'équilibre thermodynamique. Dans le cas du néon, la structure RTC apparaît comme une structure présentant un large maximum. Elle est située dans l'aile haute fréquence de la raie très large associée à la transition $1_{01} \rightarrow 2_{12}$. Il apparaît qu'indépendamment de la diminution au cours du temps de l'intensité de cette raie rovibrationnelle, la structure du RTC change. La partie haute fréquence diminue sensiblement au cours du temps, ce qui en fin de conversion, confère un profil plus symétrique et affiné à la structure, qui est légèrement déplacée vers les basses fréquences. Par déconvolution, il apparaît que la surface relative à la partie BF, malgré les apparences,

augmente au cours du temps. Ceci est la preuve de l'existence d'une composante *ortho* ($\sim 1682 \text{ cm}^{-1}$) et d'une composante *para* ($\sim 1674,5 \text{ cm}^{-1}$).

Dans l'argon, la structure est plus intense, relativement aux raies rovibrationnelles, que dans le néon. La séparation entre les deux raies (*ortho*-RTC à $1661,6$ et *para*-RTC à $1657,4 \text{ cm}^{-1}$) est évidente, malgré un recouvrement partiel. Le fait que la composante *ortho* ne soit plus présente en fin de conversion (comme les raies *ortho* associées à la rotation-vibration qui disparaissent en fin de conversion à $4,2 \text{ K}$) signifie que les niveaux *ortho* et *para* desquels partent ces deux transitions doivent être séparés en énergie du même ordre de grandeur que l'énergie séparant les niveaux de rotation de 0_{00} et 1_{01} . A 20 K les deux composantes sont élargies.

L'écartement entre la composante *ortho* et la composante *para* s'accroît en matrice de krypton (*ortho*-RTC à $1651,6$ et *para*-RTC à $1641,3 \text{ cm}^{-1}$). On constate également un affinement des raies qui ne se recouvrent pratiquement plus. L'intensité intégrée est légèrement plus grande que dans l'argon par rapport à celle des raies rovibrationnelles. Notons qu'un épaulement côté basse fréquence de la composante *para* (dénommé NI-2) est présent en début de conversion. Celui-ci ne semble plus apparaître en fin de conversion, ce qui sous-entendrait un comportement *ortho*. Le recouvrement avec la composante *para* du RTC ne permet pas de conclure de façon certaine. Les spectres à 20 K n'apportent pas plus de détail.

L'identification des composantes *ortho* et *para* du RTC dans le xénon a été discutée dans le paragraphe précédent : *ortho*-RTC à $1645,5$ et *para*-RTC à $1614,1 \text{ cm}^{-1}$. La tendance à l'affinement mise en évidence dans le krypton ne se confirme pas dans le xénon, mais l'augmentation d'intensité par rapport à l'intensité de raies rovibrationnelles se confirme.

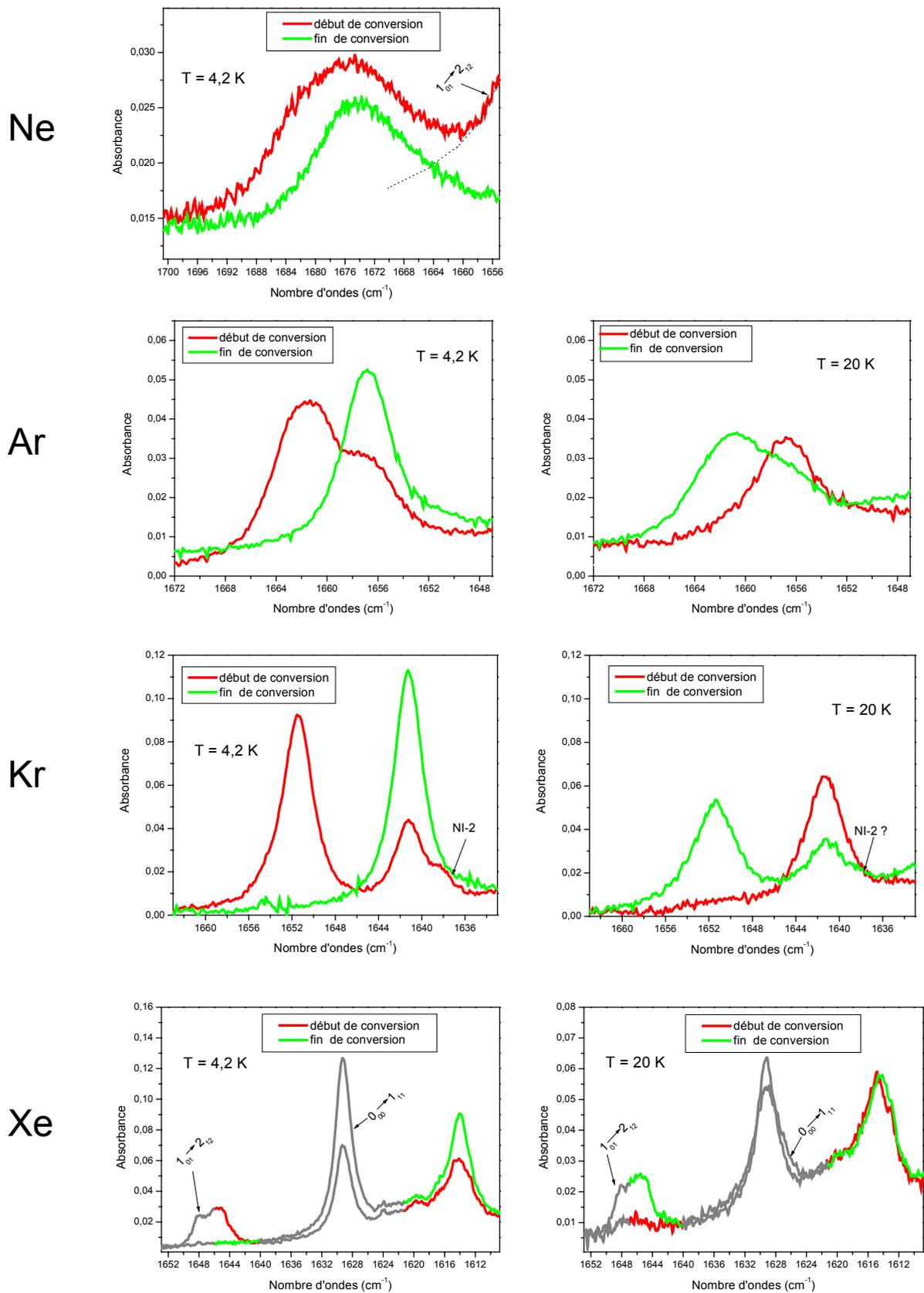


Figure 7. Comparaison des structures RTC dans les matrices de Ne, Ar, Kr et Xe, pour un échantillon de $[H_2O/GR]=1/500$. 60 Torr déposés.

I.5. Proposition d'attributions supplémentaires par comparaison entre les matrices

a) Région du mode de pliage ν_2

L'analyse des spectres barres nous montre que l'on peut s'attendre à observer deux raies relatives aux transitions partant des niveaux "chauds" 1_{10} et 1_{11} et joignant des niveaux $J=2$ dans le mode ν_2 . Michaut et col. [56] ont ainsi proposé d'attribuer les deux transitions ($1_{10} \rightarrow 2_{21}$ et $1_{11} \rightarrow 2_{20}$) à une double structure (respectivement à $1697,8$ et $1689,7 \text{ cm}^{-1}$) présente en matrice d'argon, étant donné que sa présence dépend de façon réversible de la température et qu'elle évolue dans le temps. Cependant, cette identification n'est pas évidente car le signal est faible (même pour des concentrations aussi élevées que 1/200ème) et que les raies sont larges (figure 8 (a-b)). L'identification proposée par Michaut et col. [56] nécessite d'inverser l'ordre des transitions en nombres d'onde par rapport au spectre en phase gazeuse.

Afin d'expliquer cette inversion nous avons effectué la même étude en matrice de krypton. Le recouvrement entre les raies est plus faible, ce qui rend l'interprétation des spectres plus aisée. Le spectre froid (4,2K) présente une raie dédoublée à 1715 cm^{-1} (de la même manière que la raie à 1720 cm^{-1} dans l'argon), notée NI-1 (i.e. Non Identifiée 1) ainsi que deux autres raies à la limite de détection à 1693 (Att-1) (pour Attribuée-1) et $1678,4 \text{ cm}^{-1}$ (Att-2) qui ne changent pas d'aspect au cours du temps à 4,2 K. Ces deux dernières raies se trouvent dans le pied haute fréquence de la composante *ortho* du RTC. Notons simplement, sans discuter son origine, que l'intensité de la double raie NI-1 à 4,2K diminue fortement à 20 K. Le spectre de début de conversion à 20 K a été enregistré juste après un réchauffement brutal à 20 K à partir de l'équilibre thermodynamique à 4,2K. Le spectre de fin de conversion est un spectre enregistré lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint à 20 K. La conversion à cette température dépeuple les états *para* au profit des états *ortho*. Deux composantes *ortho* (à $1701,1$ et $1678,4 \text{ cm}^{-1}$) et deux composantes *para* (à $1708,6$ et 1693 cm^{-1}) sont présentes. Nous proposons d'attribuer les raies situées à $1708,6$ et $1701,1 \text{ cm}^{-1}$ respectivement aux transitions $1_{11} \rightarrow 2_{20}$ et $1_{10} \rightarrow 2_{21}$. La comparaison entre le rapport des intensités du spectre théorique et le rapport de ces deux raies est en accord avec cette identification. La raie NI-1 n'a pas été identifiée. L'attribution des raies Att-1 et Att-2 est difficile car il n'existe aucune transition du monomère en phase gazeuse dans cette zone de fréquences. Cependant Att-1 possède un caractère *para* et Att-2 un caractère *ortho*. Elles pourraient par conséquent correspondre à une transition rejoignant un niveau $J=2$ dédoublé par la symétrie de la cage. A notre connaissance aucune étude concernant le rôle de la symétrie de la cage n'a été effectuée pour la molécule d'eau. Par contre, une telle étude a été

effectuée par exemple pour la molécule de CH_4 isolée en matrice de *para*- H_2 [59, 125, 126], et des éclatements de niveaux ont été observés.

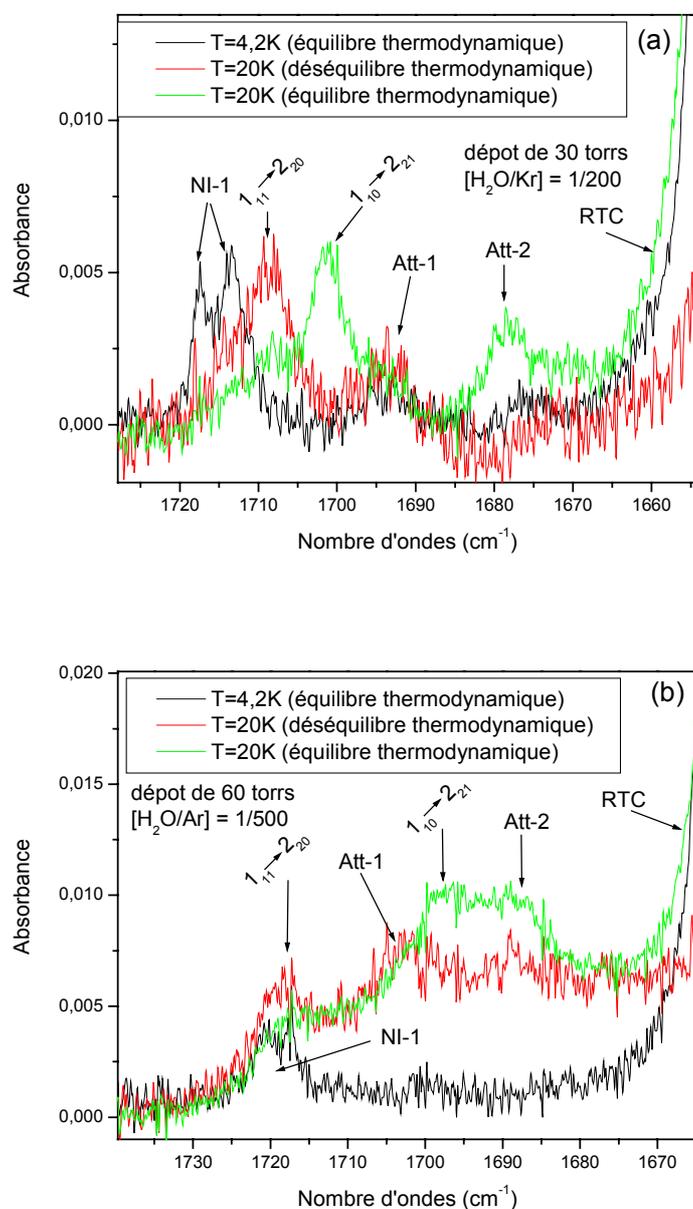


Figure 8. Comparaison de la région spectrale de 1700 cm^{-1} en matrice de krypton (a) et d'argon (b) pour des échantillons concentrés (respectivement le 200 et le 500ème). Les spectres en noir ont été enregistrés à 4,2 K lorsque l'équilibre thermodynamique entre populations ortho et para est atteint. Les spectres rouges (gris intermédiaire si la figure est en noir et blanc) ont été enregistrés juste après le réchauffement à 20 K, survenu immédiatement après l'obtention de l'équilibre à 4,2 K. Enfin les spectres verts (gris clair) ont été enregistrés à l'équilibre thermodynamique à 20 K.

L'inversion de fréquence observée dans l'argon peut, à la lumière de l'analyse précédente, s'interpréter comme une superposition de quatre raies ayant conduit à une identification erronée. Ainsi nous proposons une attribution différente de celle de Michaut et col. [56] qui rétablit l'ordre attendu des fréquences : la double raie NI-1 présente à 4,2 K est superposée fortuitement à la raie *para* $1_{11} \rightarrow 2_{20}$ ($1718,3 \text{ cm}^{-1}$), la raie Att-1 *para* ($1702,6 \text{ cm}^{-1}$) est située dans l'aile haute fréquence de la raie *ortho* $1_{10} \rightarrow 2_{21}$ ($1697,8 \text{ cm}^{-1}$), qui est elle même partiellement superposée à la raie *ortho* Att-2 ($1688,2 \text{ cm}^{-1}$).

b) Région du mode d'élongation antisymétrique ν_3

Dans la région de ν_3 , à 20 K, on s'attend à observer, d'après le spectre barre, 3 raies relatives à des transitions partant des niveaux $J=1$ et rejoignant un état rotationnel $J=2$ dans le mode ν_3 : $1_{10} \rightarrow 2_{11}$, $1_{01} \rightarrow 2_{02}$ et $1_{11} \rightarrow 2_{12}$. Dans aucune des matrices, la dernière n'est visible. Cela est dû d'une part à sa faible intensité, et surtout d'autre part parce qu'elle est probablement plus large et noyée dans l'aile basse fréquence de la raie associée à $1_{01} \rightarrow 2_{02}$. Les deux autres raies ont été détectées auparavant dans la littérature. A 4,2 K seule la transition partant du niveau 1_{01} est observable. Cependant deux faits sont à noter :

(i) Tout d'abord, la raie associée à $1_{10} \rightarrow 2_{11}$ (se trouvant dans l'aile haute fréquence de la $1_{01} \rightarrow 2_{02}$) présente, dans un échantillon dilué à 20 K (au 2000ème par exemple, figure 8) une forme dissymétrique. Le fort recouvrement avec la raie située côté basse fréquence et la faiblesse du signal ne nous permettent pas de conclure.

(ii) Une raie, dénommée Att-3, présente un comportement *ortho* à 4,2 K en matrice d'argon (3799 cm^{-1}) et de krypton ($3778,3 \text{ cm}^{-1}$) (figure 9). Cette raie est plus intense en matrice de krypton. Dans cette matrice à 20 K, elle est presque superposée à la raie chaude $1_{10} \rightarrow 2_{11}$. Un recuit à 30 K n'affecte en rien le rapport de surface entre la raie Att-3 et la raie associée à $1_{01} \rightarrow 2_{02}$. Celle-ci pourrait donc bien être due, comme proposé pour Att-1 et Att-2, à un dédoublement du niveau $J=2$.

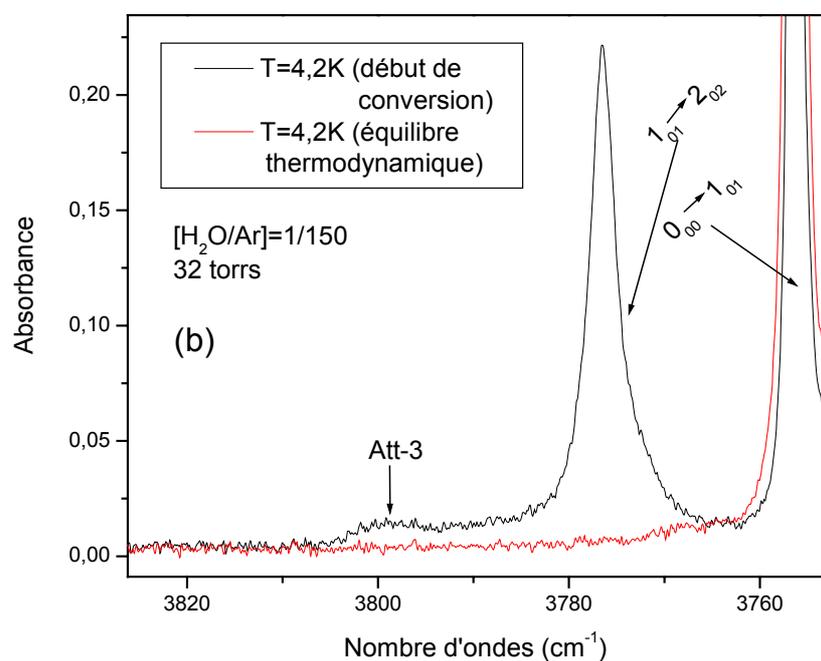
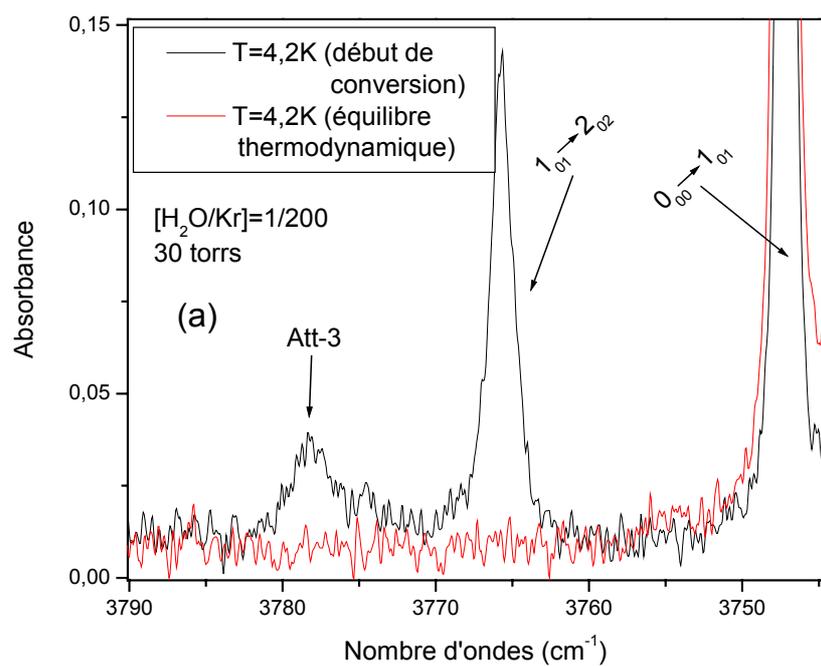


Figure 9. Comparaison à 4,2K pour un échantillon concentré du premier spectre enregistré juste après avoir créé le déséquilibre thermodynamique et un spectre enregistré à l'équilibre thermodynamique. (a) $[H_2O/Kr]=1/200$, (b) $[H_2O/Ar]=1/150$.

L'hypothèse du dédoublement des niveaux $J=2$ pose cependant plusieurs problèmes :

(i) Les trois raies candidates (Att-1, Att-2 et Att-3), qui ont les mêmes comportements au cours du temps que les raies *ortho* ou *para* proches, sont toutes déplacées vers les hautes fréquences de 10 à 22 cm^{-1} . Cet écart nous semble important étant donné qu'il est de l'ordre de grandeur des constantes rotationnelles. Une étude de l'influence de la cage sur les niveaux de la molécule d'eau permettrait d'affirmer ou d'infirmar cette hypothèse.

(ii) Dans l'hypothèse où les niveaux $J=2$ sont dédoublés, pouvons-nous identifier une contrepartie pour la transition du mode $\nu_2 : 1_{01} \rightarrow 2_{12}$? Dans le cas de l'argon il est impossible de déterminer si une telle composante existe, à un nombre d'onde compris entre 10 et 20 cm^{-1} de la raie associée à la transition $1_{01} \rightarrow 2_{12}$ (figure 7) puisque dans cette région se trouvent les composantes *ortho* et *para* du RTC. Dans le cas du krypton, la composante *para* du RTC possède un épaulement (nommé NI-2) coté basse fréquence. Cet épaulement se situe à $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ de la raie associée à $1_{01} \rightarrow 2_{12}$. De plus, lors de la conversion à 4,2 K, cet épaulement disparaît, signe qu'il ne peut s'agir que d'une raie constante ou à caractère *ortho*. Notons qu'il est également visible à l'équilibre à 20 K dans le krypton, quoique de manière moins marquée. Malheureusement le fort recouvrement de ces raies ne nous permet pas de conclure de façon certaine.

A part pour la différence d'attribution concernant les raies relatives aux transitions $1_{10} \rightarrow 2_{21}$ et $1_{11} \rightarrow 2_{20}$ du mode de vibration ν_2 et la structure RTC, nos résultats concernant l'attribution des transitions rovibrationnelles du monomère sont identiques à 0,1 cm^{-1} près (incertitude due en partie à la largeur des raies), aux fréquences déterminées par Perchard [121].

I.6. Autres absorptions : espèces associées et effet de concentration

a) Complexe de H_2O avec N_2 présent en impureté dans l'échantillon

Dans la région de ν_2 , les raies à 1593 et 1610,12 cm^{-1} apparaissant dès les faibles dilutions (1/5000ème), sont dues respectivement au Proton Accepteur (PA) et au Proton Donneur (PD) du dimère de l'eau [121, 127]. Un des atomes d'hydrogène du PD est lié à l'oxygène de la molécule d'eau acceptrice (PA) par une liaison hydrogène. Sa fréquence de vibration est différente de celle du PA, qui est de la fréquence de vibration pure ν_2 de l'eau, puisque le mode de déformation du proton accepteur est peu affecté par la liaison hydrogène.

Un recuit à 30 K montre que l'intensité de chacune de ces raies augmente de manière irréversible, ce qui confirme l'attribution. Notons cependant que la raie à 1593 cm^{-1} apparaît en fait dans les échantillons dilués ($<1/2000$) comme une structure dédoublée dissymétrique (figure 10). Un recuit à 25 K dans l'argon a permis d'identifier une partie de la structure dont l'intensité croît de manière non réversible et qui peut effectivement être attribuée au dimère de l'eau. Par contre la double raie a été attribuée au complexe que forme l'eau avec N_2 , présent en impureté de façon résiduelle. Cette attribution a été confirmée par double dopage avec N_2 (voir à ce propos l'article en annexe, [128]).

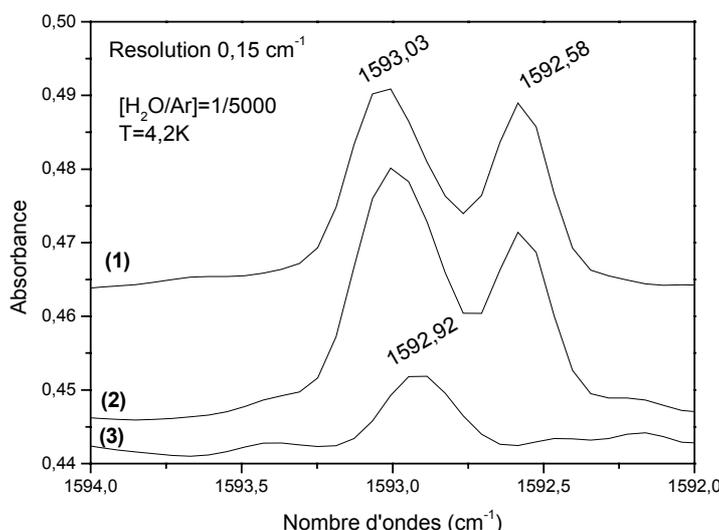


Figure 10. Effet d'un recuit sur la structure présente à 1593 cm^{-1} dans l'argon. La concentration est $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}=1/5000$. Spectres enregistrés à 4,2 K. (1) avant recuit, (2) après recuit, (3) différences de spectres : identification du dimère.

b) Multimères de l'eau

Dans la région de ν_2 , la raie à $1601,6\text{ cm}^{-1}$, apparaissant pour des concentrations en eau supérieures à $1/500$ (figure 12), a été attribuée par Bentwood et col. [127] à la molécule d'eau acceptrice au sein du trimère. Signalons une autre structure dont l'intensité croît également avec la concentration en eau, et qui se trouve dans l'aile basse fréquence du dimère (proton accepteur) à 1593 cm^{-1} , qui est due à la présence de molécules d'eau dont la rotation serait bloquée par des seconds voisins (NMR=non rotating monomer) [121].

Dans la région de ν_3 , plus précisément entre 3680 et 3780 cm^{-1} , apparaissent plusieurs raies associées au proton accepteur et au proton donneur du dimère. Elles sont signalées pour

mémoire sur la figure 15. Notons également l'existence d'une large bande se situant vers 3700 cm^{-1} et qui a été attribuée par Bentwood et col. au dimère (PD à $3708,6\text{ cm}^{-1}$) et au trimère ($3699,4$ et $3694,8\text{ cm}^{-1}$).

Dans nos spectres d'échantillons concentrés, des structures associées aux multimères de l'eau entre 3150 et 3650 cm^{-1} apparaissent. Bentwood et col. [127] les ont identifiés en matrice d'argon et de N_2 . Hirabayashi et Yamada [129] ont complété la connaissance de ces multimères de l'eau en matrice de Kr et de Xe. L'allure des spectres dans l'argon pour différentes concentrations est donnée sur la figure 11.

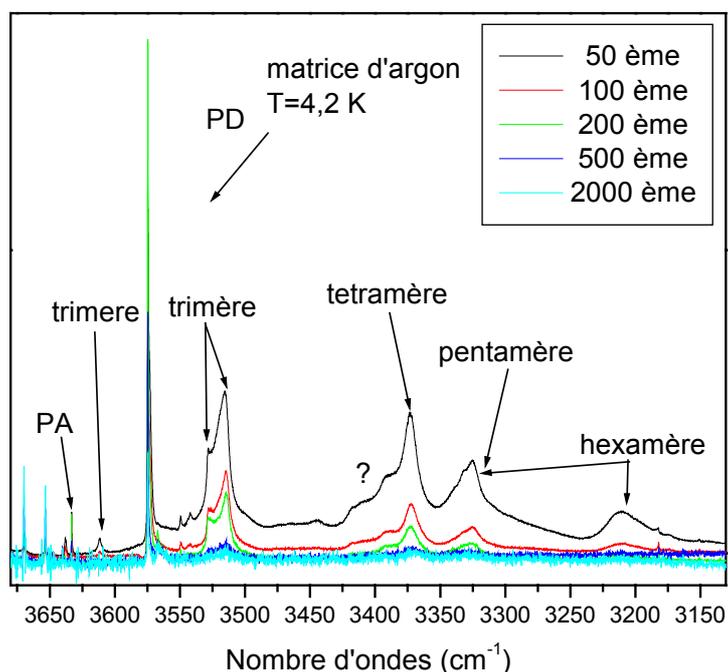


Figure 11. Spectres à 4,2 K de l'eau en matrice d'argon pour différentes concentrations dans la région 3150 et 3650 cm^{-1} . Les absorbances sont normalisées relativement au 1000ème pour 100 Torr déposés.

c) Effet de la concentration sur la vibration-rotation de l'eau isolée en matrice d'Ar à 4,2 K

Pour les besoins de notre étude, nous avons fait varier la concentration en eau dans nos échantillons entre le 10000ème et le 50ème. Dans la région du mode ν_2 , si l'allure des spectres change peu entre le 10000ème et le 50ème (les raies liées au dimère de l'eau sont cependant plus intenses au 500ème), il en va autrement entre le 500ème et le 50ème. En effet le spectre s'enrichit de nouvelles signatures spectrales relatives aux multimères de l'eau, dont

l'identification est donnée en partie dans la section précédente d'après les résultats trouvés dans la littérature (figure 11).

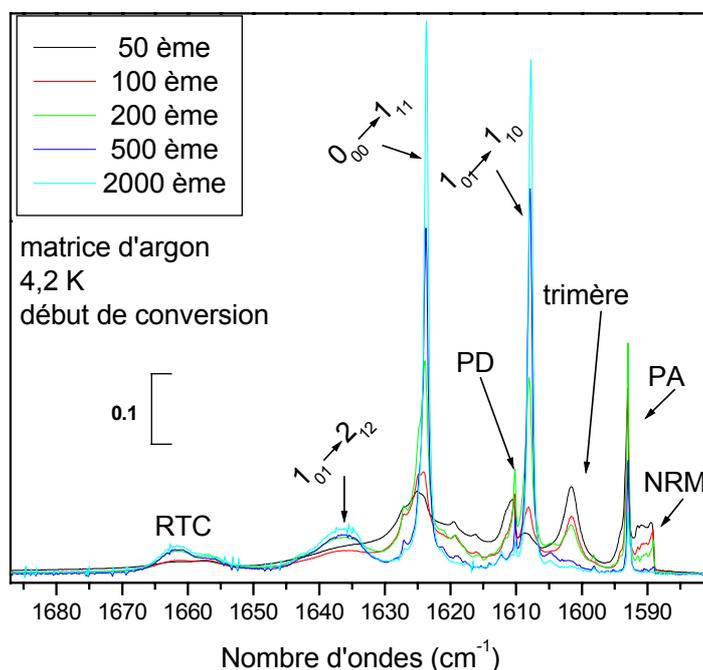


Figure 12. Région spectrale du mode de pliage ν_2 de la molécule d'eau isolée en matrice d'argon pour différentes concentrations. Premier spectre de conversion à 4,2 K après création d'un déséquilibre thermodynamique à 20 K. Les absorbances sont données relativement au 1000ème pour 100 Torr déposés.

En ce qui concerne les raies de rotation, une analyse rapide montre que leur intensité intégrée décroît relativement à la densité optique totale de l'échantillon, avec l'augmentation de la concentration en eau (figure 12 où l'absorbance est donnée relativement au 1000ème pour 100 Torr déposés pour toutes les concentrations), signe que les molécules piégées sont de plus en plus agrégées dans des multimères au détriment du monomère. Une autre conséquence de l'augmentation de la concentration en eau est que les raies dues à la rotation du monomère s'élargissent. Par exemple la raie associée à la transition $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ à 4,2 K a une largeur à mi-hauteur dans l'argon de $0,77 \text{ cm}^{-1}$ au 2000ème. Au 500ème, la FWHM est de $0,83 \text{ cm}^{-1}$ et passe à $1,33 \text{ cm}^{-1}$ au 200ème. Au-delà de cette concentration, la mesure de la largeur est impossible directement sur le spectre, étant donné la présence côtés haute et basse fréquence de la raie du proton donneur du dimère et d'une raie associée au trimère (figure 13).

A concentration croissante, cette raie se déplace progressivement de $0,9 \text{ cm}^{-1}$ vers les hautes fréquences (entre le 2000ème et le 50ème), ce qui apparaît clairement sur la figure 13-b.

La raie attribuée à la transition $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ est également élargie et possède une structure particulière dans cet élargissement. La figure 13-b montre l'apparition de 4 nouveaux pics (à $1627,1$, $1624,9$, $1619,5$ et $1616,2 \text{ cm}^{-1}$) relativement bien définis, qui sont d'autant plus intenses par rapport à la raie à $1623,7 \text{ cm}^{-1}$ que la concentration est élevée. Ces structures se convertissent dans le temps et ont un caractère *para*. Sur la figure 14, on voit également que la raie associée à la transition $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ semble posséder une structure double (à 1611 cm^{-1}). Ces structures qui apparaissent dans le profil élargi des transitions pourraient correspondre à des distributions de sites légèrement perturbés par l'effet de concentration (autres molécules d'eau en 2ème et 3ème voisins). C'est l'une des sources des difficultés que nous avons rencontrées concernant le choix des bornes d'intégration pour le calcul des surfaces, pour les échantillons concentrés. Etant donné que nous avons choisi de considérer des effets moyens, le calcul des intensités intégrées inclut ces structures.

Notons également la présence d'une structure en plateau se trouvant dans le pied basse fréquence du proton accepteur qui apparaît dès le 500ème. Il s'agit d'une zone spectrale complexe se terminant abruptement à $\sim 1589 \text{ cm}^{-1}$, comme le montre la figure 12. Cette région a été attribuée au NRM (Non Rotating Monomer) [121, 130-132]. On constate sur la figure 14 que sur des différences de spectres, certaines composantes apparaissent en positif alors que d'autre apparaissent en négatif conférant un caractère *para* (respectivement *ortho*) à la signature spectrale. Nous ne discuterons pas ces structures qui ne relèvent pas de la dynamique du monomère.

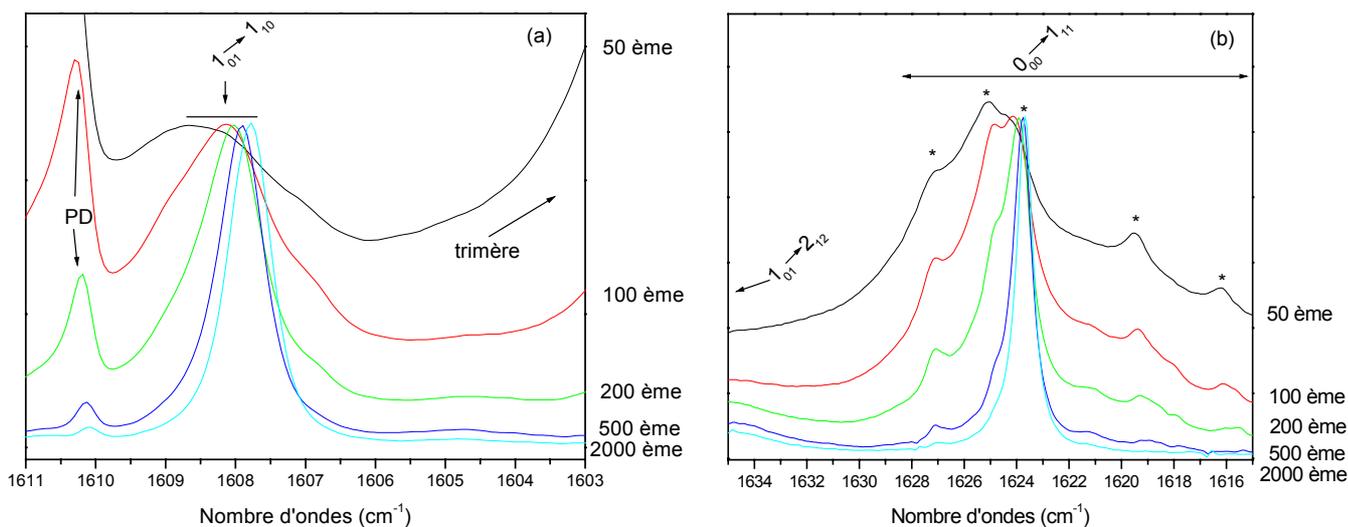


Figure 13. Evolution du profil de raie en fonction de la concentration en eau en matrice d'argon à 4,2 K. (a) Raie associée à la transition $I_{01} \rightarrow I_{10}$, (b) Raie associée à la transition $0_{00} \rightarrow I_{11}$. Les spectres sont « normalisés » pour une absorption comparable à l'absorption du pic principal. Les étoiles signalent la présence de pics identifiables au sein du profil général.

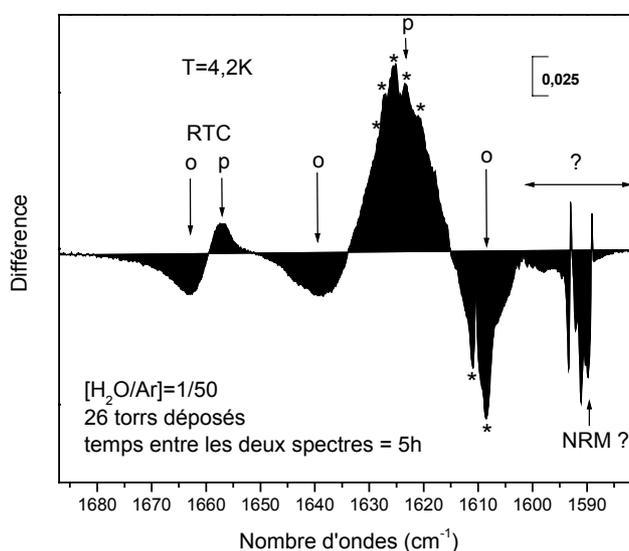


Figure 14. Effet du temps dans la région de ν_2 de H_2O dans l'argon, due à la conversion de spin nucléaire à 4,2 K. La différence est effectuée entre un spectre enregistré 5 heures après le début de la conversion et le premier spectre, enregistré juste après avoir réalisé la trempe en température depuis 20 K. Dépôt d'un échantillon de 26 Torr au 50ème.

Les remarques similaires aux remarques faites pour le mode de vibration ν_2 (déformation angulaire) sont applicables aux transitions dans le mode ν_3 (élongation symétrique) avec cependant quelques différences. Tout d'abord en comparant les figures 12 et 15 (également 14 et 16), il apparaît clairement que les perturbations de profils dues à l'augmentation de la concentration sont plus faibles que dans le mode ν_3 . Un épaulement apparaît à basse fréquence dans la raie associée à la transition $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ et un épaulement à haute fréquence dans la raie associée à la transition $1_{01} \rightarrow 0_{00}$ (figure 16). La partie basse fréquence de cette raie se termine de façon abrupte. Il est probable qu'une faible raie à caractère *para* se trouve sous cette structure, ce qui expliquerait la forme de la raie. De plus, à une fréquence légèrement plus basse apparaît une double structure *ortho/para* rapprochée, non identifiée.

La figure 16 montre en outre une raie à caractère *para* à $3735,8 \text{ cm}^{-1}$ qui coïncide avec une structure associée au proton accepteur. L'origine de cette raie reste à élucider.

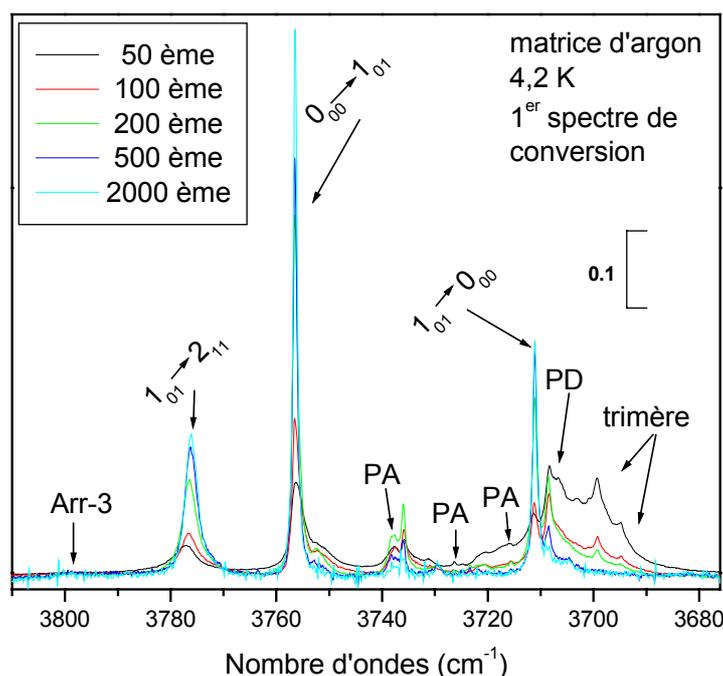


Figure 15. Région ν_3 de la molécule d'eau isolée en matrice d'argon pour différentes concentrations. Premier spectre de conversion à 4,2 K après création d'un déséquilibre thermodynamique à 20 K. Les absorbances sont données normalisées au 1000ème pour 100 Torr déposés.

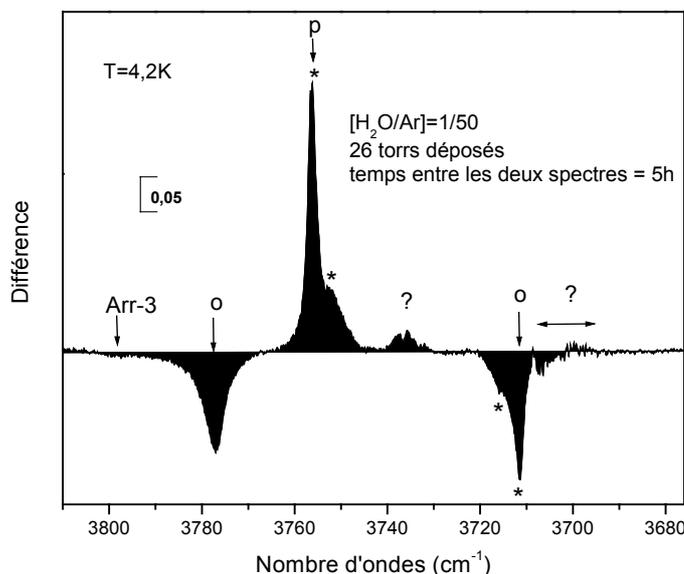


Figure 16. Effet du temps dans la région de ν_3 de H_2O dans l'argon, du à la conversion de spin nucléaire à 4,2 K. La différence est effectuée entre un spectre enregistré 5 heures après le début de la conversion et le premier spectre, enregistré juste après avoir réalisé la trempe en température depuis 20 K. Dépôt d'un échantillon de 26 Torr au 50ème dans l'argon.

d) Autres matrices de gaz rare

Les raies rovibrationnelles du mode ν_2 dans un échantillon très concentré $[\text{H}_2\text{O}/\text{GR}]=1/50$ (GR=Ne, Ar, Kr et Xe) présentent les mêmes caractéristiques générales que dans le cas de l'argon : elles sont très élargies. La raie *para* possède dans son profil des absorptions piquées qui se convertissent à des vitesses voisines dans le temps. La figure 17 présente une comparaison pour les quatre matrices d'un spectre au 2000ème et au 50ème, dans le mode de vibration ν_2 à 4,2 K. Les spectres relatifs aux concentrations $[\text{H}_2\text{O}/\text{GR}]=1/2000$ sont tronqués en intensité afin de mieux visualiser les spectres relatifs à $[\text{H}_2\text{O}/\text{GR}]=1/50$, où les raies sont plus larges. Si l'on regarde plus en détail les spectres, on remarque que le trimère et le proton donneur du dimère de l'eau au 50ème encadrent complètement la raie associée à la transition $1_{01} \rightarrow 1_{10}$. En matrice de néon, cette dernière n'est d'ailleurs plus visible tant les absorptions des multimères de l'eau sont importantes. L'intensité des multimères de l'eau par rapport à l'intensité du monomère de l'eau diminue lorsque l'on passe du néon au xénon. En supposant que les forces de raies relatives à ces multimères changent peu d'une matrice à l'autre, alors leur nombre doit diminuer du néon au xénon. Cette figure met encore en évidence la difficulté que nous avons rencontrée lors de l'étude de la variation de l'intensité intégrée des raies rovibrationnelles au cours du temps à des concentrations élevées, pour le choix des bornes d'intégration, dans le calcul des intensités intégrées.

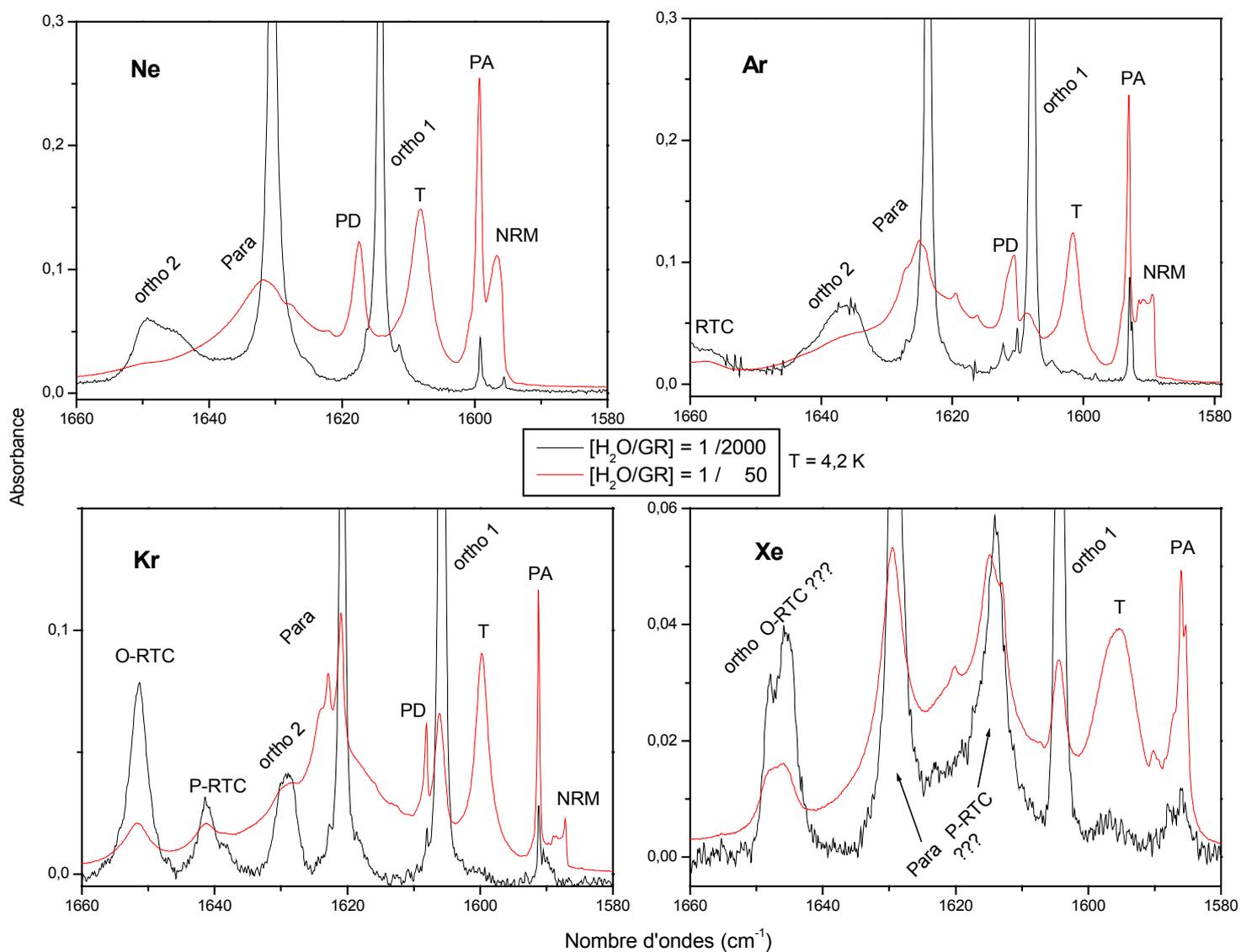


Figure 17. Comparaison pour les quatre matrices d'un spectre de l'eau au 2000ème et au 50ème, dans le mode de vibration ν_2 à 4,2 K. Absorption normalisée à 100 Torr déposés au 1000ème. PA=Proton Accepteur du dimère de l'eau. PD=Proton Donneur du dimère de l'eau. T=trimère d'eau. RTC=rotation translation coupling. NRM=Non Rotating Molecule. Les transitions des raies ortho 1, ortho 2 et para sont associées respectivement aux transitions $1_{01} \rightarrow 1_{10}$, $1_{01} \rightarrow 2_{12}$ et $0_{00} \rightarrow 1_{11}$.

II. Analyse spectrale

II.1. Détermination du déplacement vibrationnel induit par la matrice

D'après le modèle de Manz [133], la molécule d'eau isolée en matrice peut être traitée comme un rotateur asymétrique avec des constantes rotationnelles effectives. Ainsi la fréquence d'une transition rovibrationnelle est donnée par :

$$\nu(J, K_a, K_c \rightarrow J', K_a', K_c') = \nu_0 + E(J', K_a', K_c') - E(J, K_a, K_c)$$

où ν_0 correspond à la fréquence de vibration pure, déterminée précédemment pour l'argon [56] (table 2), $E(J', K_a', K_c')$ est l'énergie du niveau de rotation de l'état excité et $E(J, K_a, K_c)$ celui du niveau d'où part la transition.

a) Région de ν_2 en matrice d'argon

Ayers et Pullin [130, 131, 134-136] ont déterminé en 1974 le "band origin" du mode de pliage ν_2 de l'eau en matrice d'argon en calculant la moyenne des déplacements des fréquences des raies de l'eau par rapport à celles observées en phase gazeuse.

En utilisant les six raies du monomère détectées sans ambiguïté, nous trouvons un centre de bande moyen de $1588,4 \pm 1,2 \text{ cm}^{-1}$, proche de la valeur donnée par ces derniers auteurs. La fréquence de "vibration pure" est à $1594,75 \text{ cm}^{-1}$ en phase gazeuse [137], donc le déplacement moyen de la vibration ν_2 dans l'argon est d'environ $\nu_{\text{matrice}} - \nu_{\text{gaz}} \sim -6,3 \text{ cm}^{-1}$. Cette méthode est relativement imprécise et n'a de sens que dans la mise en évidence de l'effet de déplacement en fréquence vibrationnel moyenné sur la rotation (en consultant la table 1, on remarque que le décalage varie avec les raies). En effet, si l'on n'avait pris que les fréquences des cinq raies les plus intenses, nous aurions trouvé un déplacement de $-8,2 \text{ cm}^{-1}$, alors que si nous avons pris les 8 fréquences (dont deux ne sont pas certaines), nous trouverions $-3,5 \text{ cm}^{-1}$.

Il existe une autre méthode permettant d'obtenir de façon approchée la fréquence de vibration pure. Connaissant à la fois les fréquences des transitions *para* $0_{00} \rightarrow 1_{11}$, $1_{11} \rightarrow 0_{00}$ observées en matrice et l'écart entre les niveaux rotationnels 0_{00} et 1_{11} dans le niveau vibrationnel fondamental (donné par une étude en infrarouge lointain) on peut obtenir la fréquence de vibration pure, comme schématisé sur la figure 18. Il faut cependant connaître la fréquence de rotation pure $\Delta\nu_a$. Dans le cas de l'argon, sachant que $\Delta\nu_a = 32,42 \text{ cm}^{-1}$ [138], on trouve $\nu_2 = 1589 \pm 0,05 \text{ cm}^{-1}$. Le raisonnement est applicable pour les transitions *ortho* $1_{01} \rightarrow 1_{10}$

et $1_{10} \rightarrow 1_{01}$, sachant par ailleurs que $\Delta v_a = 16,1 \text{ cm}^{-1}$ [121] dans ce cas (la référence [124] donne une valeur légèrement différente qui est égale à $15,2 \text{ cm}^{-1}$). La fréquence de vibration pure trouvée est proche de celle déterminée par l'utilisation des fréquences des transitions *para* : $1589,3 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$. Ces deux fréquences sont identiques, aux barres d'erreurs près, à la valeur de la fréquence de vibration pure déterminée en faisant la moyenne de toutes les fréquences rovibrationnelles.

Cette méthode permet également d'évaluer la variation des écarts rotationnels entre les deux premiers niveaux *ortho* $\Delta v_o = E_{1_{10}} - E_{1_{01}}$ et les deux premiers niveaux *para* $\Delta v_p = E_{1_{11}} - E_{0_{00}}$ de la molécule d'eau dans l'état vibrationnel fondamental et dans l'état vibrationnel $V_2=1$ (Δv_b sur la figure 18). On trouve $\Delta v_o [0,1,0] - \Delta v_o [0,0,0] \approx 2,4 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta v_p [0,1,0] - \Delta v_p [0,0,0] \approx 2,3 \text{ cm}^{-1}$, ces valeurs sont diminuées d'un tiers par rapport aux valeurs attendues en phase gazeuse (qui sont respectivement de $3,4$ et $3,1 \text{ cm}^{-1}$, d'après la base de données HITRAN [105]).

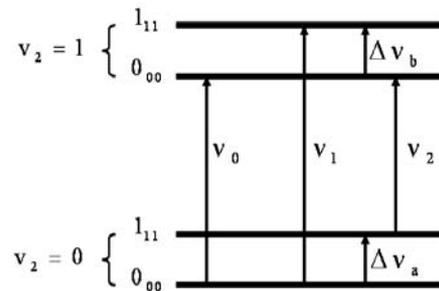


Figure 18. Schéma des niveaux d'énergie dans le mode de vibration v_2 .

b) Généralisation aux modes v_1 , v_2 et v_3 pour les quatre matrices.

La table 2 résume les résultats obtenus par les deux méthodes, pour les régions de v_1 , v_2 et v_3 en matrice d'argon et de krypton. Aucune donnée dans l'infrarouge lointain n'est disponible à notre connaissance en matrice de néon, par conséquent la vibration pure n'est pas calculable dans cette matrice. Les déplacements moyens dans les matrices de néon et de xénon sont donnés en table 3.

Notons que les règles de sélection différentes du mode de vibration v_3 impliquent que Δv_a soit donné par l'énergie du premier niveau *ortho*. Or celle-ci peut être évaluée par le

rapport des populations à l'équilibre, mais de façon assez imprécise. La détermination de la fréquence de vibration pure du mode ν_3 n'est donc pas précise, et n'est pas reportée dans la table 2.

Dans le krypton, nous nous servons de la détermination de la fréquence de vibration pure par l'utilisation de l'écart entre les niveaux 1_{11} et 0_{00} ($E_{1_{11}} = 31,2 \text{ cm}^{-1}$ [124]) pour évaluer approximativement $E_{1_{10}} - E_{1_{01}}$. Nous trouvons $E_{1_{10}} - E_{1_{01}} \approx 15,4 \text{ cm}^{-1}$, qui est une valeur très proche de la valeur déterminée par Knözinger [124]. Cette valeur permet de déterminer la fréquence de vibration pure du mode ν_1 dans le krypton, qui est identique, aux barres d'erreur près, à la fréquence de vibration pure déterminée en faisant la moyenne des fréquences rovibrationnelles.

	Gaz	Argon			Krypton		
		Moyenne	Vibration pure		Moyenne	Vibration pure	
			<i>ortho</i>	<i>para</i>		<i>ortho</i>	<i>para</i>
ν_1	3657,053	3638,5 \pm 4,8	3638,5 \pm 0,1	3638,5 \pm 0,05	3626,7 \pm 4,3	3627,6	-
ν_2	1594,747	1588,4 \pm 1,2	1589,3 \pm 0,1	1589 \pm 0,05	1586,4 \pm 1,4	-	1586,6 \pm 0,05
ν_3	3755,930	3733,2 \pm 2,4	-	-	3723,6 \pm 3	-	-

Table 2. Fréquences de vibration pure (en cm^{-1}) calculées dans l'argon et le krypton par la moyenne des fréquences rovibrationnelles des modes correspondants, comparées à la fréquence de vibration pure calculée en utilisant les fréquences des transitions de rotation pure.

	Ne	Xe
ν_2	1594,4	1589,1

Table 3. Fréquences de vibration pure (en cm^{-1}) dans le mode de vibration ν_2 , calculées dans le néon et le xénon par la moyenne des fréquences rovibrationnelles correspondantes.

Nous n'avons pas pu calculer les fréquences de vibration pure des modes ν_1 et ν_3 en matrice de néon et de xénon, étant donné que nous n'avons pas mesuré les fréquences d'un nombre suffisant de raies liées à des transitions rovibrationnelles. On notera tout de même que pour le mode ν_2 , les fréquences sont de plus en plus décalées vers les basses fréquences lorsque l'on passe du néon au krypton. Par contre, les fréquences dans le xénon sont en moyenne autant décalées que dans l'argon.

II.2. Force de raie et gêne à la rotation dans les différentes matrices

a) Intensité intégrée d'une raie

Pour une transition d'un état rovibrationnel initial (ν'', R'') vers un état final (ν', R'), on définit l'intensité de la raie correspondante par :

$$I_{\nu'', R'' \rightarrow \nu' R'} = \int A_{\nu'', R'' \rightarrow \nu' R'}(\sigma) d\sigma$$

où $A_{\nu'', R'' \rightarrow \nu' R'}(\sigma)$ est l'absorbance au nombre d'ondes σ . Ce qui s'écrit :

$$I_{\nu'', R'' \rightarrow \nu' R'} = \frac{x}{\text{Ln}(10)} \int \alpha_{\nu'', R'' \rightarrow \nu' R'}(\sigma) d\sigma$$

où $\alpha_{\nu'', R'' \rightarrow \nu' R'}(\sigma)$ est le coefficient d'absorption à la fréquence σ et x l'épaisseur du dépôt.

Finalement, l'intensité de la raie s'écrit :

$$I_{\nu'', R'' \rightarrow \nu' R'} = \frac{Nx}{\text{Ln}(10)} S_{\nu'', R'' \rightarrow \nu' R'} \eta$$

où N est le nombre de molécules par unité de volume, $S_{\nu'', R'' \rightarrow \nu' R'}$, exprimé en $\text{cm}^{-1}/(\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-2})$, est l'intensité de la raie en phase gazeuse et η est un facteur de correction prenant en compte l'influence du champ local [139, 140] et donné en fonction de l'indice du milieu n :

$$\eta = \frac{1}{n} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2$$

Etant donné le domaine de longueur d'onde étudié, $S_{\nu'',R''\rightarrow\nu',R'}$ peut s'écrire :

$$S_{\nu'',R''\rightarrow\nu',R'} \approx \frac{8\pi^3}{3hc} \nu_{\nu'',R''\rightarrow\nu',R'} R_{\nu'',R''\rightarrow\nu',R'} n_{\nu'',R''} \times 10^{-36}$$

où $R_{\nu'',R''\rightarrow\nu',R'}$ est le carré du moment de transition (exprimé en debye²) et $n_{\nu'',R''}$ la fraction de population de l'état initial.

Finalement, l'intensité de la raie s'écrit comme le produit d'une force de raie $F_{\nu'',R''\rightarrow\nu',R'}$, indépendante de la température et du facteur de population :

$$I_{\nu'',R''\rightarrow\nu',R'} = F_{\nu'',R''\rightarrow\nu',R'} n_{\nu'',R''}$$

$$\text{avec } F_{\nu'',R''\rightarrow\nu',R'} = \frac{8\pi^3}{3hc} \nu_{\nu'',R''\rightarrow\nu',R'} \left(R_{\nu'',R''\rightarrow\nu',R'} \times 10^{-36} \right) \frac{N_x}{\text{Ln}(10)} \eta$$

b) Forces de raies en matrice

A 4,2 K, uniquement les deux niveaux d'énergie les plus bas de la molécule d'eau sont peuplés. Ainsi, on peut écrire :

$$n_{0_{00}} + n_{1_{01}} = 1$$

D'après l'équation donnant la relation de proportionnalité entre intensité intégrée et terme de population, on peut réécrire l'équation ci dessus:

$$\frac{I_{1_{01}\rightarrow 1_{10}}}{F_{1_{01}\rightarrow 1_{10}}} + \frac{I_{0_{00}\rightarrow 1_{11}}}{F_{0_{00}\rightarrow 1_{11}}} = 1$$

et finalement :

$$I_{1_{01}\rightarrow 1_{10}} = - \frac{F_{1_{01}\rightarrow 1_{10}}}{F_{0_{00}\rightarrow 1_{11}}} \times I_{0_{00}\rightarrow 1_{11}} + F_{1_{01}\rightarrow 1_{10}}$$

Si on trace sur une figure $I_{1_{01} \rightarrow 1_{10}}$ en fonction de $I_{0_{00} \rightarrow 1_{11}}$ au cours de la conversion, on obtient une droite. La pente de cette droite, représentée sur la figure 19, donne la valeur du rapport des forces de raie entre les transitions $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ et $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ à 4,2 K. Les valeurs trouvées expérimentalement à différentes concentrations peuvent varier légèrement d'une expérience à une autre et dépendent des lignes de base choisies. Le rapport entre les forces de ces raies est cependant assez proche dans l'argon et le néon ($0,50 \pm 0,05$) de la valeur en phase gazeuse ($0,49$). Pour le krypton, cette valeur est légèrement modifiée ($0,65 \pm 0,06$). Pour le xénon, ce rapport semble être compris entre 0,55 et 0,65. Tout comme pour l'argon, aucune variation de ce rapport avec la concentration en eau n'a été mise en évidence. On peut donc conclure que, dans le cas du mode ν_2 de l'eau, la matrice change peu les forces des transitions rovibrationnelles, même si le rapport des forces semble légèrement plus élevé dans le krypton et le xénon.

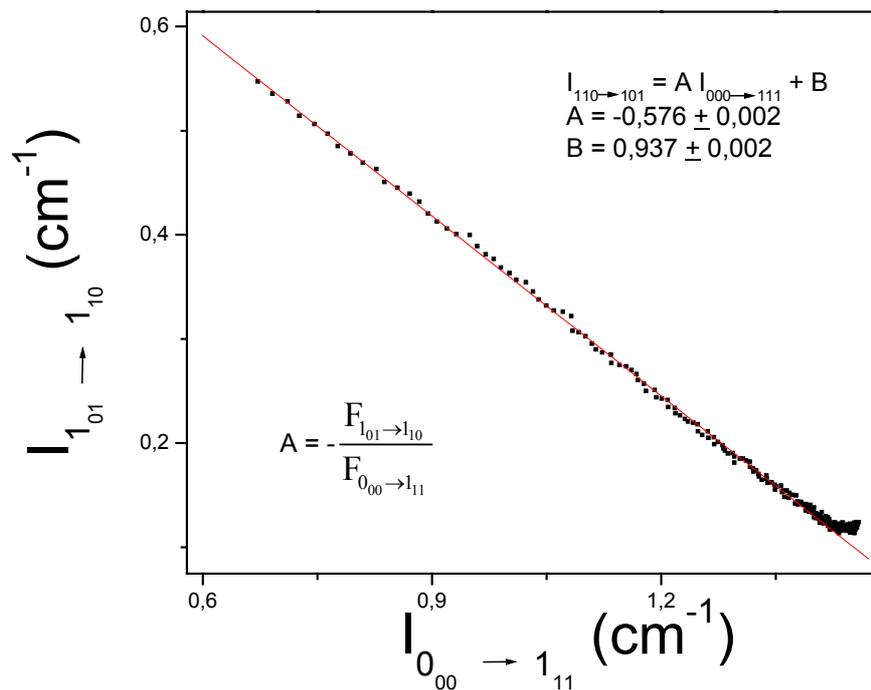


Figure 19. Variation de l'intensité de la raie associée à la transition $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ du mode ν_2 en fonction de l'intensité de la raie associée à la transition $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans la conversion. La pente A de cette droite donne directement le rapport des forces de raies correspondantes.

c) Mise en évidence et estimation de la gêne à la rotation

Les énergies des premiers états rotationnels de la molécule d'eau dans l'état vibrationnel fondamental en phase gazeuse sont calculées par une combinaison linéaire des trois constantes rotationnelles A_0 , B_0 et C_0 (voir chapitre III). Ainsi la mesure directe des énergies de rotation de l'eau permet d'accéder aux valeurs de A_0 et C_0 . Perchard [121], à partir de spectres obtenus dans l'infrarouge lointain, a déduit la valeur de la troisième constante en supposant que la quantité $\Delta = I_C - I_A - I_B$ (où I est le moment d'inertie), appelée défaut d'inertie [141], a une valeur proche en matrice et en phase gazeuse. Ainsi il obtient une valeur de B_0 égale à $12,71 \text{ cm}^{-1}$.

Dans l'argon, Michaut et col. [56] ont déterminé de façon expérimentale cette constante B_0 , à partir de la conversion de spin nucléaire de la molécule d'eau en matrice. En effet, quand l'équilibre thermodynamique est atteint, le terme de population est donné par :

$$n_{v'',R''} = \frac{1}{Q(T)} g_{l'',R''} \exp\left(-1,44 \times \frac{E_{v'',R''}}{T}\right)$$

avec T exprimée en K, $E_{v'',R''}$ l'énergie du niveau en cm^{-1} , $Q(T)$ est la fonction de partition totale et $g_{l'',R''} = (2I+1)(2J+1)$.

Le rapport d'intensité mesuré en fin de conversion à une température donnée, permet alors, si l'on connaît le rapport des forces de raies, de remonter à la différence d'énergie entre les deux niveaux concernés :

$$\frac{I_{i \rightarrow f}}{I_{i' \rightarrow f'}} = \frac{F_{i \rightarrow f} \times n_i}{F_{i' \rightarrow f'} \times n_{i'}} = \frac{g_i F_{i \rightarrow f}}{g_{i'} F_{i' \rightarrow f'}} \exp\left(-1,44 \times \frac{E_i - E_{i'}}{T}\right)$$

Cette détermination est cependant très imprécise. Une erreur de 0,1 K à 20 K procurerait une incertitude de $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Elle dépend également des rapports de surface qui peuvent varier légèrement en fonction du choix de la ligne de base (environ 5 à 10% d'écart), des bornes d'intégration, et en fonction des recouvrements entre raies. Mais ce qui limite le plus notre précision sur la détermination de l'écart en énergie entre les niveaux 1_{01} et 0_{00} est la connaissance à 10% près du rapport des forces de raies en matrice. Michaut et col. [56] ont trouvé, en utilisant les transitions $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ et $1_{01} \rightarrow 1_{11}$: $E(1_{01}) = 22,6 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$ conduisant à une valeur de B_0 de $13,85 \text{ cm}^{-1}$. A partir des mesures sur cinq échantillons d'argon dilués à

20 K et sur 3 échantillons dilués à 12, 14 et 26 K, nous avons obtenu un résultat légèrement inférieur : $E(1_{01})=19,8\pm 1,5 \text{ cm}^{-1}$. Compte tenu de la dispersion des résultats, on peut considérer que la valeur de $E(1_{01})$ dans l'argon est raisonnablement comprise entre 20 et 22 cm^{-1} . Nous n'avons pu obtenir plus de précision dans le krypton. Pour le xénon, la part d'élargissement inhomogène et le recouvrement des raies sont tellement importants, qu'il nous a été impossible de proposer une valeur de cette énergie de rotation.

Afin d'estimer la gêne à la rotation, nous avons fixé les valeurs de A_0 et B_0 obtenues par Perchard [121] et avons déterminé C_0 à partir de la valeur de $E(1_{01})=21 \text{ cm}^{-1}$. En utilisant les fréquences des raies relatives aux transitions joignant des états $J=1$, et les valeurs de A_0 et B_0 , nous pouvons déterminer de façon approximative les constantes rotationnelles dans les trois niveaux de vibration $v_1=1$, $v_2=1$ et $v_3=1$. Les valeurs sont données dans la table 4. Cette table est à comparer à la table donnant les valeurs trouvées par Michaut et col. [56] et Perchard [121] avec des valeurs de $E(1_{01})$ légèrement différentes. Ces auteurs constataient que toutes les constantes étaient diminuées de 1 à 4 cm^{-1} en moyenne sauf pour la constante B_3 qui était augmentée, ce qui est, physiquement, difficilement explicable. Le fait d'utiliser une énergie du niveau de rotation 1_{01} légèrement plus faible ne change pas qualitativement les résultats. Quantitativement, cela représente une diminution supplémentaire des constantes B_1 et B_2 , A_3 et C_3 . Afin de mesurer la gêne à la rotation, nous donnons dans la table 5 les valeurs des paramètres d'asymétrie κ_v (pour les matrices d'argon et de krypton) qui sont définis par:

$$\kappa_v = \frac{2B_v - A_v - C_v}{A_v - C_v}$$

(avec $-1 \leq \kappa_v \leq +1$, où $\kappa_v = -1$ et $\kappa_v = +1$ sont les cas limites représentant respectivement le rotateur symétrique allongé et aplati). A notre connaissance, aucune mesure des fréquences de rotation pure de l'eau dans le néon n'a été effectuée. Par conséquent, nous ne pouvons calculer les κ_v correspondant. Les valeurs des énergies de rotation que nous avons considérées pour le xénon sont celles mesurées dans la référence [124].

Les valeurs trouvées sont proches de celles obtenues en phase gazeuse pour les modes vibrationnels fondamentaux v_1 et v_2 , preuve que la rotation n'est que légèrement gênée. Elles traduisent le fait que la molécule d'eau est un rotateur fortement asymétrique. Cependant la différence avec la phase gazeuse est plus importante pour le krypton que pour l'argon (et encore plus pour le xénon). Par contre, comme signalé par Perchard [121] et Michaut et col.

[56], le mode d'élongation antisymétrique dans l'argon présente un facteur d'asymétrie aussi élevé mais de signe opposé, ce qui n'est actuellement pas expliqué. Nous avons mis en évidence l'existence du même phénomène dans le krypton.

Constantes	[V ₁ ,V ₂ ,V ₃]=(0,0,0)		[V ₁ ,V ₂ ,V ₃]=(1,0,0)		[V ₁ ,V ₂ ,V ₃]=(0,1,0)		[V ₁ ,V ₂ ,V ₃]=(0,0,1)	
	Gaz	Ar	Gaz	Ar	Gaz	Ar	Gaz	Ar
A	27,880	24,3	27,164	23,1	31,129	26,6	26,630	21,8
B	14,519	11,9	14,307	12,8	14,690	13,2	14,414	16,5
C	9,281	8,15	9,105	8,2	9,134	8,1	9,128	6,5

Table 4. Comparaison entre les constantes rotationnelles de l'eau déterminées en phase gazeuse et en matrice d'argon, en prenant $E(1_{01})=21\text{ cm}^{-1}$.

	Gaz	Argon	Krypton	Xénon
κ_0	-0,437	-0,42	-0,32	+0,13 (-0,14)
κ_1	-0,424	-0,39	-0,42	-
κ_2	-0,495	-0,45	-0,38	-
κ_3	-0,396	+0,30	+0,41	-

Table 5. Facteur d'asymétrie pour les trois modes de vibration fondamentaux de la molécule d'eau dans les matrices d'Ar, Kr et Xe. Les valeurs ont été calculées de façon arbitraire pour $E(1_{01})=21\text{ cm}^{-1}$, sauf pour le xénon où figure également, à titre indicatif, la valeur de ce facteur pour $E(1_{01})=19\text{ cm}^{-1}$ entre parenthèse.

Michaut et col. [56] se sont interrogés sur la capacité du modèle de Manz [133] à reproduire les fréquences des transitions impliquant des niveaux $J=2$. Nous rejoignons leurs conclusions à ce sujet, malgré notre proposition d'attribution différente de la transition $1_{11} \rightarrow 2_{20}$ dans le mode de pliage (voir plus haut dans le texte). Il apparaît clairement que le modèle de Manz [133], consistant à représenter la gêne à la rotation de la molécule avec l'aide de constantes rotationnelles effectives, est mis en défaut lorsque les transitions ro-

vibrationnelles impliquent des niveaux $J=2$. Le développement d'un modèle plus complet, analysant de façon plus précise la gêne à la rotation d'une part et permettant de prédire les fréquences des transitions impliquant des niveaux $J=2$ est nécessaire.

II.3. Largeurs de raies de H_2O en matrices de gaz rare dans un échantillon dilué

a) Effet de température

En matrice d'argon, pour un échantillon dilué au 2000ème et déposé à 20 K, la largeur de la raie *ortho* relative à la transition $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ dans le mode ν_2 de vibration est de $1,11 \text{ cm}^{-1}$. En diminuant la température à 4,2 K, cette largeur vaut $0,7 \text{ cm}^{-1}$. Après un recuit à 30 K, cette raie s'affine puisque sa largeur n'est plus que de $0,46 \text{ cm}^{-1}$ à 4,2 K. Ainsi la contribution inhomogène représente une part non négligeable de la largeur de la raie à 4,2 K. Par contre, nous n'avons pas constaté d'affinement de la raie associée à la transition *para* $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ lors d'un recuit à 30 K. L'effet de température sur la largeur de ces deux raies est représenté dans la table 6 où sont présentées aussi les largeurs de raie dans le krypton. Elles s'élargissent de façon similaire lorsque la température augmente.

T (K)	Argon		Krypton	
	$(\nu_2) 1_{01} \rightarrow 1_{10}$	$(\nu_2) 0_{00} \rightarrow 1_{11}$	$(\nu_2) 1_{01} \rightarrow 1_{10}$	$(\nu_2) 0_{00} \rightarrow 1_{11}$
4,2	0,46	0,75	0,78	0,63
8	0,67	0,80	1,03	0,68
12	0,70	0,89	1,07	0,81
14	0,7	0,95	-	-
16	0,84	1,17	1,12	1,06
18	0,90	1,32	-	-
20	1,11	1,48	1,36	1,47
25	1,67	2,2	1,65	2,14
30	2,00	2,85	1,87	2,45
35	-	-	2,10	3,08

Table 6. Evolution des largeurs de raie (en cm^{-1}), associées aux deux principales transitions du mode de vibration ν_2 , en fonction de la température. Les largeurs figurant à 4,2 K sont celles obtenues après un recuit à 30 K pour l'eau dans l'argon et à 40 K pour le krypton.

Les largeurs à 4,2 K dans le néon sont de 0,88 cm⁻¹ pour la raie *ortho* principale et 1,59 cm⁻¹ pour la raie *para*, au 1000ème. Il est très possible que la largeur inhomogène y soit très marquée étant donné que la température de dépôt est de 4,2 K. On retrouve dans cette matrice et dans les matrices d'argon et de krypton le fait que la raie *para* est plus large que la raie *ortho*.

Dans le xénon au 1000ème déposé à 35 K et refroidi ensuite à 4,2 K, les largeurs sont de 1,56 et 2,4 cm⁻¹ respectivement pour la raie *ortho* et la raie *para*. L'élargissement est en grande partie inhomogène puisqu'après un recuit à 50 K, ces deux raies s'affinent respectivement à 0,98 et 2,34 cm⁻¹. L'effet est encore plus marqué si le recuit est effectué à 60 K. Après recuit à cette température, les deux largeurs se réduisent à 0,69 et 2,22 cm⁻¹.

b) Conséquences sur le taux de relaxation collisionnelle

Dans le développement du modèle de conversion de spin nucléaire (chapitre VII), nous utilisons un paramètre qui est le taux de relaxation collisionnelle. A partir de nos données, nous ne pouvons pas déterminer directement ce taux de relaxation collisionnelle entre deux états de rotation pure de la molécule d'eau. Par contre, nous pouvons obtenir l'estimation de la valeur maximale qu'il peut prendre à partir de la largeur de raie observée expérimentalement, en utilisant la relation usuelle :

$$\Gamma_{i \rightarrow j} \approx \frac{1}{2}(\Gamma_i + \Gamma_j)$$

où i et j sont l'états initial et final d'une transition.

On obtient ainsi la relation :

$$\Gamma_{[0,0,0](0_{00}) \rightarrow [000](1_{01})} \approx \Gamma_{[0,0,0](0_{00}) \rightarrow [010](1_{01})} + \Gamma_{[0,0,0](1_{01}) \rightarrow [010](1_{10})} - \frac{1}{2}(\Gamma_{[0,1,0](1_{11})} + \Gamma_{[0,1,0](1_{10})})$$

Or si la largeur de la raie est homogène, on a :

$$\text{FWHM}([0,0,0](0_{00}) \rightarrow [010](1_{01})) = \frac{\Gamma_{[0,0,0](0_{00}) \rightarrow [010](1_{01})}}{2\pi}$$

$$\text{FWHM}([0,0,0](1_{01}) \rightarrow [010](1_{10})) = \frac{\Gamma_{[0,0,0](1_{01}) \rightarrow [010](1_{10})}}{2\pi}$$

En matrice, les largeurs observées ne sont pas complètement homogènes. A partir d'une mesure dans l'argon, après un recuit à 30 K, on obtient une valeur maximale de ce taux. Typiquement, on mesure :

$$\frac{\Gamma_{[0,0,0](0_{00}) \rightarrow [000](1_{01})}}{2\pi} \leq 1,21 \text{ cm}^{-1}$$

Dans le krypton, ces considérations conduisent à une valeur maximale du même ordre de grandeur (1,41 cm⁻¹).

Chapitre VI

Etude expérimentale de la conversion de spin nucléaire de H₂O isolée en matrice de gaz rare.

La conversion de spin nucléaire de la molécule d'eau en matrice n'est détectable que grâce à l'opportunité que nous avons de piéger un déséquilibre entre les isomères de spin. Nous détaillons, dans une première partie, comment cet enrichissement est obtenu expérimentalement. Nous détaillons également comment les temps de conversion sont mesurés ainsi que les différentes sources d'erreurs possibles.

Nous présentons dans une deuxième partie les résultats de l'étude en concentration qui a été réalisée dans les quatre matrices de gaz rares. Il a été notamment montré, pour toutes ces matrices, l'existence de deux domaines de conversion au comportement différent en fonction de la concentration en eau. L'accélération de la conversion avec l'augmentation de la concentration en eau met ainsi clairement en évidence la présence d'interactions d'origine *intermoléculaire*.

Nous montrons, dans le troisième paragraphe, que les effets d'environnement (effet du support, de la source IR, de la qualité du cristal, et de la présence éventuelle d'impuretés atmosphériques dans l'échantillon) ne sont pas à l'origine du mécanisme de conversion indépendant de la concentration en eau. Cette conversion est sans doute due à un couplage magnétique d'origine *intramoléculaire* accéléré par l'environnement cristallin.

Enfin, les effets de températures sont étudiés pour les deux domaines de conversion dans les matrices d'argon, krypton et xénon. Une rapide accélération est observée pour les deux domaines de conversion entre 4,2 et 30 K.

I. Mise en évidence de la CSN de l'eau en matrice d'argon à 4,2K

La mise en évidence du phénomène de conversion de spin nucléaire de molécules d'eau isolées en matrice d'argon à 4,2 K ne peut se faire qu'à partir d'un déséquilibre thermodynamique entre isomères de spin, afin d'observer le retour à l'équilibre.

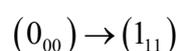
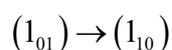
I.1. Création du déséquilibre thermodynamique entre isomères de spin

Le niveau de plus basse énergie de la molécule d'eau est un niveau *para* (figure 2 du chapitre V). Du fait de l'existence d'un mécanisme de conversion, cet isomère de spin est privilégié vis-à-vis de l'isomère *ortho* aux basses températures. L'enrichissement en espèce *ortho* est provoqué par la création d'un déséquilibre thermodynamique de l'eau piégée dans l'échantillon solide, par abaissement brutal de la température.

L'étude de la conversion à 4,2 K nécessite donc de refroidir de façon rapide la matrice, en partant d'une température assez élevée pour que la dynamique de conversion soit suffisante. Dans la pratique, cette température a été choisie à 20 K. Il s'agit d'un bon compromis entre une température plus haute, qui favoriserait la création excessive de multimères de l'eau par diffusion des molécules dans la matrice (et qui fausserait la concentration en monomère) et une température plus basse qui engendrerait une dynamique de conversion trop faible (à 20 K le rapport *ortho/para* à l'équilibre thermodynamique est proche de 2 alors qu'il est ~ 4 fois moindre à 10 K).

I.2. Principe de la mesure du temps de conversion

La détermination du temps nécessaire pour le retour à l'équilibre thermodynamique est obtenu par la mesure de la variation des populations rotationnelles *ortho* et *para* en fonction du temps. La détermination à intervalles de temps réguliers des intensités intégrées de raies de vibration-rotation de la molécule d'eau, proportionnelles aux populations rotationnelles, peut être faite dans différentes régions spectrales notamment pour les modes de vibration de ν_2 (mode de pliage) et ν_3 (mode d'élongation antisymétrique). Pour une expérience typique de conversion de l'eau dans l'argon à 4,2 K, la caractérisation d'une cinétique nécessite entre 300 et 400 spectres avec un échantillonnage de 15 minutes entre chaque spectre (40 scans par spectre avec une résolution de $0,15 \text{ cm}^{-1}$). La figure 1 montre l'évolution dans le temps des principales raies *ortho* et *para* du mode de vibration ν_2 associées aux transitions :



A l'instant d'enregistrement du premier spectre (soit une dizaine de minutes après la création du déséquilibre thermodynamique, correspondant au délai nécessaire pour que l'échantillon se stabilise à la température de 4,2 K après le refroidissement depuis 20 K), les deux raies ont une intensité similaire (le rapport des surfaces de raies *para*/*ortho* est plus précisément de $0,85 \pm 0,07$). L'intensité de la raie *ortho* décroît au cours du temps jusqu'à complètement disparaître en fin de conversion à 4,2 K, alors que l'intensité de la raie *para* croît pour atteindre une valeur constante. La disparition de la raie *ortho* s'explique par le fait qu'à l'équilibre thermodynamique à 4,2 K, le niveau de départ de la transition correspondante n'est plus suffisamment peuplé.

Le pourcentage de molécules se trouvant dans l'état *ortho* en début de conversion à 4,2 K, en tenant compte du rapport des forces de raies obtenu expérimentalement, est de 60 % ± 11 %, donc proche du rapport de 63 % à 20 K en phase gazeuse.

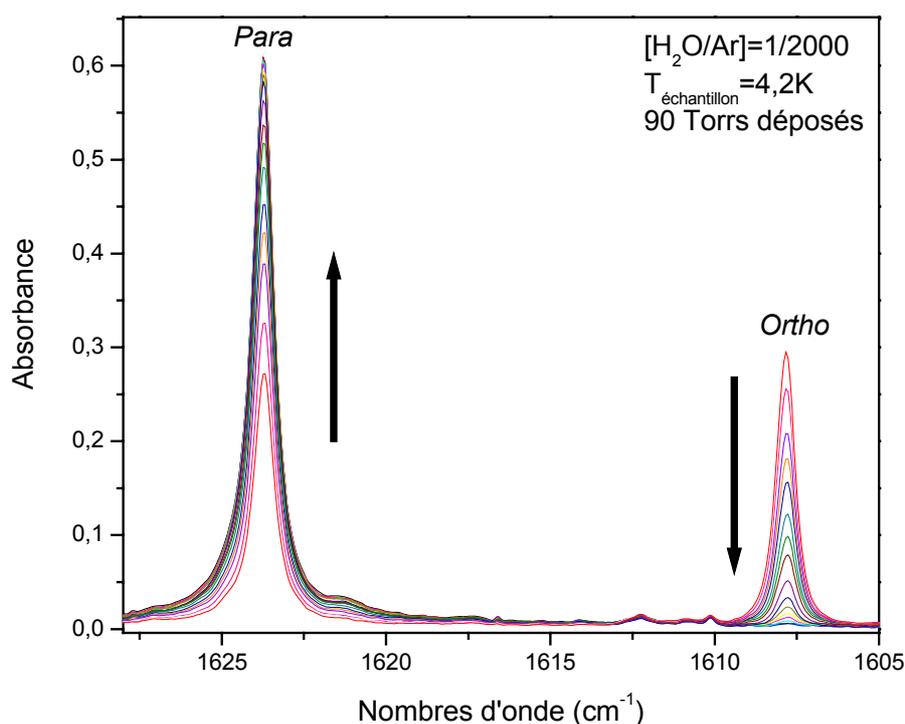


Figure 1. Evolution du spectre d'absorption de l'eau en matrice d'argon entre 1605 et 1630 cm^{-1} (mode de pliage ν_2). Les raies *ortho* et *para* en fonction du temps, associées aux transitions rovibrationnelles $I_{01} \rightarrow I_{10}$ et $0_{00} \rightarrow I_{11}$. La température à partir de laquelle est créé le déséquilibre est de 20 K. La conversion est étudiée à 4,2 K

La dynamique de conversion d'un échantillon dilué ($[H_2O/Ar] < 1/1000$) est purement exponentielle. Nous ajustons sur cette cinétique un profil de variation d'intensité au cours du temps $I(t)$ afin d'en extraire le temps de conversion caractéristique τ_{exp} , défini par :

$$I(t) = I_{\infty} + (I_0 - I_{\infty}) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{exp}}\right)$$

où I_0 et I_{∞} sont respectivement l'intensité de la raie considérée sur le premier spectre de conversion et l'intensité de cette même raie lorsque le retour à l'équilibre thermodynamique est achevé. A titre d'exemple, les figures 2-b, 4 et 5-a représentent une telle cinétique de conversion.

I.3. Sensibilité à la température

Lors de nos premières expériences, le cryostat n'était pas régulé à 4,2 K et fonctionnait en puissance de refroidissement maximale. En intégrant la surface d'une portion de raie au cours du temps, des oscillations très visibles, corrélées aux oscillations présentes dans la courbe de température (figure 2-a), ont été obtenues, mettant en évidence l'extrême sensibilité de nos mesures à la température. La figure 2-b montre l'impact de cette variation cyclique sur le retour à l'équilibre de la raie $0_{00} \rightarrow 1_{11}$. La différence entre les données expérimentales brutes et l'ajustement exponentiel est également représentée. Par la suite, toutes les études de conversion à basse température ont été régulées à 4,2 K, comme indiqué dans le chapitre IV.

Ce résultat montre l'importance du traitement des données. La principale limitation est la précision de la mesure de l'intensité intégrée de la raie. En effet, les raies sont élargies de manière inhomogène. Cette inhomogénéité est très sensible à la température, d'où les fluctuations observées, figure 2-b. S'ajoute à cela le fait que les raies d'absorption voisines se recouvrent. La présence de l'absorption parasite de multimères de l'eau vient également s'ajouter à ces difficultés. Plusieurs tests ont été effectués. La méthode adoptée est l'intégration de la raie entre deux bornes fixées et optimisées pour chaque raie.

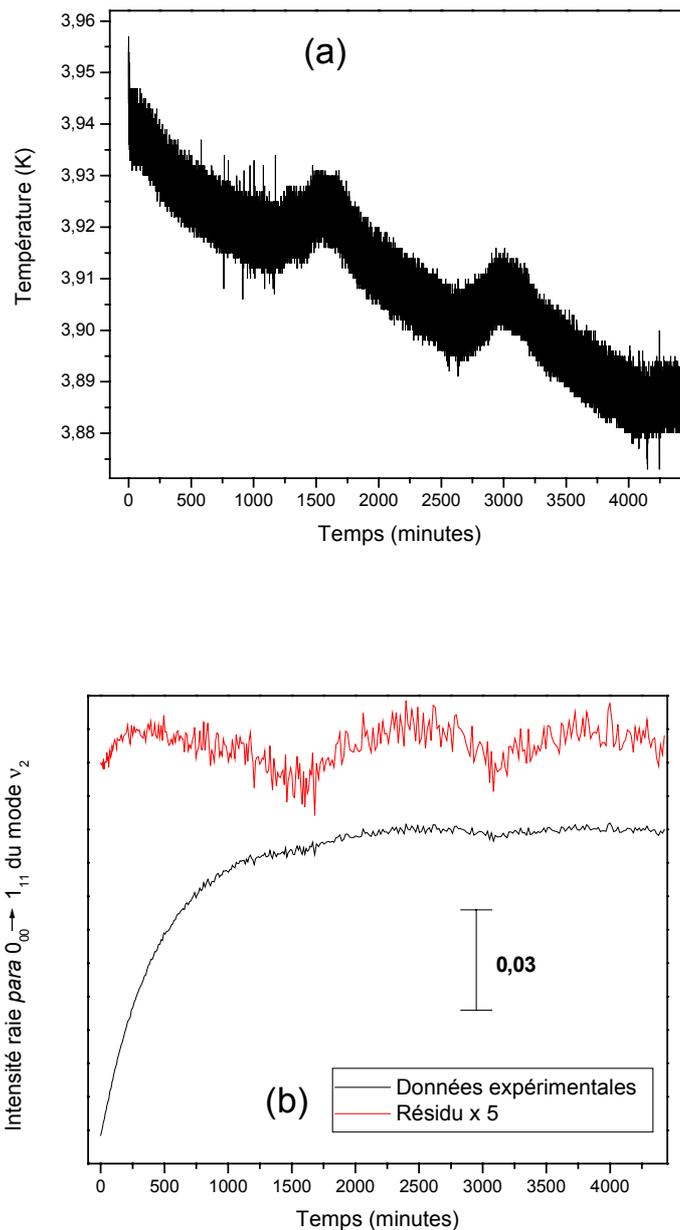


Figure 2. Signal observé sans régulation à 4,2 K. (a) Variation de la température de la diode silicium fixée au porte échantillon, en puissance de refroidissement maximale du compresseur, sans régulation. (b) Variation de l'intensité intégrée de la raie $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ du mode de vibration v_2 de la molécule d'eau, après une trempe depuis 20 K. Le résidu est donné par la différence entre données expérimentales et ajustement par une loi exponentielle. Les oscillations de l'intensité sont dues à la sensibilité de la largeur inhomogène à des faibles fluctuations de température.

I.4. Précision des mesures d'intensités intégrées

Les phénomènes de conversion que nous étudions sont relativement lents. Une expérience peut nécessiter d'étudier un même échantillon solide pendant une semaine entière. Nous avons remarqué la croissance d'une très large bande vers 3355 cm^{-1} sur certains de nos échantillons (figure 3-a). Cette structure est caractéristique d'une glace d'eau poreuse à structure amorphe ([142] et références citées), qui se dépose très lentement par dessus l'échantillon solide. Elle provient sans doute du dégazage de l'eau résiduelle adsorbée sur les parois internes du cryostat.

La figure 3 représente, pour les modes de vibration fondamentaux de ν_1 , ν_2 et ν_3 de la molécule d'eau, la signature spectrale de cette glace après cinq jours, sur une matrice d'argon "pure" (150 Torr déposés) à 4,2K. Précisons que sur la figure 3-a la raie située à $1623,7\text{ cm}^{-1}$ dans le spectre de l'échantillon d'argon "pur" est la raie de rotation *para* du monomère de l'eau. Sa présence est due aux conditions expérimentales et son intensité peut varier en fonction des expériences antérieures. La surface de cette raie est ~ 50 fois plus faible que la surface de la raie correspondant à un échantillon de $[\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}]=1/5000$ pour une même quantité d'argon déposé.

Comparons le spectre de cette glace au premier spectre de conversion d'un échantillon $[\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}] = 1/5000$ à la même température. Sur la figure 3-a on constate que la fréquence de cette bande de glace se situe à proximité des raies attribuées aux transitions $1_{01}\rightarrow 2_{02}$, $0_{00}\rightarrow 1_{11}$ et du RTC de mode de vibration ν_2 de l'eau. La raie *ortho* $1_{01}\rightarrow 1_{10}$ est plus isolée. La figure 3-b montre l'existence d'une très large bande à 3355 cm^{-1} , associée aux modes d'élongation symétrique et antisymétrique OH des molécules d'eau associées. La figure 3-c est centrée sur la région de ν_1 et ν_3 de l'eau. Une autre bande, associée aux OH libres de surface de la glace d'eau ([142] et références citées), est présente à 3695 cm^{-1} . On remarque qu'elle possède un faible recouvrement avec la partie basse fréquence de la transition associée à la raie $1_{01}\rightarrow 0_{00}$. Par contre, les deux autres raies du monomère de la ν_3 sont complètement isolées de cette raie.

L'effet de la croissance d'une telle structure sur la dynamique de conversion est extrêmement important pour l'étude des raies associées aux transitions $1_{01}\rightarrow 2_{02}$, $0_{00}\rightarrow 1_{11}$ du mode de vibration ν_2 de l'eau qui se situent dans la même région spectrale. La figure 4 montre l'évolution au cours du temps de l'intensité de la raie *ortho* associée à la transition $1_{01}\rightarrow 2_{02}$. En l'absence de glace, le signal devrait tendre vers zéro lorsque le retour à l'équilibre thermodynamique est atteint, or ce n'est pas le cas puisque la surface augmente à nouveau, et ceci de façon linéaire. Cet effet parasite peut être partiellement corrigé en utilisant une loi d'ajustement comportant une partie variant linéairement avec le temps.

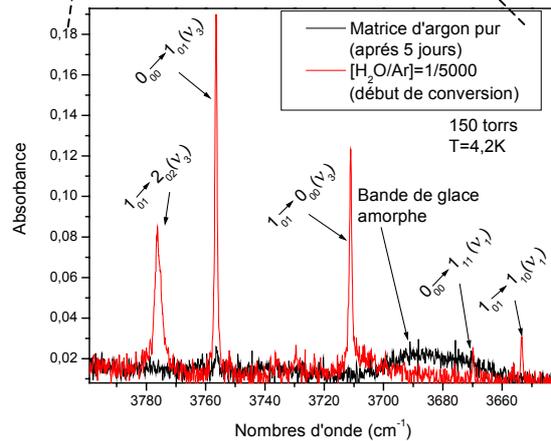
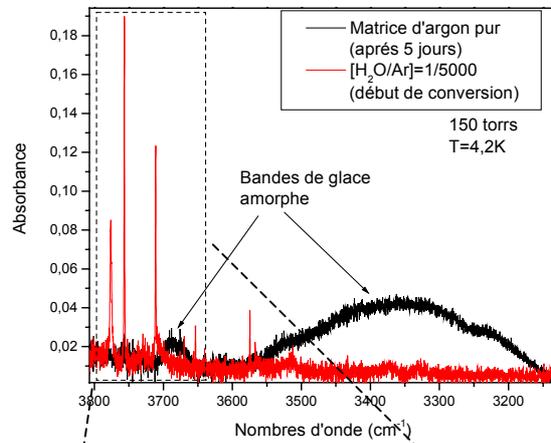
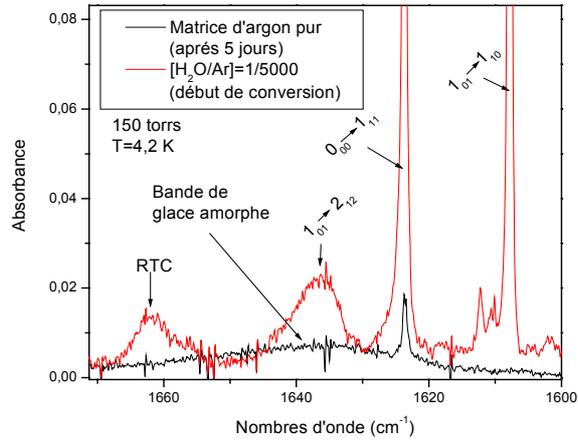


Figure 3. Signature spectrale de la glace d'eau poreuse et amorphe qui se dépose en cinq jours sur une matrice d'argon « pur » comparée au spectre d'absorption du monomère de l'eau pour un échantillon $[H_2O]=1/5000$. (a) Région spectrale associée à la vibration fondamentale du mode ν_2 . (b) et (c) Région spectrale associée à la vibration fondamentale des modes ν_1 et ν_3 .

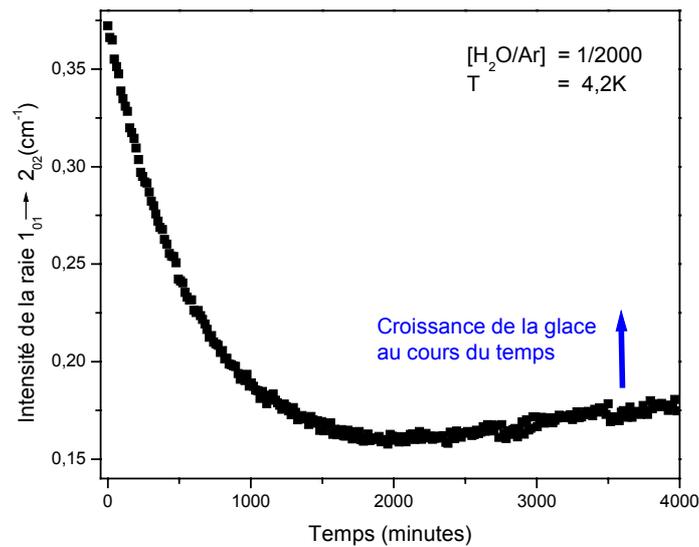


Figure 4. Evolution au cours du temps de la surface de la raie ortho associée à la transition rovibrationnelle $1_{01} \rightarrow 2_{02}$ du mode de vibration ν_2 après création d'un déséquilibre thermodynamique à 20 K. La croissance de l'intensité en fin de conversion est la signature du recouvrement avec l'absorption croissante de la glace amorphe qui se dépose sur l'échantillon.

I.5. Estimation des barres d'erreurs sur les temps de conversion

L'erreur sur le temps de conversion, calculée par la méthode d'ajustement exponentiel, n'a d'autre prétention que d'évaluer la dispersion des points expérimentaux par rapport au modèle d'ajustement. A ce titre, elle n'est pas indicatrice de l'erreur sur la mesure, sauf si l'intensité de la raie est très faible. Les barres d'erreur expérimentales que nous donnons sont d'origines multiples :

- La dispersion des résultats lorsque les expériences ont été répétées plusieurs fois
- Le choix de la méthode de traitement des données (choix de plusieurs lignes de bases, variation des bornes d'intégration des surfaces)
- L'éventuelle gêne occasionnée par la croissance de glace à la surface de l'échantillon (dans ce cas, le profil d'ajustement exponentiel est complété par une partie linéaire par rapport au temps)
- L'erreur calculée par la méthode d'ajustement si l'intensité de la raie est faible

Un cinquième critère, visant à contrôler la validité des résultats, est :

- La détermination des temps de conversion mesurés sur plusieurs raies associées aux transitions rovibrationnelles des modes fondamentaux de ν_2 et ν_3 de la molécule d'eau.

II. Effet de la concentration sur la CSN en matrice d'argon à 4,2 K.

II.1. Forme du signal de conversion : écart à l'exponentielle

La figure 5-a présente l'évolution dans le temps de la raie *ortho* correspondant à la transition $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ du mode de vibration ν_2 à 4,2 K pour deux concentrations en eau différentes. Il apparaît clairement que le retour à l'équilibre est plus rapide à la concentration $[\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}] = 1/200$ qu'à la concentration $[\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}] = 1/2000$.

Les résidus présentés sur les figures 5-b et 5-c sont calculés en effectuant la différence entre les données expérimentales et l'ajustement exponentiel de la cinétique de conversion correspondante. Ils caractérisent un éventuel écart à l'exponentielle de la cinétique de conversion. Dans le cas de l'échantillon dilué, le résidu est plat (figure 5-b). Par contre, celui de la figure 5-c sort de façon nette du bruit. Sa forme caractéristique traduit un retour à l'équilibre thermodynamique en deux temps : le mécanisme de conversion est plus rapide en début de dynamique et ralentit au cours du temps, pour se terminer en fin de cinétique par une évolution plus lente. A titre illustratif, le temps de conversion obtenu en ne tenant pas compte des 69 premières minutes de conversion, est augmenté de 6%. Notons que cet effet non-exponentiel, qui apparaît à partir de $[\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}] = 1/500$, devient plus marqué pour des concentrations en eau supérieures.

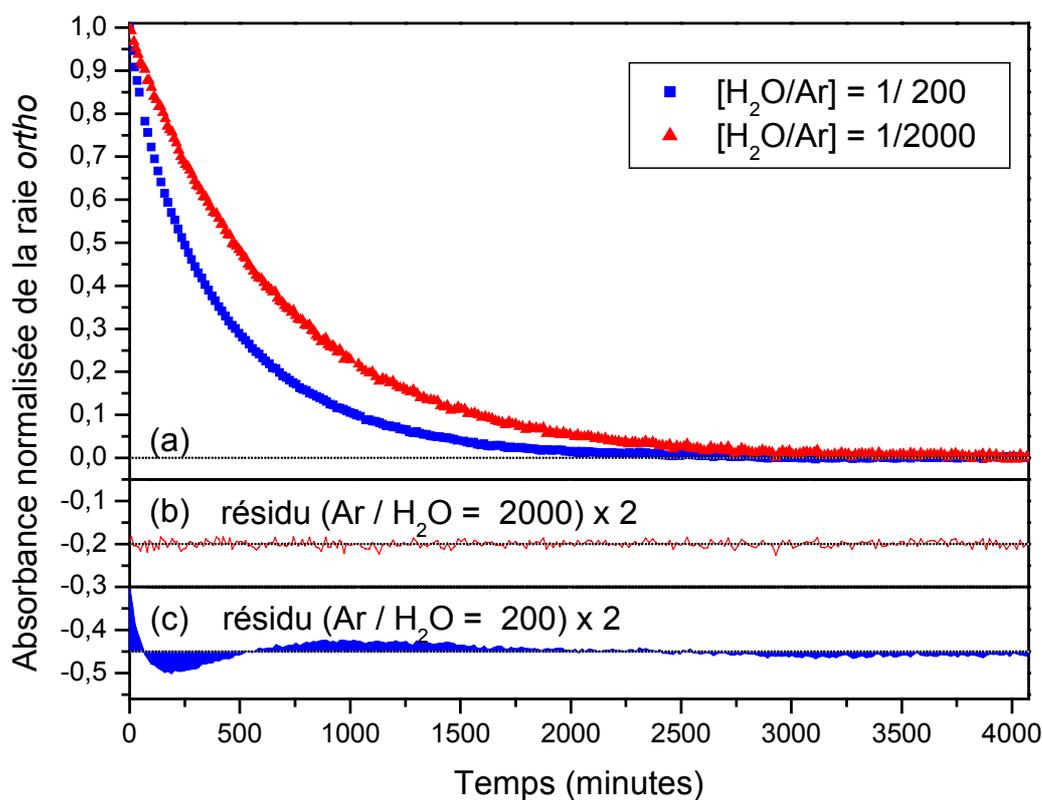


Figure 5. Exemples de cinétique conversion. (a) : Evolution dans le temps de la surface de la raie ortho correspondant à la transition $I_{01} \rightarrow I_{10}$ du mode de vibration ν_2 à 4,2 K, pour une concentration de $[H_2O/Ar]=1/200$ et $[H_2O/Ar]=1/2000$. (b) et (c) : résidus correspondants.

Il est évident que nous perdons le tout début de la conversion puisque le premier spectre est enregistré au bout d'une dizaine de minutes après le début de la trempe. Nous avons tenté d'évaluer l'influence de cette perte sur la détermination du temps de conversion (obtenu par ajustement exponentiel) pour un échantillon de $[H_2O/Ar]=1/200$ en effectuant une conversion à 6 K. L'intérêt d'un tel test réside dans le fait que cette température est atteinte depuis 20 K en seulement trois minutes par le système cryogénique, ce qui permet d'accéder à une partie de la dynamique qui nous était expérimentalement inaccessible à 4,2 K. La comparaison de la cinétique de conversion à 6 K obtenue en comptabilisant l'ensemble de la cinétique ou seulement à partir de quinze minutes montre que l'écart entre les temps de conversion correspondant n'est que de $\sim 3\%$. Ainsi, bien que le modèle exponentiel ne permette plus de décrire de façon *exacte* la cinétique pour des concentrations en eau trop

élevées, il n'en reste pas moins une bonne approximation. Nous avons donc fait le choix d'estimer les temps de conversion de toutes les concentrations en eau étudiées par un ajustement exponentiel, afin de pouvoir les comparer. Pour ce faire, le premier spectre de conversion à 4,2 K a systématiquement été enregistré au bout du même intervalle de temps après la trempe.

Notons que nous aurions pu choisir comme origine du temps l'instant donnant un rapport de population *ortho/para* fixé. Ceci se serait avéré inefficace étant donné que pour des concentrations élevées en eau, le recouvrement des raies ainsi que l'apparition de signatures spectrales associées aux multimètres de l'eau, augmentent notre imprécision sur la détermination absolue des intensités intégrées.

II.2. Etude du temps de conversion en fonction de la concentration à 4,2 K

L'étude systématique de la conversion de spin nucléaire à 4,2 K en fonction de la concentration de H₂O isolée en matrice d'argon, a permis d'identifier, comme déjà indiqué, deux domaines de conversion. La figure 6 reporte les temps de conversion mesurés pour des concentrations allant du 50ème au 10000ème, dans l'argon.

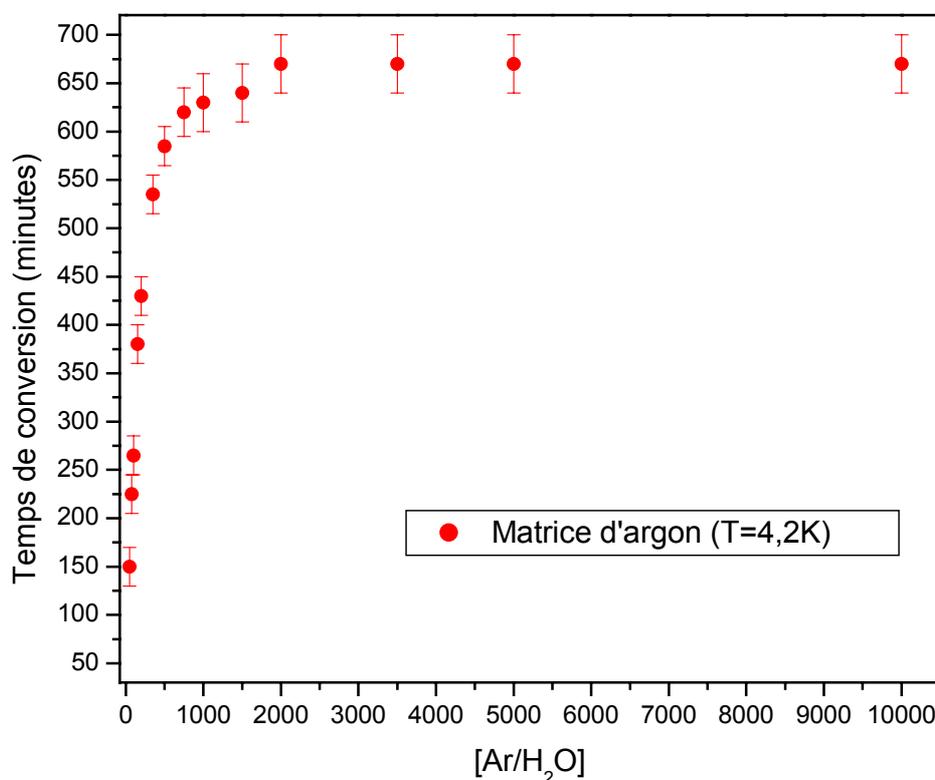


Figure 6. Evolution du temps de conversion de spin nucléaire de H₂O isolée en matrice d'argon en fonction de la dilution en eau.

Le mécanisme faisant intervenir la concentration commence à se faire sentir vers $[H_2O/Ar]=1/1000$, a été mis en évidence jusqu'à $[H_2O/Ar]=1/50$. Nous n'avons pu étudier la conversion pour des concentrations en eau plus élevées étant donné l'aspect très perturbé des spectres de vibration-rotation (voir chapitre précédent), où il est de plus en plus difficile d'identifier les raies rovibrationnelles. Il s'agit du domaine des "hautes" concentrations en eau. Le temps de conversion présente une forte dépendance avec la concentration, ce qui laisse penser à une origine intermoléculaire de la conversion. Les couplages magnétiques entre molécules d'eau sont analysés de façon théorique au chapitre suivant.

Le deuxième domaine de conversion se situe au delà de $[H_2O/Ar]=1/1000$. Les mesures ont été effectuées jusqu'à $[H_2O/Ar]=1/10000$ et montrent qu'à ces concentrations, le temps de conversion atteint une valeur limite à 680 ± 30 minutes. C'est-à-dire qu'il ne dépend plus de la valeur du rapport $[H_2O/Ar]$.

Les temps de conversion présentés sur la figure 6 sont ceux qui ont été déterminés à partir de la mesure de la variation dans le temps de l'intensité de la raie associée à la transition $1_{01}\rightarrow 1_{10}$ du mode de vibration ν_2 . La table 1 donne les temps de conversion obtenus à partir des trois raies associées aux transitions rovibrationnelles observées dans le mode ν_2 et les trois raies associées aux transitions rovibrationnelles dans le mode ν_3 . La dernière colonne de cette table indique le nombre d'expériences réalisées pour une concentration donnée. Nous avons constaté que les résultats sont très reproductibles, pour les différentes concentrations ciblées. Les temps de conversion donnés dans la table 1 résultent donc, lorsque plusieurs données sont disponibles, de leur moyenne arithmétique.

On constate un bon accord entre tous les temps de conversion déterminés à partir des raies du mode ν_3 . Par contre il existe un écart quasi-systématique dans le mode ν_2 entre les raies associées aux transitions $1_{01}\rightarrow 1_{10}$ et $0_{00}\rightarrow 1_{11}$. Cet écart est un artefact, dû essentiellement à trois raisons :

- le recouvrement partiel entre la raie associée à la transition $0_{00}\rightarrow 1_{11}$ et le pied de la raie associée à la transition $1_{01}\rightarrow 2_{12}$,
- la bande d'absorption due à la glace amorphe qui se dépose en surface de l'échantillon entre 1620 et 1660 cm^{-1}
- l'intensité de la raie *para* qui approche souvent de la zone de non linéarité du détecteur vers la fin de conversion à $4,2\text{ K}$.

Argon (4,2 K)	v ₂			v ₃			N
	1 ₀₁ →1 ₁₀	0 ₀₀ →1 ₁₁	1 ₀₁ →2 ₁₂	1 ₀₁ →0 ₀₀	0 ₀₀ →1 ₀₁	1 ₀₁ →2 ₀₂	
10000	690±30	657±30	656±30	697±40	632±40	-	2
5000	684±30	669±30	676±30	631±40	663±40	664±40	2
3500	693±30	666±30	591±30	699±40	610±40	672±40	1
2000	670±30	644±30	626±30	663±40	616±40	665±40	4
1500	679±30	629±30	615±30	-	645±40	642±40	1
1000	658±30	621±30	618±30	651±40	628±40	632±40	2
750	657±30	-	620±30	650±40	-	619±40	1
500	594±20	567±20	551±20	586±30	539±30	575±30	3
350	551±20	543±20	528±20	527±30	-	524±30	1
200	429±20	426±20	405±20	395±30	-	410±30	3
150	405±20	387±20	376±20	374±30	363±30	383±30	1
100	266±20	266±20	251±20	252±30	246±30	279±30	1
75	203±20	201±20	193±20	234±30	-	218±30	1
50	178±20	167±20	126±20	168±30	161±30	158±30	1

Table 1. Temps de conversion de spin nucléaire mesuré en matrice d'argon à 4,2 K pour des concentrations variant entre $[H_2O/Ar]=1/10000$ et $[H_2O/Ar]=1/50$. Ces temps (exprimés en minutes) sont déterminés par ajustement exponentiel de l'évolution des surfaces des raies pendant le retour à l'équilibre thermodynamique. La colonne de droite indique le nombre d'expériences réalisées pour la concentration considérée.

II.3. Efficacité de la conversion d'origine intermoléculaire

Nous ne discuterons pas le mécanisme autorisant la conversion de spin nucléaire à dilution infinie, qui correspond au temps τ_{inf} . Par contre, nous étudions dans ce travail le mécanisme de conversion qui opère dans le domaine "concentré". Nous devons donc caractériser ce processus. Pour ce faire, nous faisons l'hypothèse que les deux mécanismes qui coexistent dans le domaine concentré peuvent se découpler et nous retranchons la constante de conversion à dilution infinie des constantes de conversion correspondant à chaque concentration :

$$\frac{1}{\tau_{\text{inter}}([\text{H}_2\text{O}/\text{GR}])} = \frac{1}{\tau_{\text{exp}}} - \frac{1}{\tau_{\text{inf}}}$$

La figure 7 représente la variation de cette quantité à 4,2 K en fonction de la dilution en eau, en matrice d'argon. Entre le 1000ème, où l'effet de concentration commence à être présent, et le 50ème, la vitesse de conversion est accrue d'un peu moins de deux ordres de grandeur. A titre d'exemple, la vitesse de conversion au 50ème est 18,5 fois plus élevée qu'au 500ème. Les barres d'erreurs de la figure 7 tiennent compte de l'erreur sur $1/\tau$ et sur $1/\tau_{\text{inf}}$.

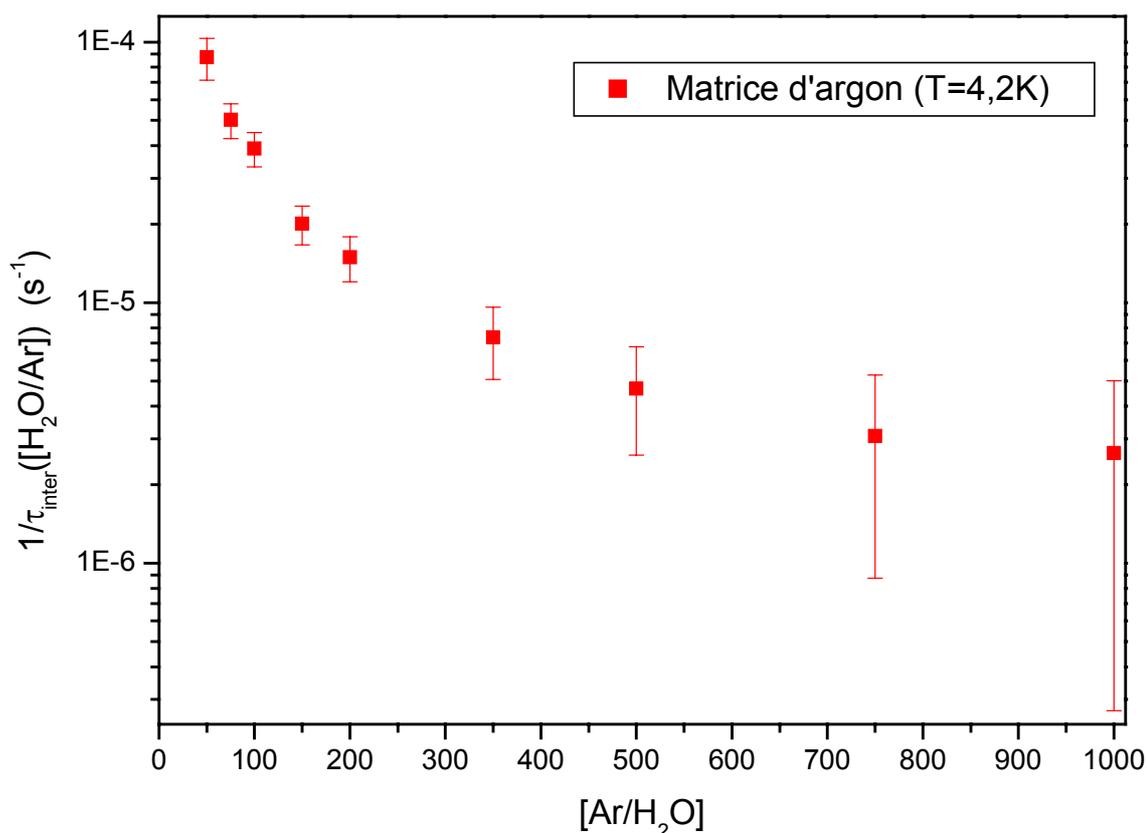


Figure 7. Evolution de la constante de conversion de spin nucléaire de H₂O isolée en matrice d'argon d'origine intermoléculaire, en fonction de la dilution en eau.

II.4. Conversion différenciée à 4,2 K dans les profils de raies d'échantillons concentrés

Les raies de vibration-rotation s'élargissent de façon considérable lorsque la concentration en eau augmente. Nous avons étudié l'influence de cet élargissement inhomogène sur les temps de conversion en intégrant séparément la partie centrale de la raie puis les ailes côté haute et basse fréquence dans un échantillon au 200ème dans l'argon.

Aucune différence significative dans ces temps de conversion n'a été notée par cette méthode, en raison des larges barres d'erreur.

Cependant, un léger effet existe. En effet, en effectuant la différence entre le premier spectre enregistré en début de conversion à 4,2 K et un spectre enregistré une heure et demie plus tard, et en la comparant à la différence calculée entre deux spectres pris vers la fin du retour à l'équilibre, nous mettons en évidence une déformation temporelle. Ces deux différences de spectres sont représentées sur la figure 8-b, où l'on a également reporté les spectres de début et de fin de conversion (figure 8-a), afin de rappeler l'aspect perturbé de profil de raie de cette région.

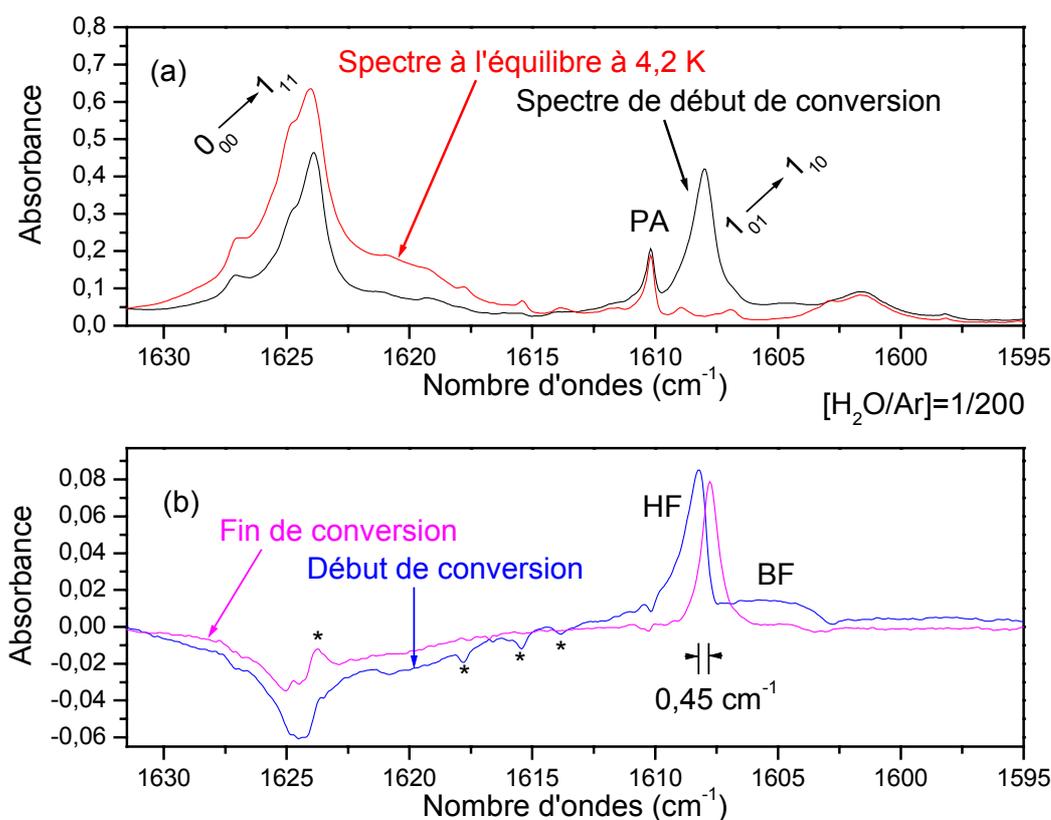


Figure 8. Conversion différenciée à 4,2 K dans les profils de raies d'un échantillon concentré tel que $[H_2O/Ar]=1/200$. (a) Comparaison des spectres de début et de fin de conversion. PA correspond à la molécule Proton Accepteur du dimère de l'eau. (b) Comparaison entre la différence de deux spectres enregistrés à 1h30 d'intervalle en début de conversion à 4,2 K et la différence entre deux spectres enregistrés en fin de conversion. Les étoiles symbolisent des différences de structure dans le spectre en début et fin de conversion. HF=Haute Fréquence, BF= Basse Fréquence.

Précisons que par "déformation temporelle", nous entendons que la partie du profil de la raie *ortho* coïncidant avec la fréquence mesurée pour un échantillon dilué ($[H_2O/Ar]=1/10000$) se convertit plus lentement que les côtés haute (HF) et basse (BF) fréquences, puisque elle seul persiste en fin de conversion. La déformation temporelle se traduit donc sur le spectre par un déplacement de la raie *ortho* de $0,45\text{ cm}^{-1}$ vers les basses fréquences au cours de la conversion. Cet effet de conversion différenciée dans le profil inhomogène existe également, mais de façon moindre, dans le profil de raie *para* associée à la transition $0_{00} \rightarrow 1_{11}$. Les différences notables entre le profil de la raie, en début et proche de la fin de conversion, sont désignées par des étoiles.

Dans la mesure où ce que nous venons de décrire est un effet très fin, les temps de conversions pour l'étude systématique en concentration ont été obtenus en prenant en compte la surface totale des raies correspondantes.

III. Conversion de spin nucléaire de l'eau à 4,2 K dans les autres matrices de gaz rare.

L'étude systématique de la conversion de spin nucléaire de l'eau à 4,2 K en fonction de la concentration effectuée en matrice d'argon a également été réalisée dans des matrices de néon, de krypton et de xénon.

La matrice de krypton est déposée à 30 K et celle de xénon à 35 K. Le refroidissement rapide à 4,2 K permet ainsi de piéger un déséquilibre thermodynamique voisin de ces températures. En revanche, la température d'évaporation du néon étant trop basse, le dépôt du mélange gazeux sur le doigt froid est fait directement à 4,2 K. La température de création du déséquilibre pour le néon est donc d'environ 297 K.

L'existence de deux domaines de conversion : l'un dépendant de la concentration $[H_2O/GR]$ et l'autre non, a également été mise en évidence expérimentalement dans les trois autres matrices de gaz rares, comme on peut le constater sur la figure 9. Les concentrations où s'opère la transition entre les deux domaines sont proches de $[H_2O/Ne]=1/1000$, $[H_2O/Kr]=1/500$ et de $[H_2O/Xe]=1/50$. Ces concentrations correspondent aux distances moyennes qu'il est nécessaire d'atteindre entre les molécules d'eau pour que le mécanisme de conversion intermoléculaire ne soit plus négligeable par rapport au mécanisme de conversion existant en domaine dilué. Notons le croisement des courbes représentant les temps de conversion de l'argon et du krypton en fonction de la concentration pour $[H_2O/GR]=1/200$. Ceci est dû à la cohabitation de deux phénomènes de conversion différents, comme nous l'expliquons au paragraphe III.2.

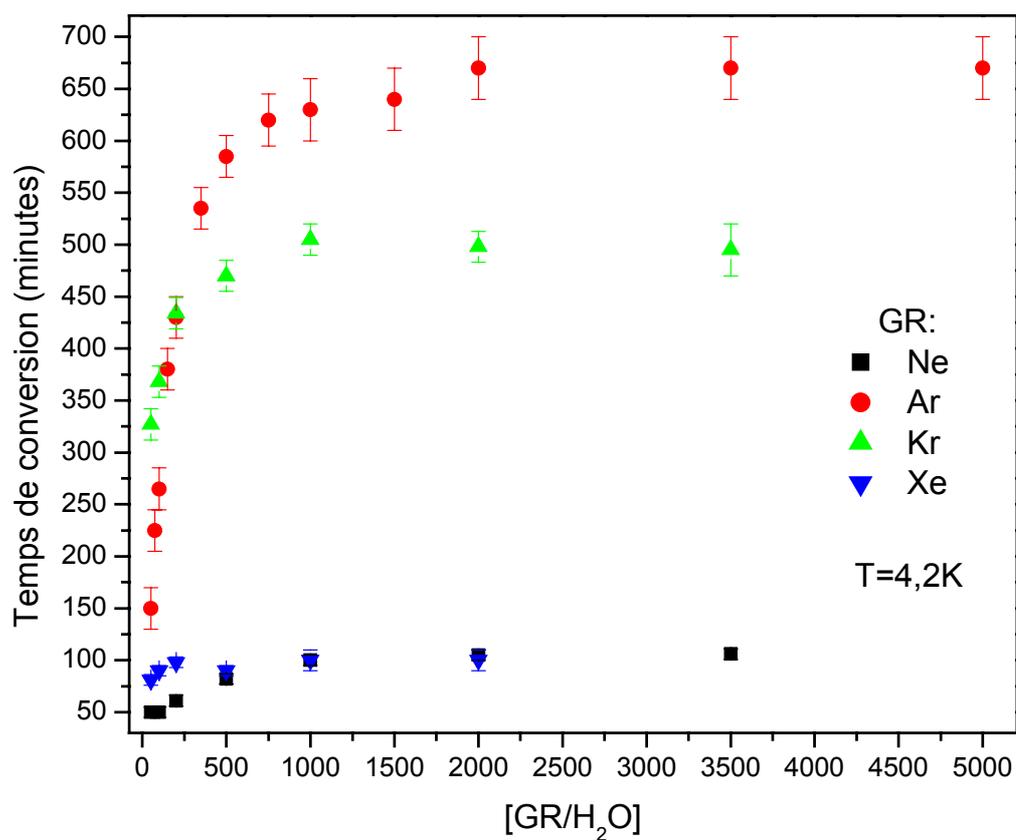


Figure 9. Evolution du temps de conversion de spin nucléaire de H₂O isolée en matrice de néon, d'argon, de krypton et de xénon en fonction de la dilution en eau.

4,2 K	Néon	Krypton	Xénon
2000	105 ± 5	498 ± 15	100 ± 10
1000	100 ± 5	505 ± 15	100 ± 5
500	82 ± 5	470 ± 15	90 ± 5
200	61 ± 5	434 ± 15	98 ± 5
100	50 ± 5	368 ± 15	90 ± 5
50	50 ± 5	327 ± 15	81 ± 5

Table 2. Temps de conversion de spin nucléaire mesurés en matrice de néon, krypton et xénon à 4,2 K pour des concentrations variant entre [H₂O/GR]=1/2000 et [H₂O/GR]=1/50.

III.1. Domaine dilué

Pour des concentrations inférieures à $[\text{H}_2\text{O}/\text{Ne}] = 1/1000$, $[\text{H}_2\text{O}/\text{Kr}] = 1/500$, et $[\text{H}_2\text{O}/\text{Xe}] = 1/50$, les dynamiques de conversion de l'eau à 4,2 K présentent une allure purement exponentielle. Ces concentrations correspondent aux concentrations à partir desquelles le mécanisme de conversion d'origine intermoléculaire est négligeable par rapport au mécanisme de conversion à dilution infinie.

Comme on peut le voir sur la figure 10, les temps de conversion en Torr domaine à 4,2 K dépendent de la matrice. Les temps les plus courts sont ceux mesurés en matrice de néon et de xénon où, aux erreurs près, ils sont identiques et égaux à ~100 minutes. Les temps de conversion en matrice de krypton et d'argon sont respectivement cinq et sept fois plus longs. On aurait pu s'attendre, si la molécule disposait de plus en plus de place pour se mouvoir librement du néon au xénon, à une certaine continuité des temps de conversion corrélée avec la valeur du paramètre de maille conventionnelle de la cage. En fait, il n'est pas possible, à ce stade de l'étude, d'extraire directement un "effet de matrice" des résultats expérimentaux.

En effet, il serait nécessaire de prendre en compte le fait que les gaz rares autres que l'argon possèdent des isotopes magnétiques qui possèdent un moment magnétique nucléaire et qui pourraient produire un gradient de champ magnétique activant la conversion (par exemple le ^{21}Ne est présent naturellement à 0,27%, le ^{83}Kr est présent à 11,49 % et le ^{129}Xe et ^{130}Xe sont présents respectivement à hauteur de 26,44 et 21,18 % dans le xénon). Cependant, les temps de conversion de spin nucléaire de la molécule d'eau isolée dans ces quatre matrices, en domaine dilué, ne peuvent pas s'expliquer simplement par l'influence magnétique des isotopes. En effet, même s'il apparaît cohérent dans cette hypothèse que la conversion de spin nucléaire dans l'argon (qui ne possède pas d'isotope magnétique stable) soit la plus longue, le néon possède moins d'isotopes magnétiques que le xénon, hors tous deux présentent un temps de conversion similaire. Une étude de la conversion de la molécule d'eau dans une matrice présentant une abondance isotopique différente de celle utilisée dans notre étude permettrait de lever tout doute quant à un éventuel rôle joué par les isotopes magnétiques des gaz rares.

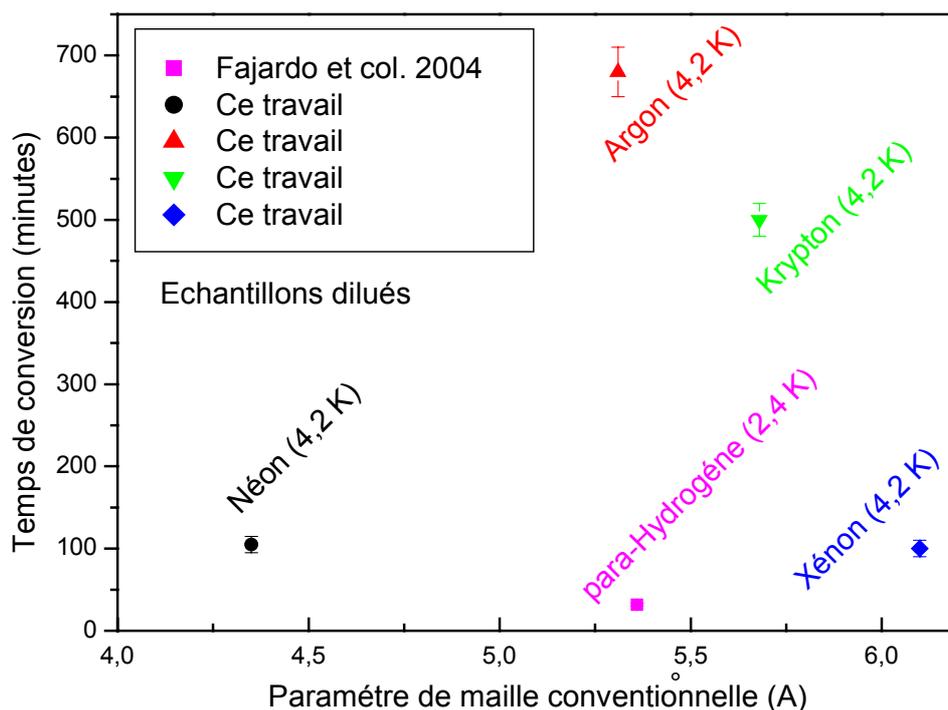


Figure 10. Temps de conversion de spin nucléaire de la molécule d'eau isolée dans différentes matrices de gaz rares en fonction du paramètre de maille conventionnelle à 4,2 K, en domaine dilué. Le temps de conversion de l'eau isolée dans une matrice de para-hydrogène, mesuré par Fajardo et col. [49] a également été reporté.

III.2. Domaine concentré

La figure 9 montre que les temps de conversion de la molécule d'eau associés à chaque matrice de gaz rare diminuent de façon différente avec l'augmentation de la concentration en eau.

La conversion dans le krypton reste plus efficace que dans l'argon pour des concentrations inférieures à $[H_2O/GR]=1/200$, où les temps de conversion deviennent égaux. Pour des concentrations plus élevées, la tendance est inversée : la conversion est moins efficace dans le krypton que dans l'argon. Ceci peut s'expliquer par un effet dû à la substitution de matrice. En effet, dans le domaine concentré, le temps de conversion doit dépendre des distances moyennes entre molécules d'eau. Par conséquent, comme le paramètre de maille conventionnelle du krypton est plus élevé que celui de l'argon (table 1, chapitre III), l'effet de distance moyenne est plus atténué. Ainsi, pour une concentration donnée, le

mécanisme de conversion d'origine intermoléculaire est plus efficace dans l'argon. La même remarque peut être faite entre les matrices de néon et de xénon, où l'effet intermoléculaire est bien moins efficace dans le xénon puisque dans cette matrice, même au 50ème, la conversion d'origine intermoléculaire est à peine décelable (figure 9).

IV. Effet de l'environnement sur la conversion de spin nucléaire

Dans le domaines de conversion dépendant de la concentration, l'origine de celle-ci est due en partie à des couplages magnétiques d'origine intermoléculaire de type H₂O-H₂O (chapitre VII). Par contre, le temps de conversion à dilution infinie est-il seulement dû à la matrice ? Il est bien connu que les échantillons obtenus par la technique des matrices contiennent des impuretés atmosphériques, et en particulier de l'oxygène. Ces impuretés sont-elles responsables de la conversion, et plus généralement d'autres paramètres environnementaux ont-ils une influence ? Nous avons donc étudié, en matrice d'argon, l'influence des divers paramètres sur la conversion. La table 3 résume les temps de conversion obtenus à 4,2 K pour chacun des effets testés pour des concentrations [H₂O/GR]=1/2000.

IV.1. Effet du support- miroir

Afin d'éliminer l'influence du support de cuivre doré, une couche d'argon pur a été préalablement déposée. Un échantillon classique ([H₂O/Ar]=1/2000) est déposé à la suite. Les temps de conversions mesurés à 4,2 K sont identiques, aux barres d'erreurs près, à ceux obtenus par des dépôts effectués directement sur le bloc. Donc, l'effet éventuel de la surface n'est pas celui qui limite le temps de conversion.

IV.2. Effet de la source lumineuse

L'influence de la source de rayonnement IR du spectromètre a également été étudiée pour un échantillon dilué au [H₂O/Ar]=1/2000. Pendant l'étude de la conversion, le faisceau IR a été obturé, excepté durant l'enregistrement de quelques spectres. La figure 11 montre la cinétique de conversion correspondante. Au final, l'échantillon a été éclairé seulement durant ~16% du temps qu'a duré l'expérience. Le temps de conversion est inchangé. Le rayonnement IR utilisé n'influe donc pas sur la conversion de spin nucléaire de la molécule d'eau isolée en matrice d'argon.

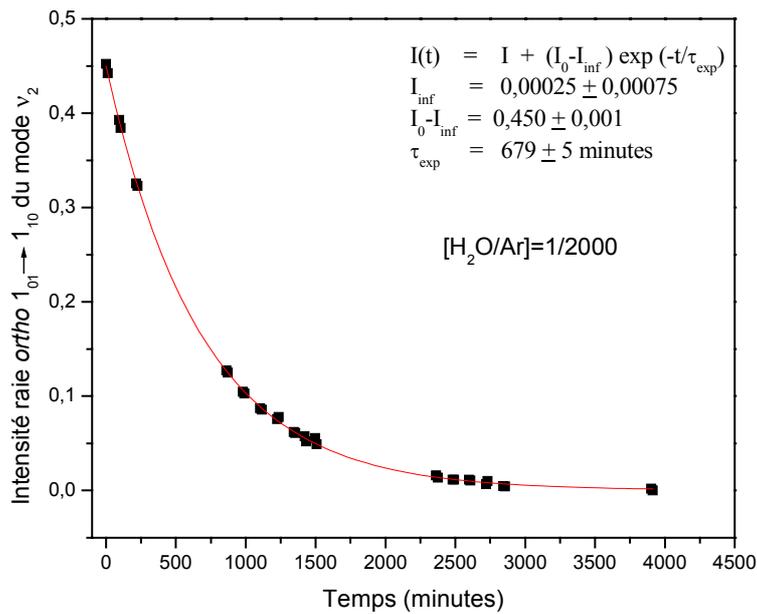


Figure 11. Evolution dans le temps de la surface de la raie ortho correspondant à la transition $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ du mode de vibration ν_2 à 4,2 K pour une concentration de $[H_2O/Ar]=1/2000$. L'expérience est effectuée en obturant le faisceau du spectromètre entre la prise des spectres.

IV.3. Influence de la qualité cristalline de la matrice

Nous avons également fait varier la qualité du cristal en déposant un échantillon dilué ($[H_2O/Ar]=1/2000$) à 10 K, au lieu des 20 K habituels. La première conséquence est que l'échantillon est plus diffusant (figure 11 du chapitre IV), ce qui signifie que les microcristaux sont plus petits. Les raies associées aux transitions rovibrationnelles sont élargies de façon inhomogène, d'un facteur deux. Malgré cela, le temps de conversion est identique sur l'ensemble du profil de la raie et égal au temps limite mesuré.

IV.4. Effet des impuretés atmosphériques

Afin de tester l'influence de ces impuretés sur la conversion, nous avons réalisé des échantillons dilués d'eau, avec un double dopage par N₂, O₂, CO₂ et CO dans les proportions suivantes :

- $[H_2O/N_2/Ar] = 1 / 1 / 2000$
- $[H_2O/O_2/Ar] = 1 / 0,5 / 2000$
- $[H_2O/CO_2/Ar] = 1 / 1 / 2000$
- $[H_2O/CO/Ar] = 1 / 1 / 2000$

Les molécules homonucléaires ne possèdent pas de signature spectrale propre en infrarouge. Par contre, elles donnent avec H₂O des complexes identifiables par spectroscopie. Nous pouvons conclure, après analyse des spectres, que les molécules de N₂, CO₂ et CO introduites volontairement, le sont dans des quantités beaucoup plus abondantes que dans le cas d'un mélange H₂O/Ar. Or, comme les temps de conversion mesurés dans le cas de ces doubles dopages sont identiques à ceux mesurés dans le cas H₂O/Ar, il est évident que la présence de ces impuretés n'influence pas la conversion de spin nucléaire.

En ce qui concerne la molécule de O₂, le temps de conversion déterminé à partir de $[H_2O/O_2/Ar] = 1 / 0,5 / 2000$ (0,7 Torr de O₂ pour 700 Torr d'Ar) est identique à celui obtenu sans introduction artificielle de cette espèce, prouvant que la présence de O₂ à cette concentration n'influe pas sur la conversion de spin nucléaire. Cependant le complexe 1:1 avec l'eau n'est pas détectable dans l'argon à cette concentration là, et nous devons nous fier à la qualité de nos mélanges : il n'est pas possible que nos échantillons "purs" contiennent 0,17 Torr d'oxygène. De plus, il faut noter que le complexe H₂O-O₂ ne devient détectable dans l'argon que pour des concentrations supérieures ou égales à $[H_2O/O_2/Ar]=1/2/2000$. Or à ces concentrations, nous trouvons que le temps de conversion est réduit seulement de 15 %.

Effets environnementaux testés		Temps de conversion (min)
1) Support en Cu recouvert d'une fine couche d'Ar		660 ± 30
2) Source IR (Globar)		679 ± 30
3) Qualité du crystal		674 ± 30
4) Impureté atmosphérique	$[H_2O/N_2/Ar] = 1 / 1 / 2000$	655 ± 30
	$[H_2O/O_2/Ar] = 1 / 0,5 / 2000$	681 ± 30
	$[H_2O/CO_2/Ar] = 1 / 1 / 2000$	699 ± 30
	$[H_2O/CO/Ar] = 1 / 1 / 2000$	667 ± 30

Table 3. Résumé des temps de conversions obtenus en testant les différents effets d'environnement sur un échantillon dilué en eau $[H_2O/Ar]=1/2000$.

V. Effet de température sur la conversion de spin nucléaire

V.1. Cycle de conversion

L'étude systématique en température est effectuée, lorsque cela est possible, sur un même échantillon solide. La figure 12 représente la variation dans le temps de l'intensité de la raie associée à la transition $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ du mode de vibration ν_2 , pour une concentration $[\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}] = 1/2000$. Plus précisément, cette figure représente une succession de dynamiques de conversion à différentes températures : la conversion de spin nucléaire est enregistrée à 12 K après création d'un déséquilibre thermodynamique depuis 4,2 K, puis une fois l'équilibre atteint à 12 K, un réchauffement brutal à 20 K permet de créer un nouveau déséquilibre thermodynamique. Le retour à l'équilibre à 20 K est ensuite étudié. Un abaissement brutal de la température à 12 K provoque un nouveau déséquilibre suivi par une conversion à 12 K. L'analyse qualitative de cette figure montre que la conversion à 12 K est moins rapide qu'à 20 K. Cependant les deux conversions à 12 K, l'une provoquée à partir d'un rapport O/P plus petit que la valeur O/P à l'équilibre à 12 K (le système étant initialement à l'équilibre à 4,2 K) et l'autre plus grand, respectent une même dynamique temporelle.

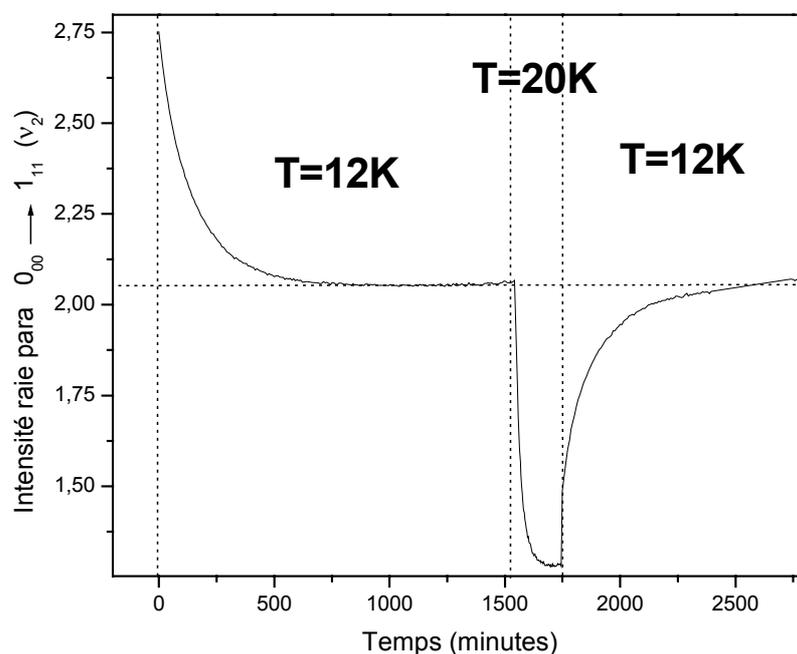


Figure 12. Variation de l'intensité de la raie para associée à la transition rovibrationnelle $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ du mode ν_2 de l'eau, pour différentes températures d'équilibre. La première cinétique à 12 K est observée après un réchauffement brutal depuis 4,2 K.

La table 4 donne les temps de conversion mesurés à 12 K en étudiant la dynamique de retour à l'équilibre de quatre raies associées aux transitions les plus intenses du mode de vibration ν_2 , à deux dilutions $[\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}]=1/2000$ et $[\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}]=1/200$, et pour deux températures de création du déséquilibre différentes (4,2 K et 20 K). On constate tout d'abord que, pour une expérience donnée, les temps de conversion estimés à partir des quatre raies de rotation-vibration donnent des résultats semblables. Ensuite, aux erreurs de mesure près, l'ensemble des résultats sur les quatre expériences est cohérent avec le fait que le temps de conversion à 12 K, pour une concentration donnée, est indépendant de la température à partir de laquelle a été créé le déséquilibre thermodynamique. Ceci paraît normal, étant donné que la rééquilibration au sein de chaque isomère de spin se produit de manière instantanée. Ainsi, il n'est pas utile de signaler systématiquement la température à partir de laquelle un déséquilibre est créé.

Nous mettons également en évidence dans cette table le fait que l'effet de conversion d'origine intermoléculaire à 4,2 K existe également à 12 K puisque les temps sont plus courts pour l'échantillon au 200ème.

$T_{\text{conversion}}=12 \text{ K}$		$\tau_{\text{exp}}(\mathbf{1}_{01} \rightarrow \mathbf{1}_{10})$	$\tau_{\text{exp}}(\mathbf{0}_{00} \rightarrow \mathbf{1}_{11})$	$\tau_{\text{exp}}(\mathbf{1}_{01} \rightarrow \mathbf{2}_{02})$	$\tau_{\text{exp}}(\mathbf{1}_{10} \rightarrow \mathbf{1}_{01})$
$[\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}]$	$T_{\text{éq. dép.}}$				
2000	4,2 K	206 ± 20	231 ± 20	227 ± 25	249 ± 25
2000	20 K	221 ± 20	213 ± 20	216 ± 25	223 ± 25
200	4,2 K	139 ± 20	161 ± 20	136 ± 25	157 ± 25
200	20 K	135 ± 20	133 ± 20	119 ± 25	177 ± 25

Table 4. Temps de conversion à 12 K en matrice d'argon pour deux concentrations : $[\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}]=1/2000$ et $1/200$, estimés à partir des quatre raies associées aux transitions rovibrationnelles les plus intenses du mode de vibration ν_2 . Les températures à partir desquelles le déséquilibre thermodynamique est créé sont 4,2 et 20 K. $T_{\text{éq. dép.}}$ est la température d'équilibre de départ.

V.2. Effet de température en matrice d'argon : domaine « dilué » / domaine « concentré »

Nous avons remarqué que la convergence des temps de conversion issus de l'analyse de différentes raies (suffisamment intenses) associées à des transitions rovibrationnelles est d'autant plus précise que la température augmente, et que nous utilisons les transitions associées aux modes de vibration ν_2 ou ν_3 . En effet, l'élargissement des raies étant homogène, la conversion est la même dans tout le profil de la raie.

La figure 13 présente l'évolution du temps de conversion en fonction de la température pour un échantillon tel que $[H_2O/Ar]=1/2000$ et $[H_2O/Ar]=1/200$. Les données correspondantes sont présentées dans la table 5. Dans chacun des deux cas, on observe un raccourcissement important lorsque la température augmente. A titre d'exemple, le temps de conversion est diminué d'un facteur ~ 20 entre 4,2 et 20 K, pour les deux concentrations étudiées. On remarque également que les temps de conversion correspondant à l'échantillon concentré sont systématiquement plus rapides, ce qui signifie que le mécanisme de conversion d'origine intermoléculaire observé à 4,2 K est également actif à toutes les autres températures. La figure 14 présente la variation de la constante de vitesse de conversion d'origine intermoléculaire en fonction de la température. Une accélération d'un ordre de grandeur de ce mécanisme de conversion est clairement mise en évidence entre 4,2 et 20 K.

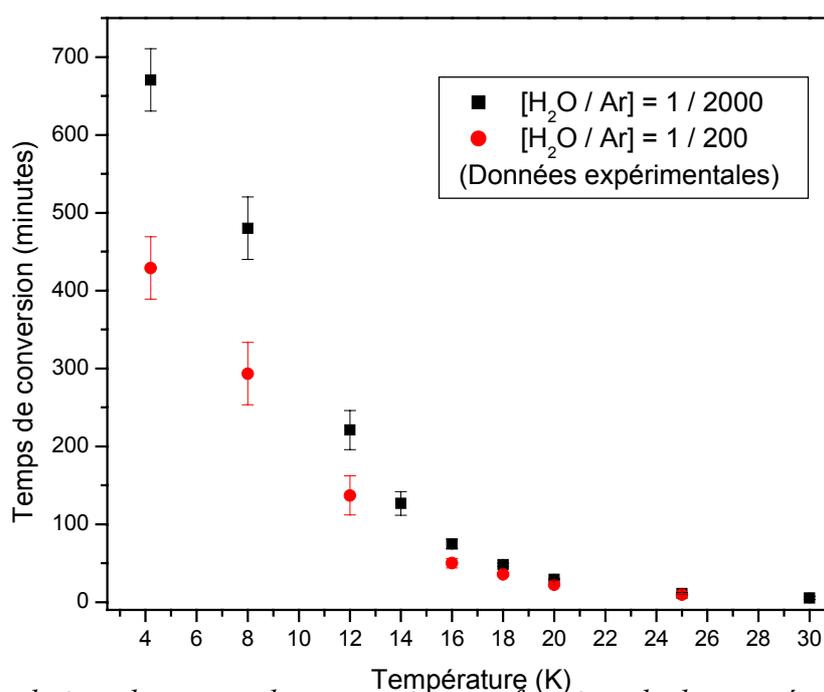


Figure 13. Evolution du temps de conversion en fonction de la température pour deux concentrations $[H_2O/Ar]=1/2000$ et $[H_2O/Ar]=1/200$.

Température (K)	[H ₂ O/Ar]=1/2000	[H ₂ O/Ar]=1/200
	τ_{exp} (minutes)	τ_{exp} (minutes)
4,2	670 ± 40	429 ± 40
8	480 ± 40	293 ± 40
12	221 ± 20	135 ± 20
14	127 ± 15	-
16	75 ± 6	50 ± 6
18	48 ± 2	36 ± 2
20	29,4 ± 1	22,4 ± 1
25	11,3 ± 1	9,7 ± 1
30	5,4 ± 2	-

Table 5. Temps de conversion pour différentes températures en matrice d'argon pour deux concentrations : [H₂O/Ar]=1/2000 et 1/200, déterminés à partir de la raie associée à la transition rovibrationnelle $I_{01} \rightarrow I_{01}$ du mode de vibration ν_2 .

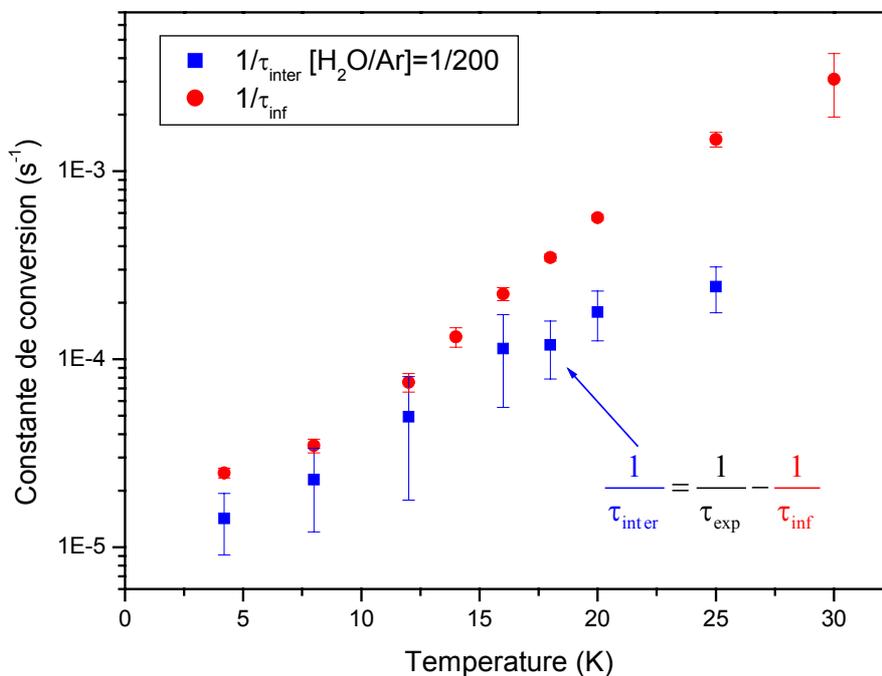


Figure 14. Constante de conversion d'origine intermoléculaire pour [H₂O/Ar]=1/200, en fonction de T , comparée à la constante de conversion à dilution infinie.

Notons sur la figure 14 que pour des températures voisines de 4,2 K, la constante de conversion à dilution infinie semble varier moins rapidement avec la température qu'autour de 15-16 K. Ceci pourrait être confirmé par des mesures aux alentours 1-2 K (qui ne sont pas atteignables par notre dispositif expérimental).

Nous mettons également en évidence en les comparant, sur la figure 14, un aspect similaire du comportement en température de la constante de conversion à dilution infinie et d'origine intermoléculaire pour des températures inférieures à 16 K, et une différenciation notable de leur comportement pour des températures plus élevées. Ceci entraîne que l'origine commune du mécanisme d'accélération avec l'augmentation de température ne doit pas être rigoureusement la même.

Dans le cadre de ce travail, nous n'avons pas pu définir précisément les mécanismes intramoléculaires à l'origine des observations effectuées à dilution infinie. Par contre, en ce qui concerne le mécanisme de conversion d'origine intermoléculaire, il est tout à fait possible que, par le biais du peuplement de niveaux de rotation « chauds », de nouveaux canaux de conversion plus efficaces soient ouverts. Nous discutons cette hypothèse au chapitre VIII.

V.3. Effet de température dans les autres matrices de gaz rares.

En raison de la faible valeur de la température de sublimation du néon, nous n'avons pas étudié un effet de température systématique sur la conversion dans cette matrice.

a) Matrice de krypton

La figure 15 et la table 6 présentent l'évolution en fonction de la température des temps de conversion pour deux échantillons $[H_2O/Kr]=1/1000$ et $[H_2O/Kr]=1/200$. Comme en matrice d'argon, la conversion s'accélère avec une augmentation de la température, même si l'accélération est légèrement moins marquée entre 4,2 et 20 K que dans cette matrice, puisque le rapport des temps n'est plus que de ~ 15 . Les différences de temps entre échantillons concentrés et dilués sont également moins marquées par rapport à l'argon, comme on peut le remarquer sur la figure 16.

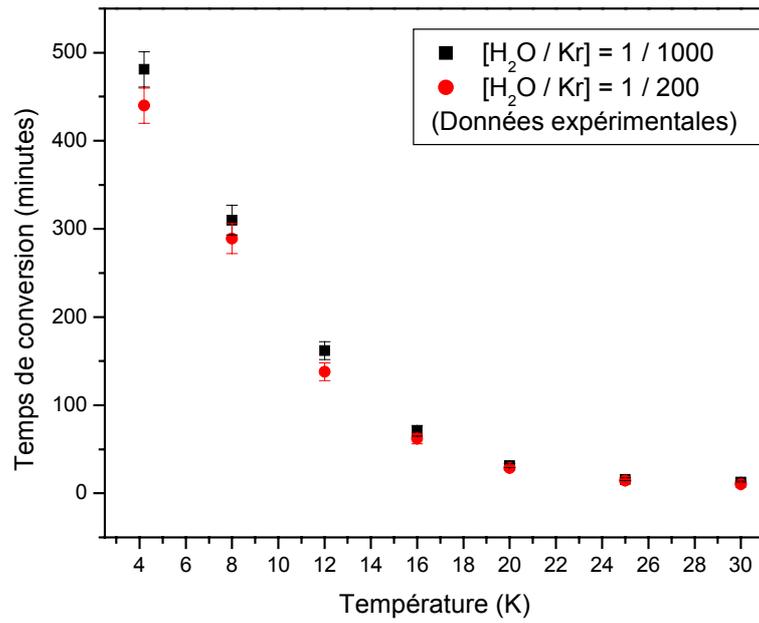


Figure 15. Evolution du temps de conversion en fonction de la température pour un échantillon tel que $[H_2O/Kr]=1/1000$ et $[H_2O/Kr]=1/200$.

Température (K)	$[H_2O/Kr]=1/1000$	$[H_2O/Kr]=1/200$
	τ_{exp} (minutes)	τ_{exp} (minutes)
4,2	481 ± 30	440 ± 30
8	310 ± 20	289 ± 20
12	162 ± 15	138 ± 15
16	71 ± 6	62 ± 6
20	$31,4 \pm 2$	$28,8 \pm 2$
25	$15,9 \pm 1,5$	$14,3 \pm 1,5$
30	$12,6 \pm 1$	$10,2 \pm 1$

Table 6. Temps de conversion pour différentes températures en matrice d'argon pour deux concentrations : $[H_2O/Kr]=1/2000$ et $1/200$, déterminés à partir de la raie associée à la transition rovibrationnelle $I_{01} \rightarrow I_{01}$ du mode de vibration ν_2 .

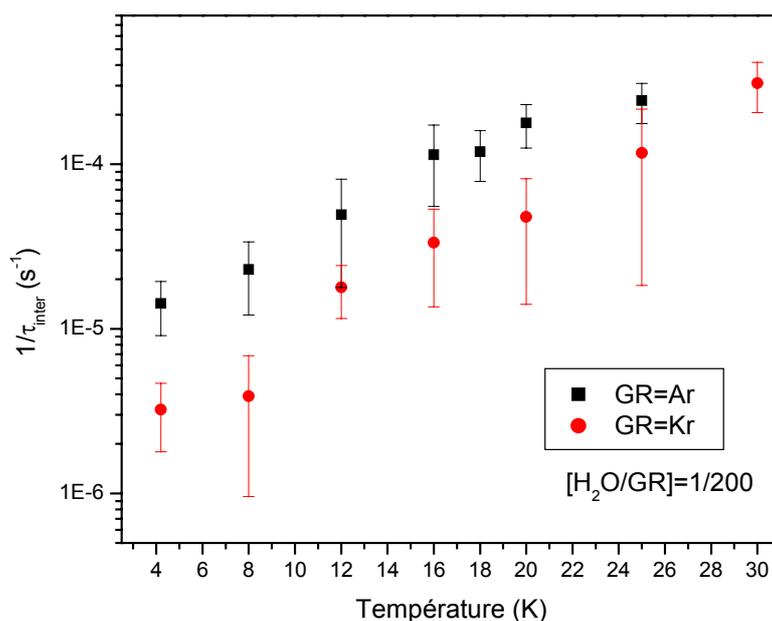


Figure 16. Comparaison des constantes de vitesse de conversion d'origine intermoléculaire pour une concentration en eau de 1/200, en fonction de la température, en matrice d'argon et de krypton.

b) Matrice de xénon

La figure 17 et la table 7 présentent l'évolution en fonction de la température des temps de conversion pour deux échantillons $[H_2O/Xe]=1/1000$ et $[H_2O/Xe]=1/50$. Nous avons choisi l'étude en température au 50ème plutôt qu'au 200ème, puisqu'à cette concentration et à 4,2 K, nous n'avons pu discerner aucun effet d'origine intermoléculaire. La conversion s'accélère, comme pour les autres matrices, avec une augmentation de la température, même si elle est moins marquée que dans l'argon entre 4,2 et 20 K, le rapport des temps correspondant étant de ~ 15 .

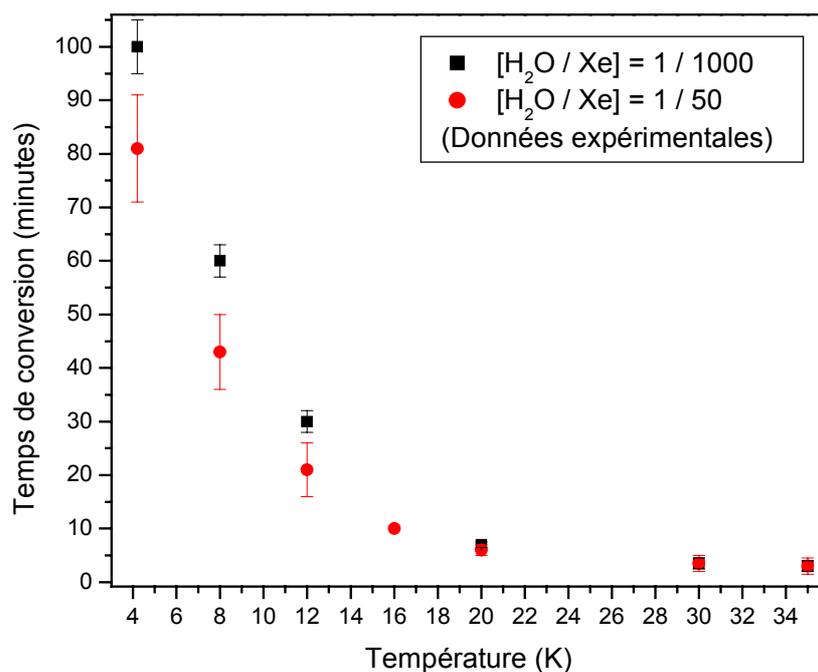


Figure 17. Evolution du temps de conversion en fonction de la température pour un échantillon tel que $[H_2O/Xe]=1/1000$ et $[H_2O/Xe]=1/50$

Température (K)	$[H_2O/Xe]=1/1000$	$[H_2O/Xe]=1/50$
	τ_{exp} (minutes)	τ_{exp} (minutes)
4,2	100 ± 10	81 ± 5
8	60 ± 7	43 ± 3
12	30 ± 5	21 ± 2
16	-	10 ± 2
20	7 ± 1	$6 \pm 0,5$
30	$3,5 \pm 1,5$	$3,5 \pm 1$
35	$3 \pm 1,5$	3 ± 1

Table 7. Temps de conversion pour différentes températures en matrice de xénon pour deux concentrations : $[H_2O/Xe]=1/1000$ et $1/50$, déterminés à partir de la raie associée à la transition rovibrationnelle $I_{01} \rightarrow I_{01}$ du mode de vibration ν_2 .

La figure 18 présente la comparaison pour les matrices d'argon, de krypton et de xénon, de l'effet de température sur la conversion à dilution infinie en fonction de la chaleur spécifique correspondante (voir figure 3 du chapitre III). Alors que pour ces trois matrices, la dépendance de $1/\tau_{\text{inf}}$ en fonction de la température ne suit pas une loi simple d'activation en fonction de la température (loi d'Arrhenius), nous avons trouvé qu'il existe une relation quasi-linéaire entre le logarithme de l'inverse du temps de conversion et la chaleur spécifique $C_p(T)$. Ceci indique que la dépendance en température du temps de conversion à dilution infinie est liée à la façon dont le solide de gaz rare peut échanger de l'énergie sous forme de phonons.

Sur la figure 18, l'intersection des régressions linéaires avec l'axe défini par $C_p(T=0K)$ permet d'estimer pour chaque matrice la valeur de la constante de conversion à dilution infinie extrapolé à température nulle. Les valeurs trouvées pour l'argon et le krypton sont relativement proches, alors que la valeur trouvée pour le xénon 4-5 fois plus rapide. Ceci pourrait être dû à l'effet d'isotopes magnétiques, ~ 4 fois plus abondants dans le xénon que dans le krypton.

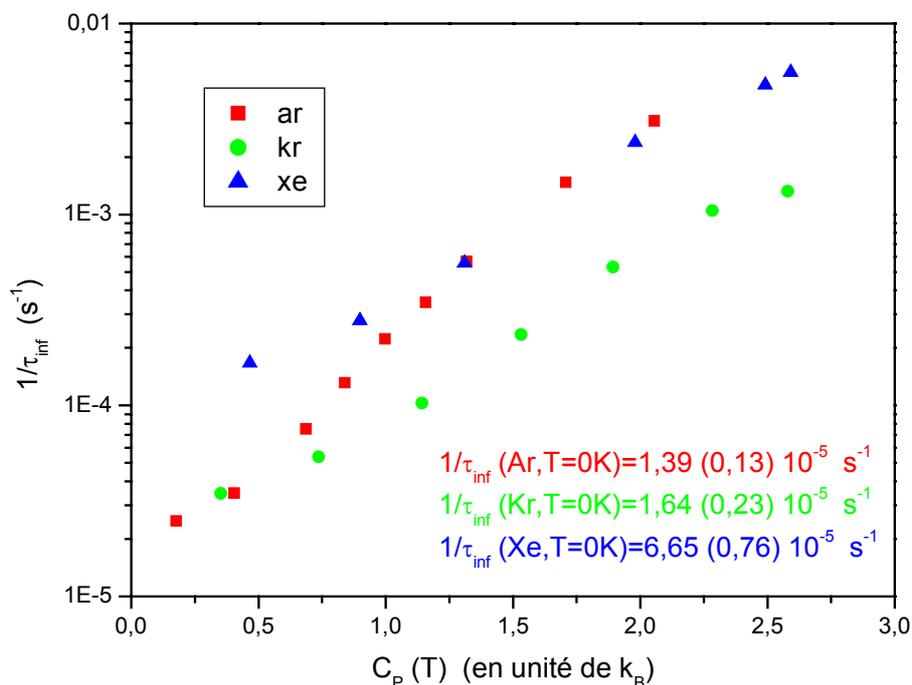


Figure 18. Comparaison de la variation de la constante de conversion à dilution infinie en fonction de la chaleur spécifique de l'argon, du krypton et du xénon. Les valeurs des constantes de conversion sont celles extrapolées par une régression linéaire à 0K.

VI. Conclusion

Nous avons mesuré, pour les quatre matrices de gaz rares, les temps de conversion de spin nucléaire de la molécule d'eau. Ainsi un déséquilibre thermodynamique entre isomères de spin ne peut rester piégé indéfiniment dans ces milieux. Plus précisément, nous avons mis en évidence, par une étude en concentration à 4,2 et 20 K, l'existence de deux domaines de conversion :

- le domaine *dilué*, qui est indépendant de la concentration. La cinétique de conversion correspondante est purement exponentielle.
- le domaine *concentré*, qui dépend de la concentration. La cinétique de conversion s'écarte d'une exponentielle pure de façon d'autant plus importante que la matrice est concentrée en eau.

Une étude des influences indésirables (support, rayonnement IR, qualité cristalline de la matrice, présence d'impuretés atmosphériques) a permis de montrer que le temps limite est vraisemblablement dû à l'interaction avec la matrice. Nous envisageons la possibilité qu'un couplage magnétique intramoléculaire entre des niveaux *ortho* et *para* soit augmenté par la matrice. Cette accélération est d'ailleurs d'autant plus importante que la température est élevée. Par exemple, à 20 K dans l'argon au 2000ème, la conversion est ~20 fois plus rapide qu'à 4,2 K. Cet effet de température a aussi été mis en évidence dans le krypton et le xénon.

Pour le deuxième domaine, nous proposons que l'interaction magnétique existant entre les protons de deux molécules d'eau distantes puisse induire une conversion de spin d'autant plus efficace que la distance moyenne entre molécules est petite. Un effet de température sur la conversion, légèrement moins efficace que l'effet en température en domaine dilué, a également été mis en évidence. De plus, une comparaison des constantes de conversion d'origine intermoléculaire à 4,2 K entre les matrices de néon, d'argon et de krypton, montre que la conversion intermoléculaire est d'autant plus efficace que le paramètre de maille conventionnelle de la matrice est petit, confirmant le fait que le mécanisme de conversion est bien un mécanisme lié à la distance moyenne entre molécules.

Chapitre VII

Modélisation des interactions magnétiques d'origine intermoléculaire

Sachant que la conversion peut être causée par un gradient de champ magnétique, nous avons développé un modèle prenant en compte les interactions entre les spins nucléaires des molécules d'eau réparties aléatoirement au sein d'une matrice de gaz rare. Il est bien connu que, sous l'action d'un potentiel perturbateur, l'état d'un système quantique à deux niveaux effectue des oscillations de Rabi entre les deux états correspondants. Dans le cas de la molécule d'eau, il existe une cohérence entre les états *ortho* et *para* couplés par un Hamiltonien d'interaction. Cette cohérence est cependant détruite assez rapidement par une collision avec les atomes de la cage, ce qui ouvre un (des) canal (aux) de conversion (s).

Dans une première partie, nous exposons les hypothèses de base utilisées afin de décrire les matrices de gaz rare et la molécule d'eau piégée. Le deuxième paragraphe présente les origines du couplage entre états appartenant à des isomères de spins différents, puis détaille la façon dont est obtenu le potentiel d'interaction magnétique entre deux molécules d'eau et les fonctions d'ondes utilisées. Le rôle essentiel des collisions non réactives et non magnétiques est présenté dans un troisième paragraphe. L'établissement des équations cinétiques décrivant la conversion au cours du temps est finalement exposé dans une quatrième partie. Les résultats du modèle sont présentés et confrontés aux données expérimentales dans le chapitre suivant.

I. Molécule d'eau isolée dans un cristal CFC à basse température

On considère une molécule H_2O isolée en matrice de gaz rare, piégée dans un site simple de substitution (figure 1) à basse température. L'influence du gradient de champ magnétique créé entre molécules d'eau voisines sur la conversion de spin nucléaire est étudiée.

I.1. Le réseau

La matrice cristallise sous forme cubique à faces centrées. Elle est composée d'atomes de GR=Ne, Ar, Kr ou Xe et est caractérisée par un paramètre de maille conventionnelle a_0 ($a_0=0,532$ nm pour l'argon à 4,2 K, voir table 1 du chapitre III pour les autres gaz rares). Les éventuels défauts, causés par les distorsions produites par l'introduction de molécules ou dus à la façon de former le cristal sont négligés. On néglige également les effets d'inhomogénéité électrostatique, de sorte que chaque monomère se situe dans un environnement électrostatique équivalent. Ceci est une restriction importante qu'il nous a été nécessaire d'introduire, le but étant d'étudier un effet d'environnement magnétique moyen et non un effet électrostatique correspondant à une catégorie particulière de molécules.

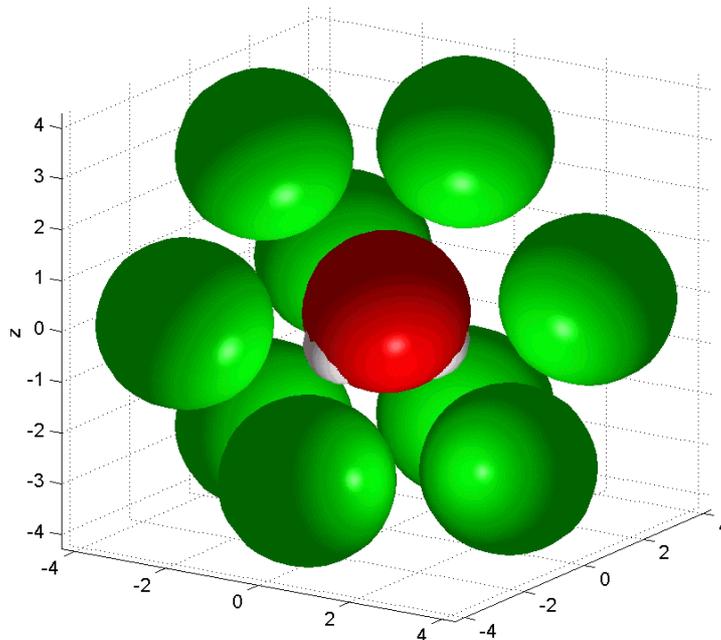


Figure 1. Molécule d'eau isolée en site simple de substitution dans une matrice de gaz rare, cristallisant sous forme cubique à faces centrées, figure d'après Michaut et col. [56].

I.2. La molécule d'eau dans sa cage

La molécule d'eau isolée en matrice de gaz rare reste en moyenne confinée dans un site simple de substitution (avec 12 premiers voisins) du cristal de gaz rare. Elle ne diffuse pas dans le réseau, ce qui est confirmé expérimentalement par le fait que l'on n'observe pas d'augmentation du nombre de polymères au cours de l'expérience. La molécule possède cependant plusieurs degrés de liberté dans sa cage : translation, vibration et rotation (figure 2). La gêne à la rotation de la molécule d'eau (engendrée par les interactions de van der Waals avec les atomes de gaz rare voisins), est modélisée en introduisant des constantes rotationnelles effectives. Les fonctions d'onde utilisées pour modéliser la molécule piégée sont les mêmes que celles décrivant la molécule libre en phase gazeuse.

Aux températures étudiées ($4,2 < T < 30$ K), seuls deux niveaux *ortho* et deux niveaux *para* sont suffisamment peuplés, et sont à prendre en compte, pour décrire la rotation de la molécule (figure 4).

Bien que la translation joue un rôle prépondérant dans la façon dont l'énergie rotationnelle de la molécule va être dissipée dans le réseau (sous forme de phonons), le centre de masse des molécules est considéré comme fixe lors du calcul du potentiel d'interaction magnétique entre molécules d'eau. Ceci constitue une bonne approximation étant donné les grandes distances moyennes étudiées (correspondant à des concentrations variant de $[H_2O/GR]=1/10000$ à $1/50$), par rapport à l'espace « libre » dans la cage.

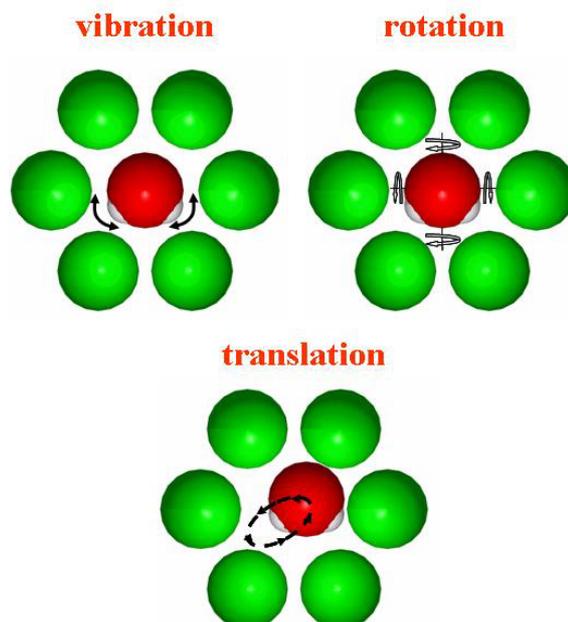


Figure 2. Récapitulatif des différents degrés de liberté de la molécule d'eau dans sa cage.

I.3. Plusieurs molécules d'eau isolées en matrice de gaz rare

La distribution des molécules d'eau dans la matrice supposée parfaite est faite de façon purement aléatoire. Lorsque deux molécules se trouvent en proches voisines, alors elles forment un dimère. Ce dimère, de par l'existence d'une liaison hydrogène interne, bloque complètement la rotation des deux molécules qui sont naturellement écartées de la statistique concernant le monomère. Par contre, l'éventuelle existence d'un gradient de champ magnétique créé par les multimères de l'eau, et donc participant au phénomène de conversion des monomères, peut être envisagé. Cependant, dans le domaine des concentrations que nous étudions, cette source potentielle de magnétisme a été négligée.

II. Potentiel d'interaction magnétique

II.1. Couplage *ortho/para* causé par un gradient de champ magnétique

Le couplage entre une molécule d'eau et un champ magnétique d'origine externe à la molécule s'écrit de façon générale comme la somme de deux termes (relatifs à chacun des deux protons, constituant la molécule) et conduit au potentiel d'interaction :

$$V = -\vec{\mu}_1 \cdot \vec{B}_1 - \vec{\mu}_2 \cdot \vec{B}_2$$

où les nombres 1 et 2 étiquettent les deux protons. $\vec{\mu}_i$ est le moment magnétique du ième proton, donné par $\vec{\mu}_i = g_p \mu_N \vec{I}_i$, où g_p est le facteur de Landé du proton, μ_N le magnéton nucléaire (~1850 fois plus faible que le magnéton de Bohr) et \vec{I}_i l'opérateur de spin nucléaire du proton correspondant. \vec{B}_i est le champ magnétique ressenti à la position du ième proton.

Dans le cas général cet hamiltonien d'interaction s'écrit sous la forme :

$$V = {}^A V + {}^S V = \frac{1}{2} g_p \mu_N (\vec{I}_1 - \vec{I}_2) \cdot (\vec{B}_1 - \vec{B}_2) + \frac{1}{2} g_p \mu_N (\vec{I}_1 + \vec{I}_2) \cdot (\vec{B}_1 + \vec{B}_2)$$

où ${}^A V$ est la partie antisymétrique du potentiel et ${}^S V$ sa partie symétrique par l'échange des deux protons 1 et 2. Or, les états *ortho* et *para* étant de symétrie différente, l'opérateur de couplage ne peut qu'être antisymétrique. Ainsi, seul ${}^A V$ est efficace pour la conversion. La

différence entre le champ magnétique ressenti par le proton 1 et le champ magnétique ressenti par le proton 2 est donnée au premier ordre par le gradient de champ magnétique :

$$\vec{B}_1 - \vec{B}_2 = (\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \frac{\partial \vec{B}}{\partial \vec{r}} + \dots$$

Ainsi, c'est un gradient de champ magnétique suffisamment important à l'échelle de la molécule qui peut coupler des états *ortho* et *para* entre eux. Il est évident que si le champ magnétique est uniforme, cet hamiltonien ne peut plus coupler les états *ortho* et *para*.

II.2. Interaction magnétique entre deux molécules d'eau

a) Caractère magnétique d'une molécule d'eau

Si on ne prend pas en compte les interactions des spins nucléaires avec les autres degrés de liberté de la molécule d'eau ou avec l'environnement, les transitions dipolaires électriques entre états *ortho* et états *para* sont interdites. La prise en considération d'un gradient de champ magnétique externe à la molécule peut par contre permettre le changement de spin nucléaire total et ainsi autoriser la conversion.

Une molécule d'eau n'est pas rigoureusement isolée. Elle peut ressentir l'influence du champ magnétique créé par une molécule d'eau voisine. Considérons un tel couple de molécules. Soient (a) la molécule responsable du champ magnétique perturbateur et (b) la molécule ressentant l'action du champ magnétique créé par (a). La figure 3 rappelle les conventions choisies.

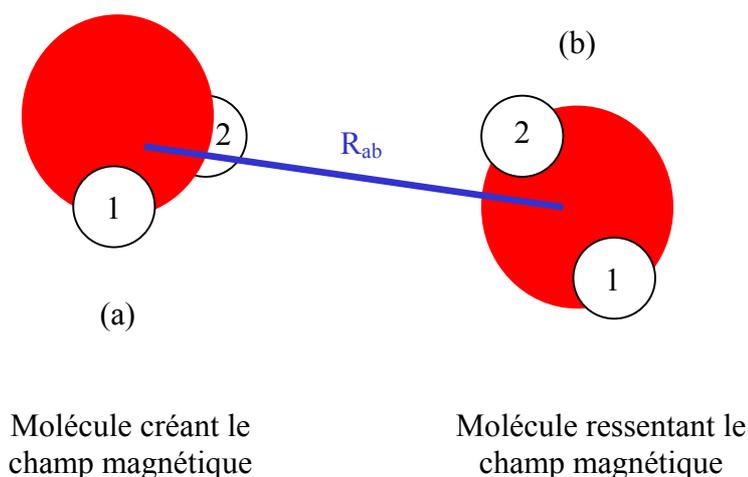


Figure 3. Etiquetage des molécules d'eau en interaction magnétique ainsi que des protons qui les constituent. R_{ab} est la distance séparant les centres de masse des deux molécules.

Considérons l'hamiltonien d'interaction $V^{(a,b)}$ entre les spins nucléaires de (b) et le champ magnétique créé par (a). Nous traitons ce potentiel comme un terme perturbatif de l'hamiltonien de vibration-rotation d'ordre zéro de la molécule d'eau isolée (b).

De façon générale, l'hamiltonien d'interaction entre la molécule (a) et la molécule (b) est la somme de deux termes. Il s'écrit [23] :

$$V^{(a,b)} = V_{I-I}^{(a,b)} + V_{I-R}^{(a,b)}$$

où le champ magnétique créé par (a) possède deux origines :

1) d'une part le spin nucléaire I des deux protons de la molécule (a). Dans ce cas l'Hamiltonien d'interaction "spins nucléaires de la molécule (b) - spins nucléaires de la molécule (a)", s'écrit [23] :

$$V_{I-I}^{(a,b)} = V_{I-I}^{(a_1,b_1)} + V_{I-I}^{(a_2,b_2)} + V_{I-I}^{(a_1,b_2)} + V_{I-I}^{(a_2,b_1)}$$

avec au premier ordre

$$V_{I-I}^{(a_1,b_1)} = \left(g_p \mu_N \right)^2 \left[\frac{\vec{I}_{a_1} \cdot \vec{I}_{b_1}}{R_{a_1,b_1}^3} - 3 \frac{(\vec{I}_{a_1} \cdot \vec{R}_{a_1,b_1})(\vec{I}_{b_1} \cdot \vec{R}_{a_1,b_1})}{R_{a_1,b_1}^5} \right]$$

où \vec{R}_{a_1,b_1} est la distance séparant le proton 1 de la molécule (a) du proton 1 de la molécule (b), exprimée dans le référentiel du laboratoire. Chacun des trois autres termes s'obtient par une permutation appropriée des indices.

2) D'autre part la rotation R de la molécule (a). En effet la rotation d'une densité de charge crée un champ magnétique. L'hamiltonien d'interaction "spin nucléaire de la molécule (b) - rotation de la molécule (a)" s'écrit comme la somme de deux termes [23] :

$$V_{I-R}^{(a,b)} = V_{I-R}^{(a,b_1)} + V_{I-R}^{(a,b_2)}$$

avec

$$V_{I-R}^{(a,b_i)} = g_{\text{eff}}(a) \mu_N \vec{I}_{b_i} \cdot \vec{J}_a$$

où $g_{\text{eff}}(a)$ est le facteur g effectif de l'interaction. Une première considération classique sur la rotation des noyaux (en considérant ceux-ci comme formant des boucles de courant) donne un facteur g_{eff} compris entre 0,16 et 0,4 en fonction de l'axe de rotation considéré. Or, ce raisonnement simpliste ne tient pas compte des électrons. Un facteur plus réaliste est estimé à partir de l'analyse de Burke et Strandberg [143]. En étudiant l'effet Zeeman *au premier ordre*, les auteurs déterminent les composantes *diagonales* du tenseur gyromagnétique à partir de données spectroscopiques dans le domaine millimétrique. En nous aidant de leur résultats, et en calculant la perturbation Zeeman au premier ordre pour les 4 états (0_{00} , 1_{01} , 1_{11} et 1_{10}) nous trouvons que le facteur g_{eff} n'est pas supérieur à 0,7.

D'après [23], la probabilité de conversion prenant en compte ces deux sources de champ magnétique intermoléculaire est proportionnelle à $\left(1 + (g_{\text{eff}} / g_p)^2\right)$. Or, nous trouvons une valeur de ce rapport inférieure à 1,04. Autrement dit, le couplage des spins nucléaires de la molécule (b) avec le dipôle magnétique créé par la rotation de la molécule (a) est deux ordres de grandeur moins efficace que le couplage avec les dipôles magnétiques dus aux spins nucléaires de la molécule (a). Les effets de la rotation sur la conversion de spin nucléaire seront donc négligés par la suite. Par conséquent, la définition d'une molécule dite magnétique par rapport à une molécule dite non magnétique s'en trouve simplifiée :

- Les molécules d'eau se trouvant dans un état *para* ($I=0$) seront considérées comme "non-magnétiques",
- Les molécules se trouvant dans un état *ortho* ($I=1$) seront désignées comme "magnétiques".

b) Obtention du potentiel d'interaction

La méthode permettant d'obtenir le potentiel $V_{I-I}^{(a,b)}$ est détaillée en annexe et repose sur la méthode décrite dans la référence [23], dont nous rappelons ici les principales étapes.

Tout d'abord, le potentiel $V_{I-I}^{(a_1, b_1)}$ peut s'écrire en notation conventionnelle (tenseur sphérique) sous la forme [2] :

$$V_{I-I}^{(a_1, b_1)} = (g_p \mu_N)^2 [T_0(a_1, b_1) + T_0'(a_1, b_1) + T_{-1}(a_1, b_1) + T_1(a_1, b_1) + T_{-2}(a_1, b_1) + T_2(a_1, b_1)]$$

où les T_q ($q = 0, \pm 1, \pm 2$) sont les produits d'une fonction proportionnelle à une harmonique sphérique d'ordre deux (agissant sur les orientations de la molécule) et d'un opérateur agissant uniquement sur les degrés de liberté de spin nucléaire.

On effectue ensuite un développement limité de ce potentiel en fonction de (d/R_{ab}) , où d est la distance séparant deux protons au sein d'une même molécule et R_{ab} la distance séparant le centre de masse des deux molécules (a) et (b). L'ordre zéro ne participe pas à la conversion puisqu'il est indépendant de l'orientation de la molécule. Seul l'ordre un est pris en compte. Les ordres supérieurs sont négligés.

Le calcul des éléments de matrice de ce potentiel nécessite d'introduire au préalable les fonctions d'onde de la molécule.

Redington et Milligan ont employé dans la référence [43] un potentiel d'interaction dipolaire magnétique moyen introduit par Wigner [21]. Il ne prend pas en compte de façon détaillée les différents couplages entre états dégénérés correspondant à un même niveau d'énergie rotationnel. L'avantage est qu'il est obtenu de façon très simple, comme décrit dans [43]. Nous testons la validité de ce potentiel au chapitre VIII.

II.3. Fonction d'onde totale de la molécule d'eau

La fonction d'onde totale d'une molécule d'eau libre est le produit de diverses contributions : fonctions d'onde électronique, vibrationnelle, rotationnelle et de spin nucléaire total. Les fonctions d'onde électronique et vibrationnelle étant symétriques dans leur état fondamental, nous ne considérons plus que les fonctions d'onde rotationnelles et de spin nucléaire. La fonction d'onde totale doit être antisymétrique par l'échange des deux protons, afin de respecter le principe d'indiscernabilité des particules identiques (de type fermions), ce qui conduit à faire la distinction entre molécules d'eau *ortho* et molécules d'eau *para*.

Comme cette molécule est un rotateur asymétrique, les fonctions d'onde rotationnelles peuvent se développer sur la base des fonctions d'onde du rotateur symétrique (chapitre I). Les fonctions d'onde des états relatifs aux quatre niveaux rotationnels susceptibles d'intervenir dans le mécanisme de conversion sont données table 1. Ce sont les états qui diagonalisent l'hamiltonien de vibration-rotation d'ordre zéro de la molécule d'eau.

	Fonctions d'onde de spin nucléaire	Fonctions d'onde rotationnelles
<i>ortho</i>	$ I=1, M_I=1\rangle = +\rangle_1 +\rangle_2$ $ I=1, M_I=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(+\rangle_1 -\rangle_2 + -\rangle_1 +\rangle_2)$ $ I=1, M_I=-1\rangle = -\rangle_1 -\rangle_2$	$ 1_{01}, M_J\rangle = J=1, K=0, M_J\rangle$ $ 1_{10}, M_J\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(J=1, K=1, M_J\rangle + J=1, K=-1, M_J\rangle)$
<i>para</i>	$ I=0, M_I=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(+\rangle_1 -\rangle_2 - -\rangle_1 +\rangle_2)$	$ 0_{00}, 0\rangle = J=0, K=0, M_J=0\rangle$ $ 1_{11}, M_J\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(J=1, K=1, M_J\rangle - J=1, K=-1, M_J\rangle)$

Table 1. Fonctions d'onde de spin nucléaire et de rotation des quatre états impliqués aux températures concernées (rotateur asymétrique libre). J , K_a et K_c sont les nombres quantiques décrivant la rotation (chapitre I). M_J est la projection de \vec{J} , nombre quantique rotationnel, sur l'axe Z du référentiel du laboratoire.

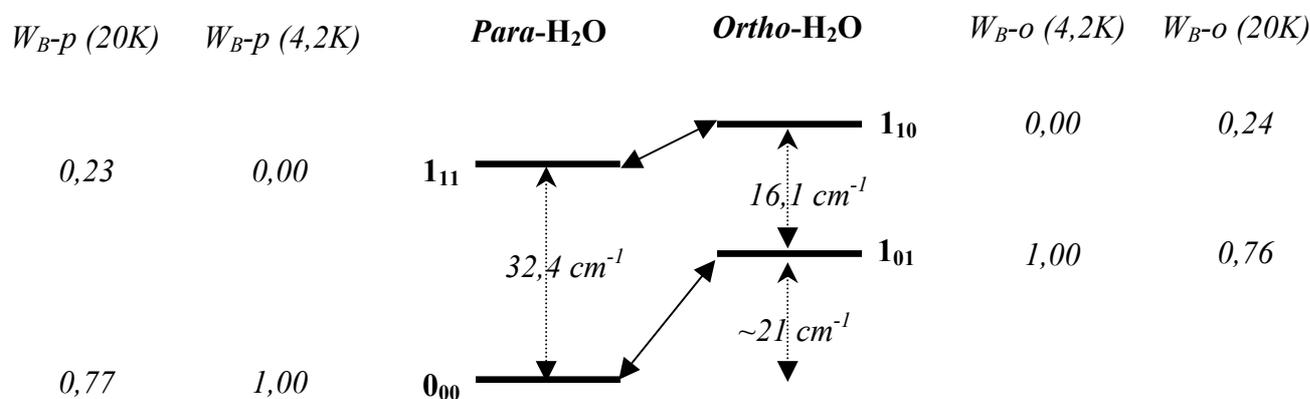


Figure 4. Niveaux d'énergie ortho et para impliqués dans la conversion de spin à basse température. Les écarts en énergie sont ceux reportés pour la matrice d'argon au chapitre V. Les populations correspondantes sont données à 4,2 et 20 K pour comparaison, pour un équilibre de Boltzmann des espèces ortho et para (avec 1,00 = 100. Les flèches joignant un niveau de rotation ortho à un niveau para figurent les deux canaux de conversion possibles pour le rotateur symétrique libre.

Les quatre fonctions d'ondes de spin nucléaire (trois *ortho* et une *para*) sont également données dans la table 1, où $|\pm\rangle_i$ est la fonction d'onde du ième proton de la molécule d'eau considérée. I et M_I représentent le nombre quantique de spin nucléaire total et sa projection sur l'axe Z.

Etant donné que notre étude est réalisée à basse température, comme déjà mentionné, seuls quatre niveaux d'énergie sont suffisamment peuplés. Ceux-ci (ainsi que leurs écarts en énergie et la population correspondante à 4,2 et 20 K) sont représentés sur la figure 4. Les deux canaux de couplage, dus au potentiel d'interaction magnétique d'origine intermoléculaire $V_{I-I}^{(a,b)}$, sont représentés par des flèches joignant le niveau 1_{10} au niveau 1_{11} et le niveau 1_{01} au niveau 0_{00} .

II.4. Fonction d'onde d'un couple de molécules d'eau

La fonction d'onde du système formé par deux molécules interagissantes (a) et (b) est donnée par

$$|\psi\rangle = |J_{KaKc} M_J(a), IM_I(a), J'_{Ka'Kc'} M'_{J'}(b), I'M'_{I'}(b)\rangle$$

Le symbole "prime" étiquette la molécule (b). Si les deux molécules sont *ortho*, $|\psi\rangle$ est dégénéré 81 fois étant donné que chaque fonction d'onde correspondant à une molécule d'eau est dégénérée 9 fois, alors que si une molécule (a) est *ortho* et la molécule (b) *para*, $|\psi\rangle$ n'est dégénéré que 9 fois, si $J(b)=0$, ou 27 fois si $J(b)=1$.

Notons que le champ magnétique ressenti par une molécule d'eau quelconque est en fait la résultante du champ magnétique de chacune des autres molécules d'eau présentes dans la matrice. Il faudrait en toute rigueur considérer une fonction d'onde totale prenant en compte l'ensemble des états de toutes les molécules d'eau. Nous avons choisi, à la manière de Motizuki et Nagamiya [23], de traiter cette interaction globale par couple de molécules, en supposant que les éventuels termes d'interférences entre différents couples sont négligeables.

III. Rôle des collisions de H₂O avec la cage

L'interaction magnétique entre molécules d'eau autorise un couplage entre états *ortho* et *para* (figure 4). Cependant, l'action seule de ce potentiel perturbatif ne permet pas de convertir la molécule d'eau en l'un ou l'autre des isomères de spin, étant donnée l'existence d'une cohérence entre les états *ortho* et *para*, couplés par $V_{I-I}^{(a,b)}$. La molécule, étant initialement dans un état *ortho* ou *para*, se retrouve théoriquement en oscillation de Rabi entre les deux niveaux correspondants. Ses collisions avec la cage ont donc un rôle prépondérant dans le mécanisme de conversion puisqu'elles vont interrompre les oscillations de Rabi et figer la molécule dans l'état *ortho* ou l'état *para*.

Afin de déterminer un ordre de grandeur de la vitesse de conversion induite par les interactions dipolaires magnétiques d'origine intermoléculaire (H₂O-H₂O), nous avons, dans un premier temps, effectué une analyse géométrique, en étudiant la translation de l'eau dans un puits de potentiel à symétrie sphérique. Une analyse phénoménologique a été faite par la suite, consistant à introduire un taux de relaxation collisionnelle évalué expérimentalement. Il convient dans un premier temps de définir la façon dont nous modélisons l'échange d'énergie entre le réseau et la molécule.

III.1. Absorption et émission de phonons

Soient *o* et *p* respectivement un état *ortho* et un état *para* couplés par le potentiel $V_{I-I}^{(a,b)}$, tel que $\langle o | V_{I-I}^{(a,b)} | p \rangle \neq 0$. L'énergie rotationnelle gagnée ou perdue par la molécule lors de la conversion de spin nucléaire est respectivement cédée ou gagnée par le réseau sous forme d'échange à un phonon, étant donné que les énergies mises en jeu sont inférieures à la fréquence de coupure du réseau (voir partie A du chapitre III). Ces échanges de phonons sont modélisés par analogie avec les échanges de photons avec un corps noir en équilibre thermodynamique : on note $a_{o \rightarrow p}$, $b_{o \rightarrow p}$ et $b_{p \rightarrow o}$ respectivement le taux d'émission spontanée, stimulée et le taux d'absorption de phonons. Nous avons choisi d'employer une lettre minuscule à la place d'une majuscule pour une raison qui deviendra évidente au paragraphe IV.

Nous pouvons démontrer que d'après nos hypothèses de départ sur les fonctions d'ondes de la molécule d'eau, l'hamiltonien d'interaction ne donne lieu qu'à deux canaux de conversions représentés sur la figure 4. Ainsi, nous devons être en mesure de déterminer la valeur des six coefficients intervenant dans le modèle (trois par canaux, dont on a une

représentation sur la figure 5). Dans la pratique, les quatre coefficients d'émission s'expriment en fonction des deux coefficients d'absorption $b_{0_{00} \rightarrow 1_{01}}$ et $b_{1_{11} \rightarrow 1_{10}}$ (voir paragraphe IV).

Nous admettons implicitement dans notre modèle que la collision est efficace : le réseau cède ou gagne un phonon sans restriction lorsqu'il est sollicité, étant donné que les énergies mises en jeux se situent dans la bande de phonons du réseau.

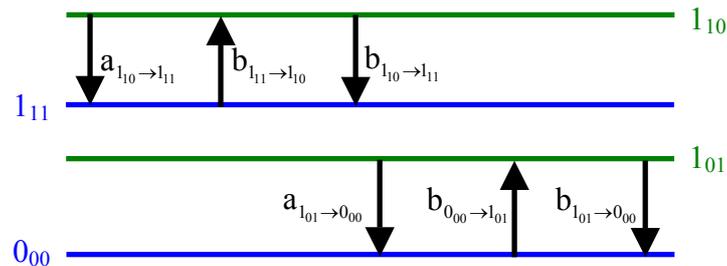


Figure 5. Visualisation des taux d'émissions spontanée et stimulée, ainsi que d'absorption de phonons intervenant dans la conversion de spin nucléaire de la molécule d'eau isolée en matrice de gaz rare.

III.2. Détermination du taux d'absorption de phonon : approche géométrique

Cette approche est celle qu'ont réalisée Redington et Milligan en 1963 [43], afin d'étudier l'influence du paramagnétisme de O₂ sur la conversion de spin nucléaire de H₂O isolé en matrice. Notre raisonnement est en tout point similaire, excepté le fait que la source du champ magnétique est une autre molécule d'eau.

Tout d'abord, la molécule d'eau dans sa cage (qui est supposée de symétrie sphérique [144]) est libre de se translater d'une distance notée $2R$. Son rayon de van der Waals étant plus petit que $a_0 / \sqrt{2}$, le rayon de la cage sphérique est estimé par $2R = \left(\frac{a_0}{\sqrt{2}} - D_{VDW} \right)$ (où D_{VDW} est le double du rayon de van der Waals de la molécule d'eau, figure 6). Nous ne considérons que l'état translationnel fondamental, qui ne change pas la symétrie de la fonction d'onde totale par l'échange des deux protons.

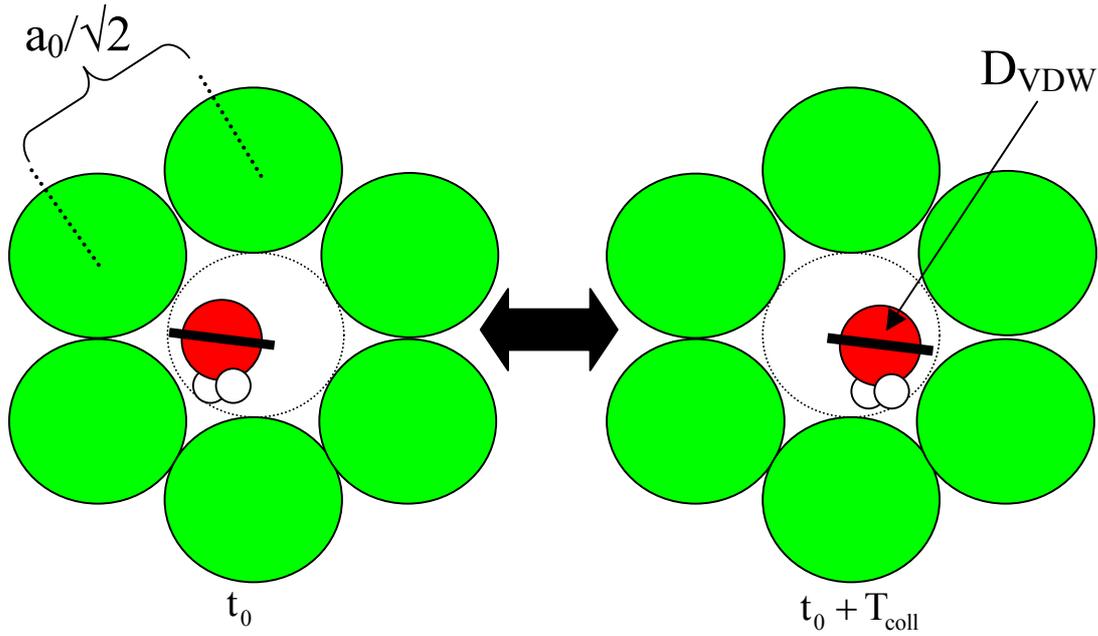


Figure 6. Schéma 2D représentant l'environnement d'une molécule d'eau. D_{VDW} est le double du rayon de van der Waals de la molécule d'eau.

La probabilité qu'a la molécule d'absorber un phonon d'énergie égale à l'énergie séparant un niveau *para* d'un niveau *ortho* est calculée en supposant une perturbation dépendante du temps de façon harmonique et dans laquelle interviennent les quantités suivantes : T_{coll} est l'intervalle de temps entre deux collisions, t_{coll} la "durée" d'une collision, ω_{o-p} la différence d'énergie entre les niveaux o et p, $|V_{I-I}^{(a,b)}|$ l'élément de matrice du potentiel d'interaction magnétique correspondant et ω est la pulsation relative à la perturbation. Etant donné que le mouvement de la molécule d'eau dans sa cage ne peut être assimilé à un mouvement harmonique simple défini par une seule fréquence, et étant donné que le potentiel perturbateur dans lequel la molécule est plongée, est également dépendant du temps, Redington et Milligan [43] ont posé $\omega=0$ afin d'obtenir un ordre de grandeur de la probabilité de conversion. Par conséquent, la probabilité d'absorption d'un phonon est donnée par le produit :

$$b_{p \rightarrow o}^{(a,b)} \approx \left(4 \sin^2 \left(\omega_{o-p} t_{coll} / 2 \right) \frac{|V_{I-I}^{(a,b)}|^2}{\hbar^2 \omega_{o-p}^2} \right) \left(\frac{1}{T_{coll}} \right)$$

Le premier facteur est la probabilité de transition engendrée par une perturbation indépendante du temps. Le deuxième facteur est le terme de décohérence. En effet sans collision avec la cage, la molécule effectuerait une oscillation de Rabi permanente entre les deux états o et p. La collision de H₂O à intervalles de temps réguliers vient rompre la cohérence entre les deux états, permettant ainsi à la molécule de passer dans un état o ou p (et donc de changer de spin nucléaire total). La durée d'une collision est un concept peu précis en matrice, étant donné que la molécule piégée est sans cesse en contact avec les atomes du réseau les plus proches. Par conséquent, on ne peut définir avec précision quand commence et quand s'arrête une collision. L'estimation de cette "durée" est donc faite en considérant l'hypothèse simplificatrice que la molécule est en "collision" la moitié du temps entre deux collisions (i.e. $t_{\text{coll}} = T_{\text{coll}}/2$).

Il est possible de déterminer T_{coll} , connaissant l'énergie du premier niveau de translation d'une particule piégée dans une boîte sphérique, et en exprimant cette énergie en fonction de la vitesse de la particule ($v \sim R/T_{\text{coll}}$) :

$$E_{\text{K}} = \frac{h^2}{8m_{\text{H}_2\text{O}}R^2} = \frac{1}{2}m_{\text{H}_2\text{O}} \left(\frac{R}{T_{\text{coll}}} \right)^2$$

où $m_{\text{H}_2\text{O}}$ est la masse de la molécule d'eau, et h la constante de Planck, R étant le rayon de la boîte sphérique. On trouve dans l'argon une valeur de $T_{\text{coll}} = 5.10^{-13} \text{ s}^{-1}$. De plus pour le domaine d'énergie considéré, compte tenu de la durée d'une collision ($\omega_{\text{op}} t_{\text{coll}} / 2 \approx 0,083$), on peut écrire en bonne approximation que $\sin^2(\omega_{\text{op}} t_{\text{coll}} / 2) / \omega_{\text{op}}^2 \approx t_{\text{coll}}^2 / 4$, d'ou :

$$b_{\text{p} \rightarrow \text{o}}^{(\text{a,b})} \approx \frac{T_{\text{coll}}}{4} \left| V_{\text{I-I}}^{(\text{a,b})} \right|^2$$

avec $\left| V_{\text{I-I}}^{(\text{a,b})} \right|$ et T_{coll} exprimés respectivement en Hz et s. Notons que cette approximation n'est valable que dans la limite où la durée et le temps de collision sont estimés correctement.

III.3. Détermination du taux d'absorption de phonon : Approche phénoménologique

Le modèle de relaxation quantique a été développé par Chapovsky [32] s'appuyant sur des travaux de Curl et col. [31]. Ce modèle, présenté dans l'annexe A, est habituellement utilisé pour décrire la conversion de spin nucléaire due à des couplages magnétiques intramoléculaires, par des collisions non réactives et non magnétiques, en phase gazeuse. Nous nous proposons d'adapter ce modèle pour les interactions magnétiques agissant entre molécules d'eau isolées en matrice.

Nous introduisons deux taux de relaxation collisionnelle, $\Gamma_{0_{00} \rightarrow 1_{01}}$ et $\Gamma_{1_{11} \rightarrow 1_{10}}$, dont l'ordre de grandeur est évalué expérimentalement par la mesure des largeurs de raies ro-vibrationnelles (chapitre V). Pour des raisons de simplicité, nous exprimons ces taux en cm^{-1} par la relation $\Gamma(\text{cm}^{-1}) = \Gamma(\text{s}^{-1})/c$, où c est la célérité de la lumière dans le vide. Les probabilités d'absorption d'un phonon par la molécule sont données par :

$$b_{0_{00} \rightarrow 1_{01}}^{(a,b)} = \frac{2\Gamma_{0_{00} \rightarrow 1_{01}}}{\Gamma_{0_{00} \rightarrow 1_{01}}^2 + \omega_{0_{00} \rightarrow 1_{01}}^2} \left| V_{1-1}^{(a,b)}(0_{00} \rightarrow 1_{01}) \right|^2$$

et

$$b_{1_{11} \rightarrow 1_{10}}^{(a,b)} = \frac{2\Gamma_{1_{11} \rightarrow 1_{10}}}{\Gamma_{1_{11} \rightarrow 1_{10}}^2 + \omega_{1_{11} \rightarrow 1_{10}}^2} \left| V_{1-1}^{(a,b)}(1_{11} \rightarrow 1_{10}) \right|^2$$

où $\omega_{1_{11} \rightarrow 1_{10}}$ et $\omega_{0_{00} \rightarrow 1_{01}}$ sont les écarts d'énergie sur les figures 4 et 5.

En calculant les éléments de matrice du potentiel dipolaire magnétique d'origine intermoléculaire entre les états 1_{11} et 1_{10} , on trouve la relation :

$$\left| V_{1-1}^{(a,b)}(1_{11} \rightarrow 1_{10}) \right|^2 = 3 \left| V_{1-1}^{(a,b)}(0_{00} \rightarrow 1_{01}) \right|^2$$

III.4. Calcul des éléments de matrice du potentiel intermoléculaire

Le calcul de $\left| V_{1-1}^{(a,b)}(0_{00} \rightarrow 1_{01}) \right|^2$ a été effectué suivant la méthode développée par Motizuki et Nagamiya [23] dans le cas du *para*-H₂ solide : les éléments de matrice entre l'état 0_{00} et l'état 1_{01} sont calculés pour toutes les dégénérescences possibles (M_J, M_I). On montre

(annexe B) que tous ces éléments de matrice s'expriment à partir de dix fonctions $f=f(X,Y,Z,d)$, données en annexe B où X,Y et Z sont les coordonnées relatives entre deux molécules, exprimées dans le repère du laboratoire et d est la distance séparant deux protons situés dans une même molécule. $\left|V_{I-I}^{(a,b)}(0_{00}-1_{01})\right|^2$ est moyenné sur les états $g_{(a)}$ de la molécule (a) responsable du champ de la façon suivante :

$$\left|V_{I-I}^{(a,b)}(0_{00}-1_{01})\right|^2 = \frac{1}{g_{(a)}} \sum_{M_I, M_J} \left| \langle \Psi_{0_{00}} | V_{I-I}^{(a,b)} | \Psi_{1_{01}} \rangle \right|^2$$

La somme couvre tous les M_I et M_J des deux molécules (a) et (b).

Etant donné que l'on a nécessairement, aux températures étudiées, $I=J=1$ pour la molécule responsable du champ, $g_{(a)}$ est égal à 9.

Cette expression s'écrit en fonction des dix fonctions f comme dans [32] :

$$\left|V_{I-I}^{(a,b)}(0_{00}-1_{01})\right|^2 = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{g_p^2 \mu_N^2}{\hbar} \right)^2 \frac{1}{g_{(a)}} \sum_{i=0}^9 C_i |f_i(a,b)|^2$$

où les C_i sont des coefficients donnés par :

$$\begin{array}{rcl} C_0 & = & 27 \\ C_1 + C_2 & = & 63 \\ C_3 + C_4 & = & 675 \\ C_5 & = & 108 \\ C_6 + C_7 & = & 112,5 \\ C_8 + C_9 & = & 108 \end{array}$$

IV. Modélisation de la cinétique de conversion

Nous avons choisi de répartir aléatoirement les molécules d'eau dans la matrice. Puis nous évaluons les taux d'émission et d'absorption de phonons pour chaque monomère, en fonction de son environnement magnétique. L'évolution dans le temps de la probabilité pour une molécule de changer de spin nucléaire, après création d'un déséquilibre thermodynamique, est modélisée avec le formalisme des équations cinétiques.

En considérant l'ensemble des N monomères présents dans la matrice, le problème est posé en terme d'un système de N équations différentielles couplées du premier ordre. L'équation cinétique décrivant la probabilité pour une molécule (b) d'être dans un état *ortho* s'écrit, compte tenu des quatre niveaux suffisamment peuplés (figure 4) :

$$-\dot{P}_o^{(b)}(t) = P_{l_{01}}^{(b)}(t) \left(A_{l_{01} \rightarrow 0_{00}}^{(b)}(t) + B_{l_{01} \rightarrow 0_{00}}^{(b)}(t) \right) + P_{l_{10}}^{(b)}(t) \left(A_{l_{10} \rightarrow l_{11}}^{(b)}(t) + B_{l_{10} \rightarrow l_{11}}^{(b)}(t) \right) - P_{0_{00}}^{(b)}(t) B_{0_{00} \rightarrow l_{01}}^{(b)}(t) - P_{l_{11}}^{(b)}(t) B_{l_{11} \rightarrow l_{10}}^{(b)}(t)$$

où $A_{o \rightarrow p}^{(b)}(t)$, $B_{o \rightarrow p}^{(b)}(t)$ et $B_{p \rightarrow o}^{(b)}(t)$ sont respectivement le taux d'émission spontanée, le taux d'émission stimulée et le taux d'absorption de phonons, dépendants du temps.

Lors du retour à l'équilibre thermodynamique, le nombre de molécules *ortho* varie au cours du temps. Sachant que seules ces molécules sont considérées comme possédant un caractère magnétique permettant d'induire un couplage entre états *ortho* et *para*, il devient évident que les taux d'absorption et d'émission de phonons dépendent eux aussi du temps. Cette dépendance temporelle qui traduit l'apparition ou la disparition d'un champ dipolaire magnétique dans le réseau est modélisée par une pondération de ces taux par la probabilité qu'a une molécule (a) de posséder un champ dipolaire magnétique (donné par la probabilité qu'une molécule possède un caractère *ortho*). Une sommation est ensuite effectuée sur toutes les molécules produisant un champ magnétique dipolaire :

$$A_{l_{01} \rightarrow 0_{00}}^{(b)}(t) + B_{l_{01} \rightarrow 0_{00}}^{(b)}(t) = \sum_{a \neq b} \left(a_{l_{01} \rightarrow 0_{00}}^{(a,b)} + b_{l_{01} \rightarrow 0_{00}}^{(a,b)} \right) P_o^{(a)}(t)$$

$$B_{0_{00} \rightarrow l_{01}}^{(b)}(t) = \sum_{a \neq b} b_{0_{00} \rightarrow l_{01}}^{(a,b)} P_o^{(a)}(t)$$

$$A_{l_{10} \rightarrow l_{11}}^{(b)}(t) + B_{l_{10} \rightarrow l_{11}}^{(b)}(t) = \sum_{a \neq b} \left(a_{l_{10} \rightarrow l_{11}}^{(a,b)} + b_{l_{10} \rightarrow l_{11}}^{(a,b)} \right) P_o^{(a)}(t)$$

$$B_{l_{11} \rightarrow l_{10}}^{(b)}(t) = \sum_{a \neq b} b_{l_{11} \rightarrow l_{10}}^{(a,b)} P_o^{(a)}(t)$$

Les quantités $a_{o \rightarrow p}^{(a,b)}$, $b_{o \rightarrow p}^{(a,b)}$ et $b_{p \rightarrow o}^{(a,b)}$ désignent les taux d'émissions spontanée et stimulée et les taux d'absorption de phonons indépendants du temps, précédemment définis. L'indice (a,b) signifie que le terme $\left| V_{I-I}^{(a,b)} \right|^2$ est calculé entre deux molécules (a) et (b).

Les temps caractéristiques de conversion étant relativement lents par rapport aux fluctuations de collisions d'une molécule dans sa cage, on peut considérer que chaque catégorie de molécule (*ortho* et *para*) est instantanément à l'équilibre de Boltzmann. Dans ce cas, le problème se simplifie, puisque l'on peut écrire :

$$-\dot{P}_o^{(b)}(t) = P_o^{(b)}(t)R_{o \rightarrow p}^{(b)}(t) - P_p^{(b)}(t)R_{p \rightarrow o}^{(b)}(t)$$

$$R_{o \rightarrow p}^{(b)}(t) = W_B(1_{01})\left(A_{1_{01} \rightarrow 0_{00}}^{(b)}(t) + B_{1_{01} \rightarrow 0_{00}}^{(b)}(t)\right) + W_B(1_{10})\left(A_{1_{10} \rightarrow 1_{11}}^{(b)}(t) + B_{1_{10} \rightarrow 1_{11}}^{(b)}(t)\right)$$

avec et

$$R_{p \rightarrow o}^{(b)}(t) = W_B(0_{00})B_{0_{00} \rightarrow 1_{01}}^{(b)}(t) + W_B(1_{11})B_{1_{11} \rightarrow 1_{10}}^{(b)}(t)$$

où $W_B(0_{00})$, $W_B(1_{11})$, $W_B(1_{01})$ et $W_B(1_{10})$ sont les termes de population de Boltzmann définis par :

$$W_B(i) = \frac{(2I_i + 1)(2J_i + 1)\exp(-1,44 \tilde{E}_i / T)}{\sum_{j \in o \text{ ou } p} (2I_j + 1)(2J_j + 1)\exp(-1,44 \tilde{E}_j / T)}$$

\tilde{E}_i , exprimé en cm^{-1} , est l'énergie de rotation du niveau i , déterminée à partir des constantes rotationnelles réduites qui traduisent la gêne à la rotation de la molécule d'eau, engendrée par la matrice.

Notons en outre que $P_{ortho}^{(b)}(t) = P_{1_{01}}^{(b)}(t) + P_{1_{10}}^{(b)}(t)$ et $P_{ortho}^{(b)}(t) + P_{para}^{(b)}(t) = 1$.

En considérant l'équilibre thermodynamique (au temps t infini), on obtient une condition que doivent satisfaire les coefficients $a_{o \rightarrow p}$, $b_{o \rightarrow p}$ et $b_{p \rightarrow o}$. On en déduit la relation suivante :

$$R_{o \rightarrow p}^{(b)}(t) + R_{p \rightarrow o}^{(b)}(t) = \frac{R_{p \rightarrow o}^{(b)}(t)}{P_o(\infty)}$$

Le système d'équations cinétiques ne dépend plus alors que des termes d'absorption de phonons $B_{0_{00} \rightarrow 1_{01}}^{(b)}(t)$ et $B_{1_{11} \rightarrow 1_{10}}^{(b)}(t)$. Les N équations cinétiques s'écrivent finalement :

$$\dot{P}_o^{(b)}(t) = \left(\frac{R_{p \rightarrow o}^{(b)}(t)}{P_o(\infty)} \right) (P_o(\infty) - P_o^{(b)}(t))$$

$$\text{avec } R_{p \rightarrow o}^{(b)}(t) = \sum_{a \neq b} (W_B(0_{00})b_{0_{00} \rightarrow 1_{01}}^{(b)} + W_B(1_{11})b_{1_{11} \rightarrow 1_{10}}^{(b)}) P_o^{(a)}(t)$$

Ces équations différentielles couplées du premier ordre sont résolues numériquement pour un nombre N de molécules dont les positions ont été tirées au hasard, correspondant à une concentration donnée. Les résultats issus de ce modèle sont présentés dans le chapitre suivant où ils sont comparés aux résultats expérimentaux.

V. Détails d'ordre technique

Le programme codant les modèles présentés dans ce chapitre a été écrit en langage Matlab (version 7.2) et a été exécuté sur une station de travail HP 8400 équipée de deux processeurs intel Xéon dual core.

V.1. Nécessité d'introduire un temps de conversion dilué au modèle

Il est important de noter que l'intégration dans le temps des N équations décrivant la cinétique de conversion, conduit à une solution non exponentielle. La conversion est très rapide en début de cinétique : ceci s'explique par le fait que les molécules les plus proches se convertissent préférentiellement du fait de la forte dépendance de l'interaction dipolaire magnétique en fonction de la distance. Les molécules les plus éloignées entre elles se convertiront plus lentement donnant lieu à une queue de conversion qui s'étale relativement loin dans le temps, comme on peut le constater sur la figure 7. Pour des concentrations en eau de l'ordre de $[H_2O/Ar]=1/500$, seulement la moitié des molécules *ortho* s'est convertie au bout d'un mois ! Le mécanisme de conversion d'origine intermoléculaire est donc un mécanisme extrêmement lent pour des dilutions supérieures au 500ème.

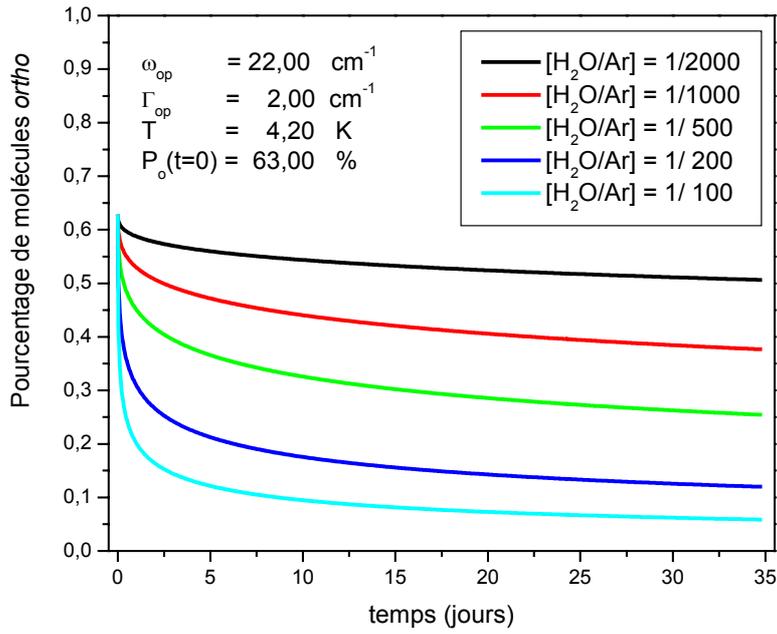


Figure 7. Modélisation de la cinétique de conversion de l'eau isolée en matrice d'argon à 4,2 K pour différentes concentrations.

Nous avons pris le parti (voir chapitre précédent) d'ajuster par une exponentielle toutes les cinétiques de conversion expérimentales. Afin d'appliquer la même méthode d'ajustement aux résultats du modèle, pour les comparer quantitativement aux résultats expérimentaux, il est nécessaire d'inclure comme paramètre au modèle, le temps de conversion "à dilution infinie".

Ainsi, l'influence des biais introduits par l'ajustement exponentiel sur une cinétique qui ne l'est qu'approximativement, se reporte de façon identique sur les données expérimentales et celles issues du modèle. Le système des N équations différentielles couplées s'écrit alors :

$$\dot{P}_o^{(b)}(t) = \left(k_{\text{inf}} + \frac{R_{p \rightarrow o}^{(b)}(t)}{P_o(\infty)} \right) (P_o(\infty) - P_o^{(b)}(t))$$

avec

$$k_{\text{inf}} = \frac{1}{\tau_{\text{inf}}}$$

où la valeur qui est attribuée à τ_{inf} est celle du temps de conversion à dilution infinie mesurée expérimentalement.

Lorsque nous employons dans la suite l'expression *taux de conversion d'origine intermoléculaire*, celui-ci a été obtenu en appliquant le même traitement qu'aux résultats expérimentaux, c'est à dire en retranchant le taux de conversion k_{inf} à l'inverse du temps de conversion global déterminé par l'ajustement exponentiel.

V.2. Critère de convergence

Le principe du programme consiste à attribuer un emplacement aléatoire aux impuretés situées dans un mono-cristal CFC, puis à calculer la valeur du potentiel d'interaction magnétique intermoléculaire créé par toutes les molécules (a) successivement sur toutes les molécules (b) (figure 3). La résolution du problème correspond finalement à la résolution numérique du système d'équations différentielles couplées du premier ordre.

Dû au nombre restreint de molécules prises en compte et au fait que le potentiel dépend des orientations et des positions relatives, le traitement que nous avons effectué conduit de façon inévitable à des approximations. Afin de minimiser ce problème, les étapes précédentes sont répétées un grand nombre de fois. Un critère de convergence standard $(\sum_t P_o(t,i) - \sum_t P_o(t,i-1))^2$ a été mis en place afin de déterminer à quelle itération le calcul pouvait être raisonnablement suspendu. $P_o(t,i)$ est la probabilité de la i ème itération qu'une molécule d'eau devienne *ortho* au cours du temps, $P_o(t,i-1)$ étant la même probabilité mais à l'itération précédente. Typiquement le temps de conversion est estimé à mieux que 0,1% pour une concentration en eau de 1/1000 à 4,2 K avec ~1000 itérations et un réseau cristallin défini par une arrête de 6,9 nm. Cela correspond à une diminution d'environ trois ordres de grandeur du critère de convergence par rapport à la considération d'une seule itération (figure 8). Le temps de calcul correspondant à ces 1000 itérations est d'environ une minute alors qu'il faudrait trois heures avec une concentration de 1 %.

Augmenter la taille du réseau CFC accroît également le temps de calcul. Par exemple, pour une concentration en eau de 1/500 avec 1000 itérations, sept minutes de calcul sont nécessaires avec une arrête de 6,9 nm. Il faut compter un peu moins de deux jours pour une arrête doublée.

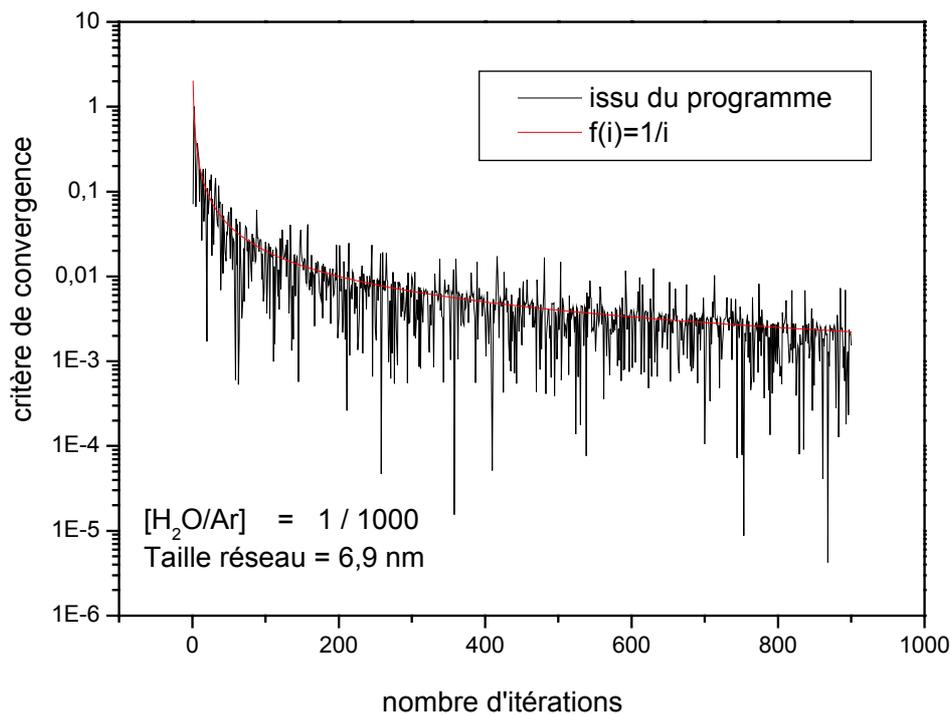


Figure 8. Evolution du critère de convergence utilisé en fonction du nombre d'itérations.

V.3. Influence de la taille de l'échantillon numérique

On peut grossièrement définir deux catégories de molécules qui sont présentes dans nos calculs :

- les molécules proches du centre du volume de réseau cristallin considéré,
- les molécules se situant sur les bords de ce volume.

Comme le potentiel d'interaction dipolaire magnétique entre deux molécules d'eau est grossièrement proportionnel à $1/r^4$, seuls les plus proches voisins participent de façon efficace à la conversion. Par conséquent l'influence d'un changement de taille du réseau cristallin joue peu sur les molécules "internes". Il en va autrement pour celles qui sont en "surface" : dû à une délimitation spatiale arbitraire du réseau cristallin considéré, les taux de conversion correspondants sont en général sous-estimés. Afin de réduire cet effet, il suffit d'augmenter la taille du réseau R . En effet comme le nombre de molécules "internes" augmente comme $\sim R^3$ lorsque la taille est augmentée alors que le nombre de molécules de "surface" n'augmente que comme $\sim R^2$, le nombre de molécules de "surface" diminue en $1/R$ proportionnellement au

nombre de molécules internes. La figure 9 montre l'évolution du temps de conversion à 4,2 K dans l'argon en fonction de la taille de l'arête du réseau, pour une concentration en eau de 1/200. Vers 22 nm, ce temps converge vers une constante indépendante du rapport entre molécules de surface et molécules internes.

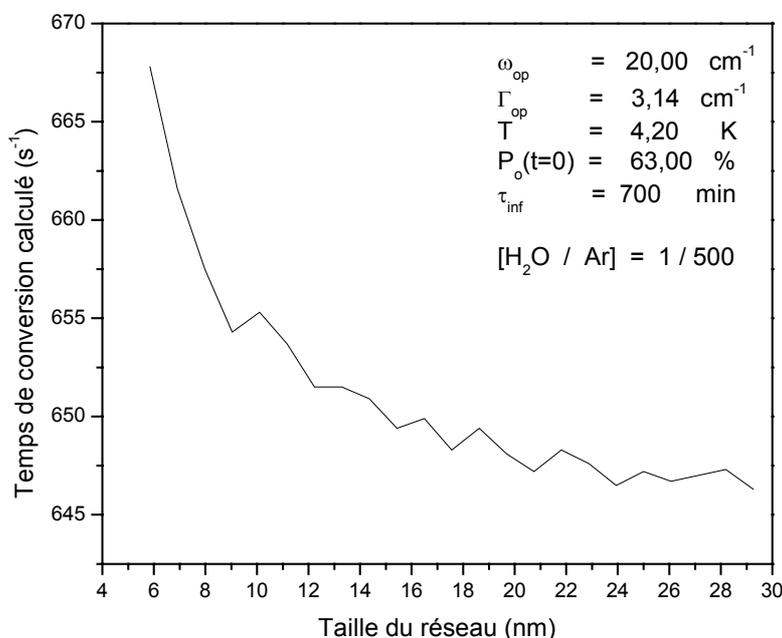


Figure 9. Temps de conversion d'origine global en fonction de la taille du réseau cristallin à 4,2 K pour une concentration en eau de 1/500 dans l'argon.

En toute rigueur, il faudrait utiliser un réseau d'environ 20 nm d'arête afin de s'affranchir des effets de surface, cependant dans la pratique, cela est impossible pour la plupart des concentrations étudiées en raison du temps de calcul trop important que cela nécessiterait. Nous avons donc choisi de travailler préférentiellement avec une arête de 6,9 nm, moins coûteuse en temps, et de corriger d'un facteur de 30 % les taux de conversion d'origine intermoléculaire correspondants.

Chapitre VIII

Conversion d'origine intermoléculaire.

Comparaison entre les données expérimentales et le modèle

L'analyse de la conversion d'origine intermoléculaire est effectuée en utilisant le modèle présenté au chapitre précédent. Elle complète l'analyse expérimentale produite au chapitre VI, en apportant des réponses plus précises sur les mécanismes physiques à l'œuvre dans la conversion de spin nucléaire d'origine intermoléculaire.

Le premier paragraphe détaille l'étude en concentration à 4,2 K, effectuée en matrice d'argon. Le deuxième paragraphe étend cette étude aux trois autres gaz rares, afin de caractériser les effets de distance moyenne sur la conversion intermoléculaire, dans le changement de matrice.

Enfin, nous expliquons l'accélération du taux de conversion d'origine intermoléculaire avec l'augmentation de la température. Les dépendances à certains paramètres clefs sont également étudiées dans ce paragraphe.

I. Effet de concentration sur la conversion de H₂O dans l'argon à 4,2 K

A 4,2 K, seuls les deux premiers niveaux de rotation de la molécule d'eau sont peuplés. Par conséquent, seulement deux paramètres sont nécessaires pour décrire la conversion de spin nucléaire d'origine intermoléculaire :

- la différence d'énergie entre les deux niveaux de rotation *ortho* et *para* correspondants a été déterminée expérimentalement (chapitre V) et doit être proche de $\omega_{1_{01}-0_{00}} = 22 \text{ cm}^{-1}$ pour la matrice d'argon. Comme indiqué précédemment, une incertitude d'environ 10 % sur la valeur citée n'est pas à exclure.

- le taux de relaxation collisionnelle $\Gamma_{1_{01}-0_{00}}$ dont la valeur maximale a été évaluée à partir des largeurs des raies relatives aux transitions fondamentales ro-vibrationnelles des modes ν_2 et ν_3 .

I.1. Comparaison entre les différents modèles disponibles

Nous disposons de deux modèles de potentiel d'interaction dipolaire magnétique, agissant entre les spins nucléaires des protons de deux molécules d'eau différentes. Ils ont été décrits au chapitre VI. Le plus simple est le potentiel "moyen" introduit par Wigner [21] et utilisé par Redington et Milligan [43]. Nous le notons dans la suite V_{WRM} . Le deuxième, plus rigoureux, a été détaillé en annexe et est basé sur l'approche développée par Motizuki et Nagamiya [23]. Il est noté V_{MN} .

La relaxation collisionnelle peut également être modélisée suivant deux approches différentes. Rappelons que la première consiste à considérer les collisions de la molécule d'eau piégée dans une boîte sphérique dont le rayon a été déterminé par un raisonnement classique. Nous y faisons référence dans la suite sous la notation *RCbs* (*Relaxation Collisionnelle dans Boîte Sphérique*). La deuxième, plus réaliste, fait intervenir un taux de relaxation collisionnel, introduit dans le cadre du modèle de relaxation quantique [32] et noté *RC* (*Relaxation Collisionnelle*). Il s'agit d'un paramètre librement ajustable dont la valeur maximale est évaluée par les mesures des largeurs des raies de rotation-vibration : $\Gamma_{1_{01}-0_{00}}/2\pi \leq 1,21 \text{ cm}^{-1}$ dans l'argon à 4,2 K (chapitre V). Notons que l'estimation expérimentale de cette borne est grossière, étant donné qu'il persiste vraisemblablement une part d'élargissement inhomogène des raies due à l'existence d'une distribution de sites de piégeage des molécules d'eau.

Nous choisissons de construire trois modèles à partir des deux potentiels à notre disposition et des deux façons de représenter la relaxation collisionnelle. Le premier est décrit par le potentiel V_{MN} et la relaxation *RC*. Le deuxième est décrit par V_{WRM} , mais la relaxation reste décrite par *RC*. Enfin, le troisième modèle est décrit par V_{WRM} et par la relaxation collisionnelle déterminée à partir de la boîte sphérique *RCbs*. La figure 1-a présente une comparaison des temps de conversion en fonction de la concentration en eau, en matrice d'argon à 4,2 K, obtenus pour chacun de ces trois modèles, et les données expérimentales. La figure 1-b représente les constantes de conversion intermoléculaire correspondantes, obtenues en soustrayant l'inverse du temps de conversion à dilution infinie τ_{inf} , de l'inverse du temps de

conversion : $k_{inter}=1/\tau-1/\tau_{inf}$. Il est évident que, même si les trois modèles mettent clairement en évidence une dépendance du temps de conversion avec la concentration en eau, le premier modèle (V_{MN}, RC) reproduit le mieux les données expérimentales. Nous avons choisi comme valeur des paramètres qui le décrivent $\omega_{1_{01}-0_{00}} = 22,0 \text{ cm}^{-1}$ et $\Gamma_{1_{01}-0_{00}} = 2,0 \text{ cm}^{-1}$, en accord avec l'expérience. Bien que l'effet en concentration soit toujours reproduit avec le modèle (V_{WRM}, RC), il est très nettement sous-estimé. Nous mettons en évidence le caractère limité du potentiel d'interaction magnétique utilisé, lorsque l'étude devient quantitative. Dans ce cadre, son utilisation n'est pas recommandée. Le troisième modèle ($V_{WRM}, RCbs$) diffère du deuxième par la description de la relaxation collisionnelle. Comparativement au modèle (V_{WRM}, RC), il donne à 4,2 K un bon ordre de grandeur du phénomène puisque reproduisant quasiment les résultats obtenus par ce dernier.

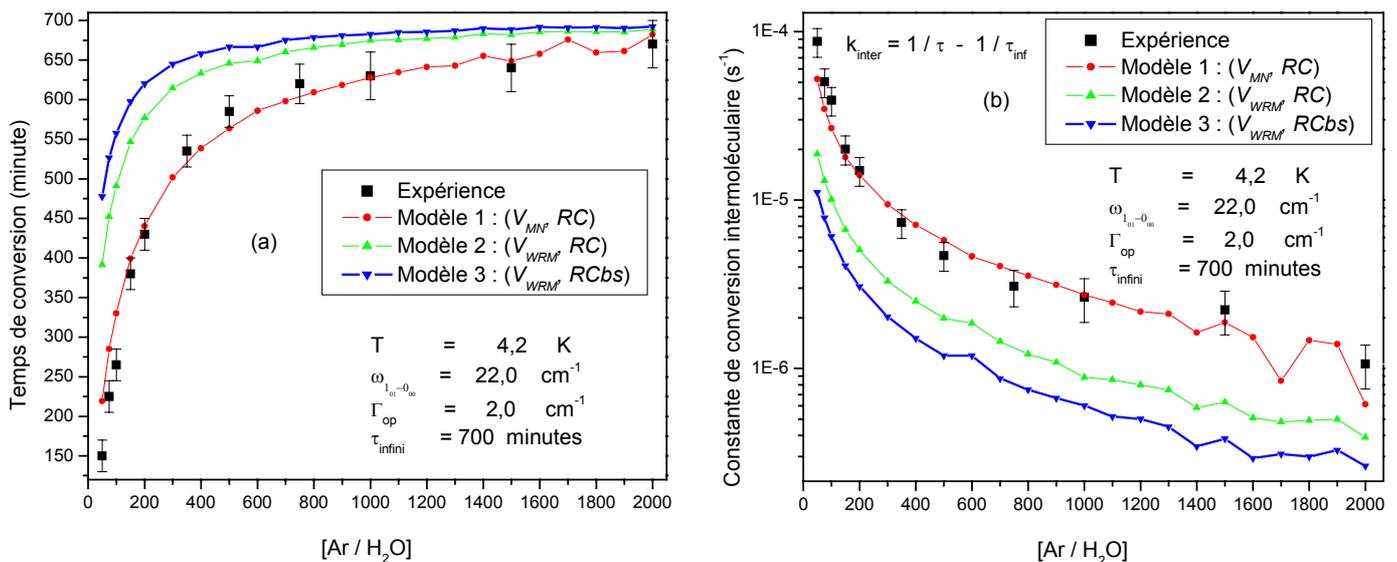


Figure 1. Effet de concentration de H₂O dans l'argon à 4,2 K pour 3 modèles. V_{MN} signifie "potentiel de Motizuki et Nagamiya", et V_{WRM} signifie "potentiel de Wigner, Redington et Milligan". RC et RCbs représentent la façon de modéliser la relaxation collisionnelle : de façon paramétrique (RC), ou en recourant à une Boite Sphérique (RCbs). (a) représente l'évolution du temps de conversion global alors que (b) représente l'évolution de la constante de conversion d'origine intermoléculaire.

On notera tout d'abord que, pour des concentrations plus élevées que $[\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}]=1/100$, le modèle 1 s'écarte très légèrement des résultats expérimentaux. L'origine de cet écart pourrait s'expliquer par la présence d'un magnétisme dans les multimères de l'eau, qui se forment de façon non négligeable à cette concentration. On notera également que l'aspect irrégulier des courbes présentées sur la figure 1 vers $[\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}]=1600$ est dû au fait que l'on ajuste un signal quasi-exponentiel par une exponentielle.

I.2. Dépendance entre l'écart en énergie et le taux de relaxation collisionnelle

Le modèle reproduisant le plus fidèlement les données expérimentales est celui qui décrit la collision en terme de relaxation quantique et qui est basé sur le potentiel d'interaction magnétique intermoléculaire décrit en annexe. Cependant, nous avons trouvé une forte dépendance entre les deux paramètres impliqués dans la description du phénomène de conversion d'origine intermoléculaire par ce modèle. A titre d'illustration, nous avons représenté sur la figure 2 les temps de conversion en fonction de la concentration pour deux jeux de valeurs différentes de $\omega_{1_{01}-0_{00}}$ et $\Gamma_{1_{01}-0_{00}}$, comparés aux résultats expérimentaux. Il apparaît clairement que ces résultats sont similaires avec chacun des deux jeux de paramètres.

Pour une valeur de $\omega_{1_{01}-0_{00}}$ de 22 cm^{-1} , nous trouvons $\Gamma_{1_{01}-0_{00}}=2,00 \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur est acceptable étant donné qu'elle correspond à une FWHM de lorentzienne de $0,38 \text{ cm}^{-1}$, inférieure à la limite supérieure de $1,21 \text{ cm}^{-1}$ déterminée au chapitre V. Pour $\omega_{1_{01}-0_{00}}=20 \text{ cm}^{-1}$ (correspondant à la limite inférieure de la valeur de $\omega_{1_{01}-0_{00}}$ déterminée expérimentalement au chapitre V), on trouve une valeur plus élevée de $\Gamma_{1_{01}-0_{00}}=7,8 \text{ cm}^{-1}$. Cela correspond à une FWHM de Lorentzienne de $1,24 \text{ cm}^{-1}$, proche de la limite supérieure de $1,21 \text{ cm}^{-1}$ citée en fin de chapitre V. Donc les prévisions du modèle sont cohérentes avec les résultats expérimentaux : lorsque la valeur de $\omega_{1_{01}-0_{00}}$ est inférieure à la valeur minimale tenant compte des erreurs expérimentales, la valeur de $\Gamma_{1_{01}-0_{00}}$ nécessaire pour reproduire les observations devient proche de la limite expérimentale, voir supérieure.

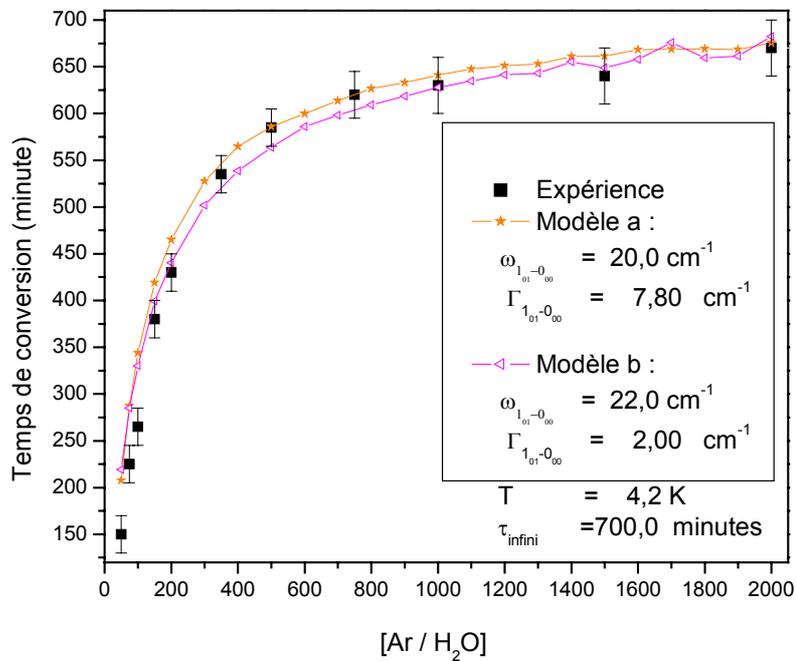
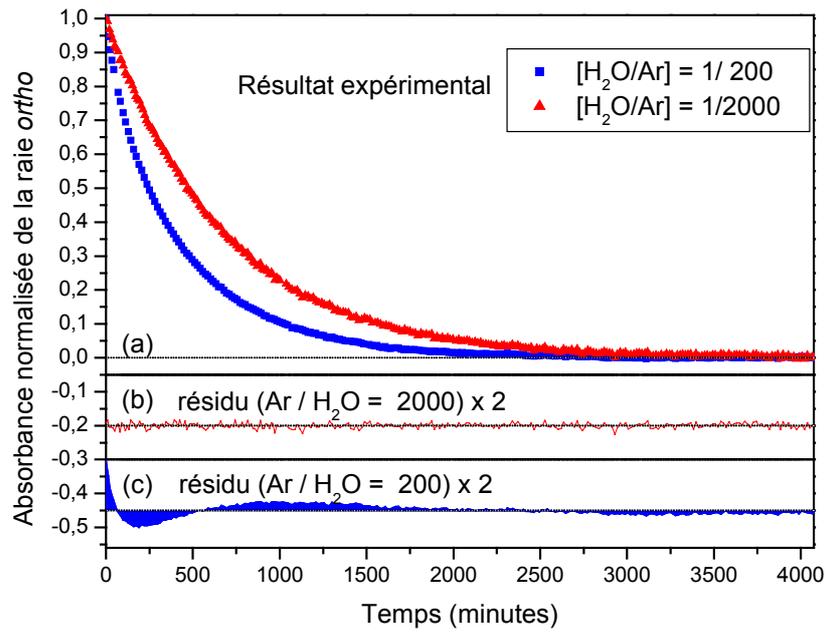


Figure 2. Temps de conversion à 4,2 K de l'eau isolée en matrice d'argon. Etude en concentration. Comparaison entre les résultats expérimentaux et deux réalisations de l'approche paramétrique.

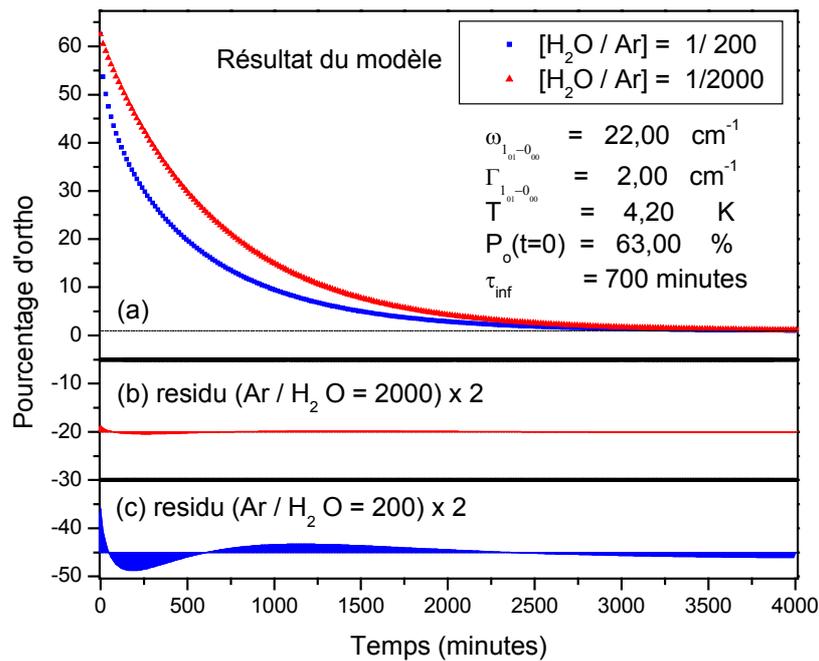
I.3. Déformation par rapport à l'exponentielle : étude des résidus.

a) Comparaison aux résultats expérimentaux

Une façon de caractériser l'influence du mécanisme de conversion d'origine intermoléculaire, est l'étude des résidus, calculés en effectuant la différence entre les résultats expérimentaux ou issus de la modélisation et l'ajustement exponentiel que l'on en fait. La figure 3 montre le retour à l'équilibre thermodynamique à 4,2 K modélisé pour deux concentrations de l'eau (le 2000ème et le 200ème) et comparé aux cinétiques expérimentales aux mêmes concentrations. Elles sont accompagnées de leurs résidus respectifs. Dans le cas de la concentration la plus faible, la déformation par rapport à l'exponentielle est peu importante, de sorte que le résidu reste nul malgré un bon rapport signal sur bruit. Comparativement, le résidu correspondant au 200ème est bien plus détectable. La forme caractéristique est identique, en amplitude autant que temporellement, au résidu expérimental correspondant. Notre modèle est donc capable de reproduire et d'expliquer l'écart à l'exponentielle observé lorsque l'on augmente la concentration en eau dans la matrice. Cette forme caractéristique est due à une répartition aléatoire des monomères d'eau dans le réseau cristallin.



(I)



(II)

Figure 3. Comparaison du retour à l'équilibre mesuré (I) et simulé (II) en matrice d'argon à 4,2 K pour des concentrations de $[H_2O/Ar]=1/2000$ et $1/200$. (a) est le retour à l'équilibre à 4,2 K partant d'une population ortho à 20 K pour les deux concentrations. (b) et (c) sont les résidus correspondants.

b) Précision du modèle

Il est nécessaire de prendre en compte, lorsque l'on compare les résultats expérimentaux aux résultats théoriques, le temps que met le système cryogénique pour atteindre 4,2 K depuis 20 K (~15 minutes). En effet le premier spectre durant la conversion n'est enregistré qu'au bout de cet intervalle de temps, alors que sans correction, le modèle débute la conversion à l'instant $t=0$, à la suite de la création du déséquilibre instantané. Pour prendre en compte cet effet, on ne considère la conversion modélisée qu'au bout de ces quinze minutes. La figure 4 compare, pour un échantillon concentré au 200ème, le résidu expérimental avec le résidu brut issu du modèle, et le résidu obtenu en ne considérant la cinétique de conversion qu'à partir de la 15ème minute. Alors que le résidu brut est légèrement décalé temporellement et en amplitude par rapport au résidu expérimental, l'accord entre le résidu calculé à partir de la 15ème minute de conversion et le résidu expérimental est excellent. La très légère différence entre les deux, qui apparaît au delà de 1500 minutes, est due à la glace qui se dépose en surface de l'échantillon et dont nous avons mentionné les effets au paragraphe I.4. du chapitre VI.

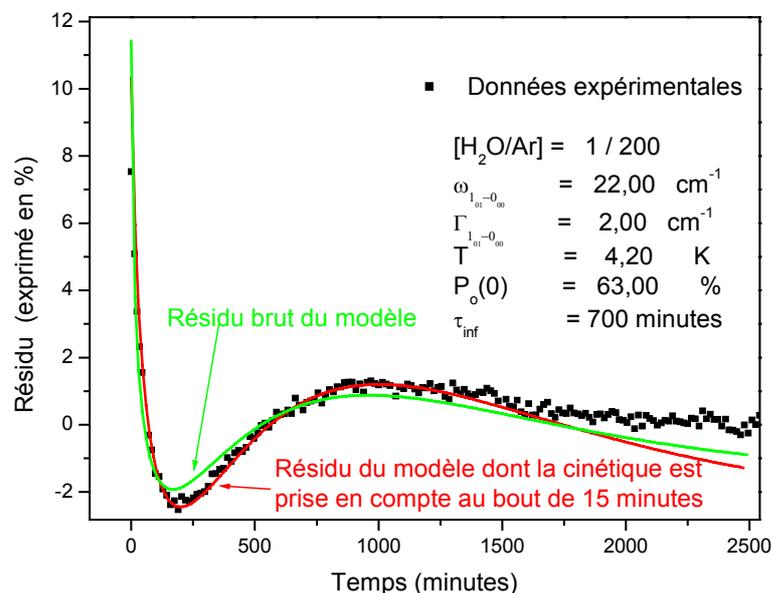


Figure 4. Comparaison des résidus théoriques brut et obtenu en ne considérant la conversion qu'à partir de la 15ème minute, avec le résidu expérimental, pour une concentration en eau de 1/200. Les 15 minutes correspondent au temps de refroidissement expérimental pendant lequel aucun spectre n'est enregistré.

II. Effet de matrice sur l'effet de concentration à 4,2 K

II.1. Comparaison de la conversion à 4,2 K dans le Ne, le Kr et le Xe

En matrice d'argon, nous venons de montrer que, dans les domaines de variation possibles de $\omega_{1_{01}-0_{00}}$ et $\Gamma_{1_{01}-0_{00}}$ (évalués expérimentalement), ces deux paramètres sont fortement corrélés. Ainsi, il n'est pas possible de déterminer avec précision une valeur du taux de relaxation collisionnelle sachant que l'on ne connaît pas avec précision la valeur de l'écart en énergie rotationnelle entre les états 1_{01} et 0_{00} . Cette forte dépendance existe aussi dans les autres matrices de gaz rares.

a) Néon

L'effet de concentration sur la conversion dans le néon apparaît à partir de $[\text{H}_2\text{O}/\text{Ne}]=1/500$. Nous comparons sur la figure 5 les résultats expérimentaux aux résultats issus du modèle pour quatre jeux de valeurs de paramètres. La différence de gêne à la rotation entre les différentes matrices n'est pas quantifiable expérimentalement, ainsi nous supposons que l'écart en énergie de rotation entre le niveau *ortho* et le niveau *para* fondamental dans le néon est identique à l'écart en énergie dans l'argon (à savoir $\sim 22 \text{ cm}^{-1}$). Dans ce cas, la valeur du taux de relaxation collisionnelle qui reproduit le mieux les résultats expérimentaux dans le néon se situe entre $\square 0,5$ et 2 cm^{-1} , soit approximativement la même valeur que dans l'argon (figure 2). Cela signifie que, si la gêne à la rotation est identique dans ces deux matrices, les taux de relaxation collisionnelle correspondants sont du même ordre de grandeur.

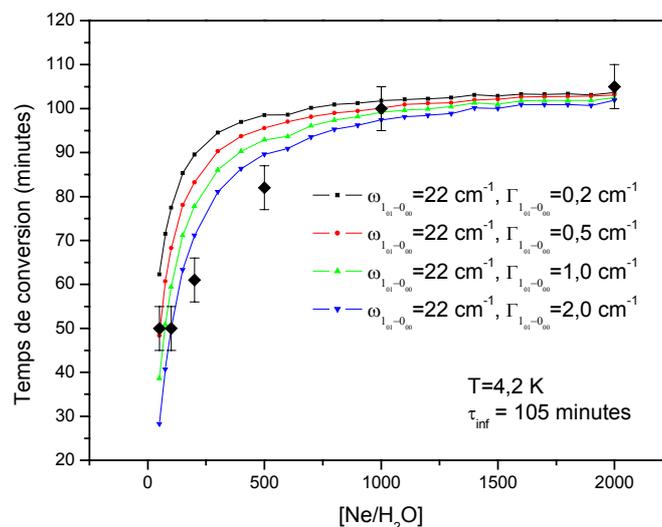


Figure 5. Temps de conversion à 4,2 K de l'eau isolée en matrice de néon. Etude en concentration. Comparaison entre les résultats expérimentaux et quatre réalisations de l'approche phénoménologique.

b) Krypton

L'effet de concentration sur la conversion dans le krypton est également mis en évidence à partir de $[\text{H}_2\text{O}/\text{Kr}]=1/500$. Comme précédemment, nous comparons sur la figure 6 les résultats expérimentaux aux résultats issus du modèle pour quatre jeux de valeurs de paramètres, en supposant que la gêne à la rotation de la molécule d'eau est identique dans le krypton à la gêne à la rotation présente dans le néon et l'argon. En faisant cette hypothèse, nous trouvons un taux de relaxation collisionnelle un ordre de grandeur inférieur à la valeur rencontrée dans les deux précédentes matrices. Cela correspondrait à une FWHM lorentzienne de 0,03 à 0,08 cm^{-1} . Cette valeur semble faible en comparaison des largeurs de raies rovibrationnelles mesurées à 1600 cm^{-1} et qui sont de l'ordre du cm^{-1} , quand bien même ces raies possèderaient une part d'élargissement inhomogène. En diminuant $\omega_{1_{01}-0_{00}}$ à 20 cm^{-1} , le taux de relaxation collisionnelle est multiplié d'un facteur 5 à 10, et est ramené à une valeur comprise entre 1 et 2 cm^{-1} , soit une valeur comparable à celle trouvée en matrice de néon et d'argon. Donc, par l'utilisation du modèle, nous montrons qu'une gêne à la rotation légèrement plus marquée dans le krypton, permettrait de produire une valeur du taux de relaxation collisionnelle plus acceptable. L'établissement d'un modèle permettant de décrire la relaxation due à la matrice permettrait de confirmer cette tendance.

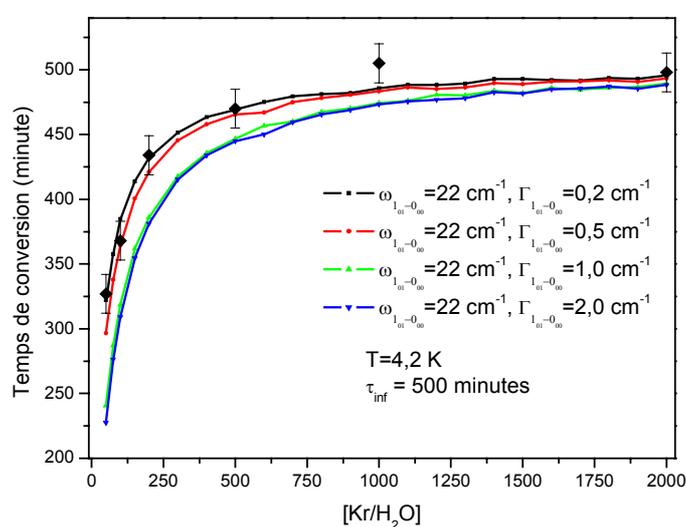


Figure 6. Temps de conversion à 4,2 K de l'eau isolée en matrice de krypton. Etude en concentration. Comparaison entre les résultats expérimentaux et quatre réalisations de l'approche phénoménologique.

c) Xénon

L'effet de concentration sur la conversion dans le xénon est mis en évidence à partir d'une concentration bien plus élevée que pour les trois autres matrices, puisque l'effet ne se fait sentir de manière sensible qu'à la concentration $[H_2O/Xe]=1/50$. Nous comparons sur la figure 7 les résultats expérimentaux aux résultats issus du modèle pour quatre jeux de valeurs de paramètres. Si l'on suppose que la gêne à la rotation de la molécule d'eau est identique dans le xénon à la gêne à la rotation présente dans le néon et l'argon, alors nous trouvons comme dans le cas du krypton un taux de relaxation collisionnelle qui est plus faible que ce à quoi on pourrait s'attendre ($0,5 \text{ cm}^{-1}$ environ). Comme pour le krypton, si l'on considère une gêne à la rotation plus marquée que dans le néon et l'argon ($\omega_{1_{01}-0_{00}}=20 \text{ cm}^{-1}$), alors on retrouve un taux de relaxation collisionnelle de $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$, en accord avec les largeurs de raies après recuit (chapitre V).

Comme l'effet intermoléculaire est à peine détectable dans cette matrice, une valeur très précise du temps de conversion à dilution infinie, serait nécessaire. Ainsi, étant donné que nous ne pouvons atteindre le degré de précision requis, nous ne prenons plus en compte les données concernant la matrice de xénon par la suite.

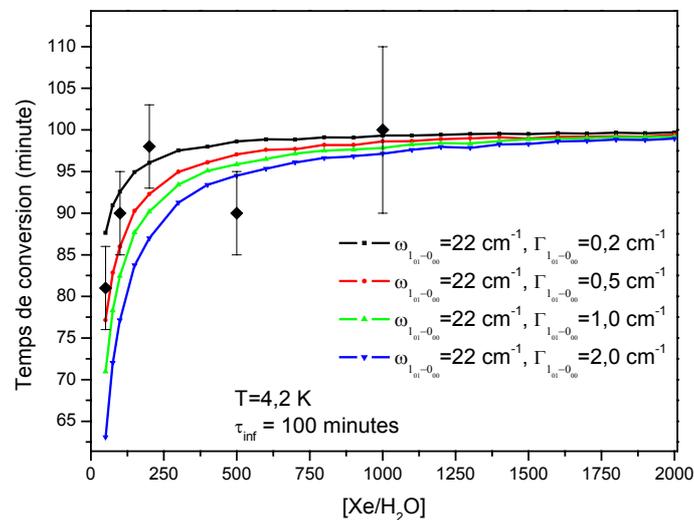


Figure 7. Temps de conversion à 4,2 K de l'eau isolée en matrice de xénon. Etude en concentration. Comparaison entre les résultats expérimentaux et quatre réalisations de l'approche phénoménologique.

II.2. Comparaison de l'effet intermoléculaire entre matrices

Dans le paragraphe III.2. du chapitre VI, nous avons présenté une figure comparant les taux de conversion d'origine intermoléculaire observés dans différentes matrices en fonction de la concentration. Ces taux de conversion expérimentaux ont été obtenus en soustrayant l'inverse du temps de conversion à dilution infinie à l'inverse du temps de conversion déterminé par un ajustement exponentiel. Nous avons conclu que l'effet intermoléculaire, comme l'on pouvait s'y attendre, gagnait en efficacité en passant du krypton à l'argon et de l'argon au néon. La figure 8 présente l'évolution calculée de la population de molécules *ortho* au cours du temps à 4,2 K après création d'un déséquilibre à 20 K, dans les matrices de gaz rare au 50ème, en ne prenant en compte que le mécanisme d'origine intermoléculaire. Ce que nous supposions au chapitre VI se trouve confirmé : par un effet de distance moyenne, la conversion d'origine intermoléculaire est d'autant plus rapide que le paramètre de maille conventionnelle est plus petit (puisque la dépendance du potentiel d'interaction magnétique entre deux molécules d'eau est quasiment proportionnel à $1/R^4$, où R est la distance séparant ces deux molécules).

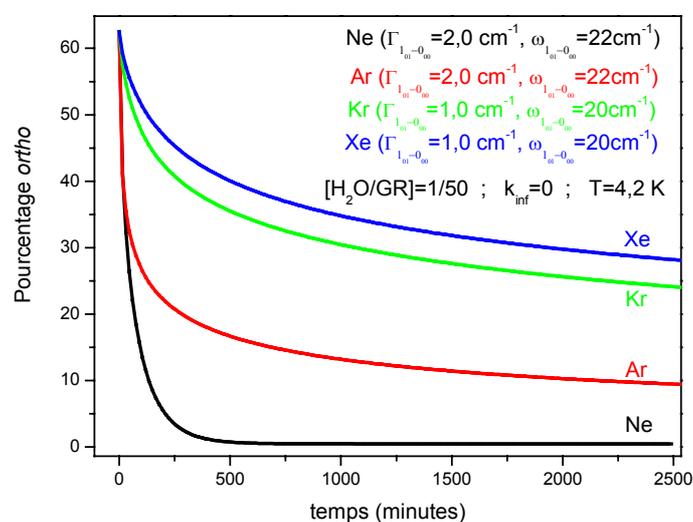


Figure 8. Evolution calculée du rapport ortho/para au cours du temps à 4,2 K après création d'un déséquilibre à 20 K, dans les différentes matrices au 50ème. Le temps de conversion à dilution infinie propre à chaque matrice n'est pas pris en compte.

III. Effet de température sur la conversion d'origine intermoléculaire

III.1. Influence de l'ouverture d'un deuxième canal de conversion dans l'argon

La conversion de spin nucléaire de la molécule d'eau fait intervenir, lorsque la température est accrue, de plus en plus de niveaux rotationnels, détectables par leur signature spectrale rovibrationnelle. Nous avons vu dans le chapitre VII (figure 4) que quatre niveaux de rotation sont suffisamment peuplés à 20 K. Au chapitre VI, nous avons mentionné qu'outre le couplage entre les niveaux de rotation 0_{00} et 1_{01} , il existait un autre canal de conversion, couplant les niveaux 1_{11} et 1_{10} . La figure 9 présente l'évolution avec la température du taux de conversion d'origine intermoléculaire dans l'argon en considérant successivement le premier canal, le deuxième canal, et la résultante des deux. Le calcul, effectué pour une concentration de 1/200ème, a nécessité d'introduire les valeurs de $\tau_{\text{inf}}(T)$ figurant dans la table 5 du chapitre VI et les écarts en énergie entre les niveaux 0_{00} et 1_{11} ($32,4 \text{ cm}^{-1}$), et entre les niveaux 1_{01} et 1_{10} ($16,1 \text{ cm}^{-1}$), qui ont été discutés au chapitre V. Nous avons supposé que les taux de relaxation collisionnelle $\Gamma_{1_{01}-0_{00}}$ et $\Gamma_{1_{10}-1_{11}}$ étaient dans un premier temps égaux entre eux et ne variaient pas avec la température.

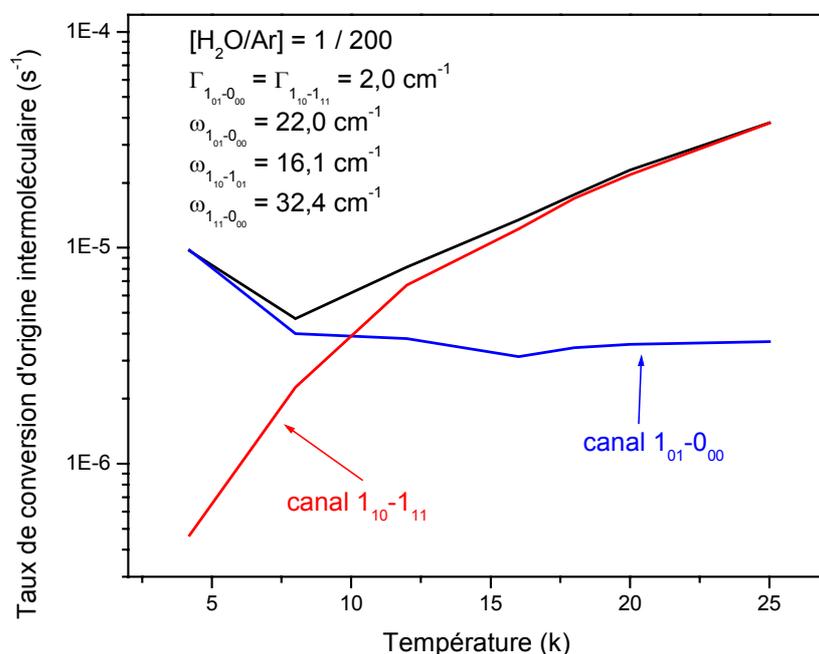


Figure 9. Evolution avec la température du taux de conversion intermoléculaire de l'eau dans l'argon. Comparaison des contributions dues au canal couplant les états 1_{01} et 0_{00} , au deuxième canal couplant les niveaux 1_{11} et 1_{10} , et à la résultante des deux.

La figure 9 montre que l'efficacité de la conversion d'origine intermoléculaire du premier canal de conversion diminue légèrement avec la température puisqu'entre 4,2 et 25 K la constante de conversion varie de 3,7 à $9,8 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Notons que cette diminution n'est peut être pas réelle puisque l'on ne tient pas compte de la façon dont la matrice peut échanger plus facilement des phonons à plus haute température. L'efficacité du deuxième canal de conversion croît par contre de deux ordres de grandeur lorsque l'on passe de 4,2 à 25 K. Ceci est dû à un simple effet de population des niveaux 1_{11} et 1_{10} . La résultante des deux canaux de conversion considérés simultanément montre que la conversion de spin nucléaire d'origine intermoléculaire est accélérée d'un facteur 4 entre 4,2 et 25 K.

III.2. Comparaison avec les résultats expérimentaux

Nous comparons sur la figure 10 les données expérimentales aux résultats issus du modèle. La découverte du second canal de conversion permet d'expliquer l'augmentation du taux de conversion d'origine intermoléculaire en fonction de la température au delà de 8 K. Par contre, il apparaît clairement que notre modèle présenté tel quel sous-estime le phénomène réel, puisque le taux de conversion intermoléculaire est en réalité accéléré d'un facteur ~ 10 entre 4,2 et 25 K, et que la courbe expérimentale ne présente pas de minimum à 8 K. Nous avons tenté ci-dessous de cerner les différents paramètres de notre modèle pouvant agir sur l'efficacité de la conversion, en les faisant varier l'un après l'autre dans un domaine de valeurs acceptables.

a) Dépendance du taux de relaxation avec la température

Dans un premier temps, nous considérons, sur la figure 10, une augmentation du taux de relaxation collisionnelle avec la température qui traduit une agitation plus importante de la molécule dans sa cage. Cette variation est modélisée en comparant la largeur de la raie *ortho* $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ du mode de vibration ν_2 la plus fine obtenue à 4,2 K (après un recuit à 30 K), à la largeur des raies mesurée pour les autres températures (voir table 6 du chapitre V). Malgré un gain en efficacité certain, cette dépendance du taux de relaxation collisionnelle en fonction de la température n'est pas suffisamment importante pour permettre d'expliquer les résultats expérimentaux.

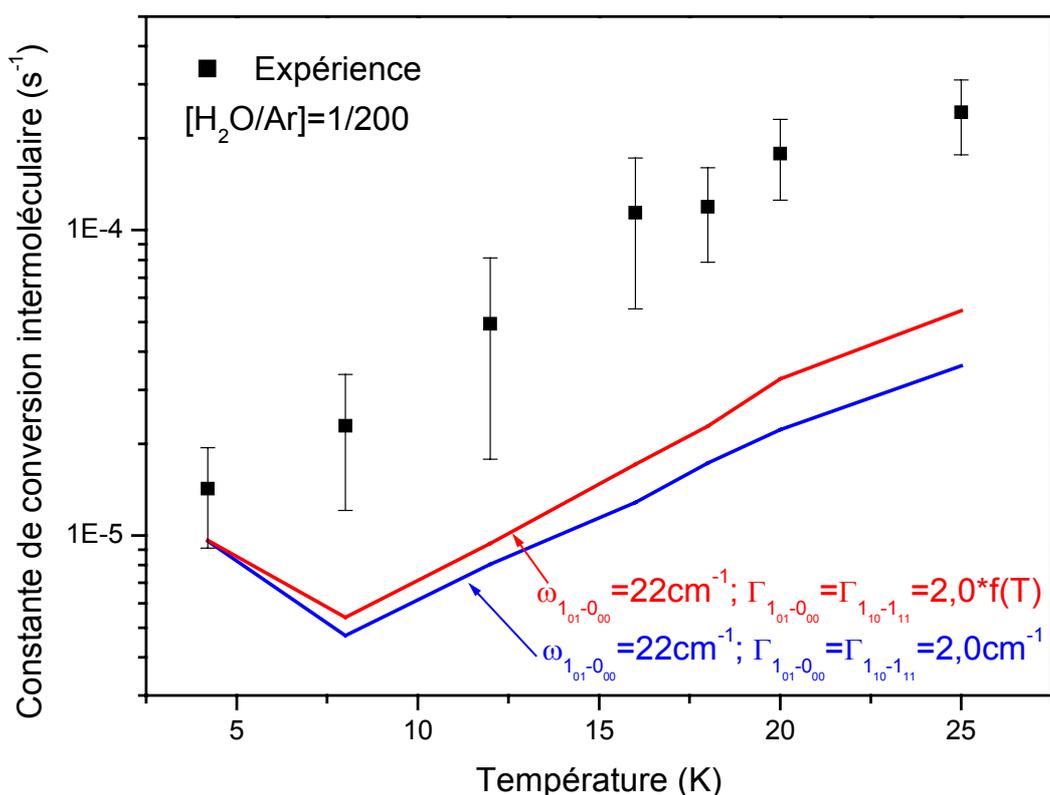


Figure 10. Comparaison entre le taux de conversion d'origine intermoléculaire expérimental et le résultat issu du modèle avec un taux de relaxation collisionnelle indépendant de la température et un taux de relaxation collisionnelle dépendant de la température. Cette dépendance à la température a été modélisée en considérant la FWHM de la raie ortho $I_{01} \rightarrow I_{10}$ (établie à partir de la table 6 du chapitre V) du mode ν_2 pour chaque température, relativement à la largeur de raie mesurée à 4,2 K (après recuit à 30 K). Cela a abouti à la fonction normalisée $f(T)$ citée sur la figure.

b) Détermination de la sensibilité du modèle au taux de relaxation collisionnel $\Gamma_{I_{10}-I_{11}}$

Nous avons considéré précédemment que les deux taux de relaxation collisionnelle, relatifs aux deux canaux de conversion et intervenant dans le modèle, étaient égaux. Nous avons testé cette hypothèse en autorisant l'inégalité entre ces deux taux, sur la figure 11. Sachant qu'à 4,2 K la valeur du taux de relaxation collisionnelle maximale admissible pour ne pas contredire les mesures des largeurs de raie doit être inférieure à $\sim 8 \text{ cm}^{-1}$, et que nous avons fixé précédemment la valeur de $\Gamma_{1_{01}-0_{00}}$ à 2 cm^{-1} , nous choisissons arbitrairement 0,5 -

3 - 4 et 6 cm^{-1} pour $\Gamma_{1_{10}-1_{11}}$ (4,2K). Il apparaît clairement que le modèle est peu sensible à la valeur de ce taux de relaxation collisionnelle dans le domaine que nous avons considéré : l'écart entre l'expérience et le modèle n'est donc pas imputable à une valeur de $\Gamma_{1_{10}-1_{11}}$ différente de $\Gamma_{1_{01}-0_{00}}$. Une détermination expérimentale du rapport de ces deux taux, ainsi que sa mesure en fonction de la température, permettraient d'écarter de façon certaine cette origine comme cause de l'écart aux observations.

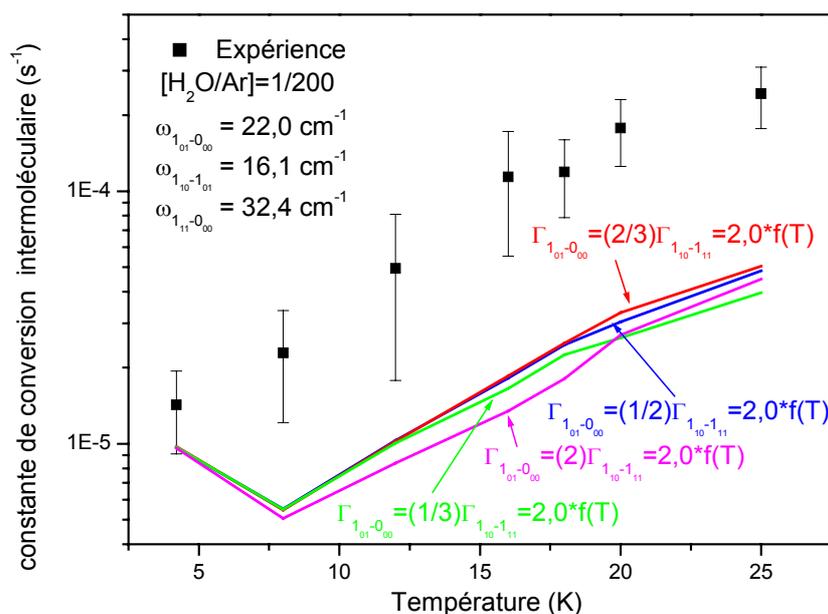


Figure 11. Test de l'influence de $\Gamma_{1_{10}-1_{11}}$ (4,2K) sur l'efficacité de la conversion d'origine intermoléculaire. La constante de conversion intermoléculaire expérimental est comparé à celle issue du modèle qui prend en compte une différence entre $\Gamma_{1_{10}-1_{11}}$ et $\Gamma_{1_{01}-0_{00}}$. $f(T)$ est la fonction normalisée décrivant l'évolution des taux de relaxation collisionnelle avec la température décrit dans le texte.

c) Détermination de la sensibilité du modèle à l'écart en énergie $\omega_{1_{10}-1_{11}}$

Il est important de noter que l'efficacité du processus de conversion d'origine intermoléculaire est directement reliée, pour des températures supérieures à 8 K, à la valeur de $\omega_{1_{10}-1_{11}}$. Outre le fait que celle ci n'est pas connue avec précision, il convient de signaler que le modèle admet implicitement comme hypothèse que les niveaux d'énergie de rotation ont une

largeur nulle. Par conséquent, les écarts en énergie sont donnés en effectuant une simple différence entre les énergies de rotation, sans tenir compte d'un éventuel recouvrement dû à la largeur de ces niveaux. Nous testons sur la figure 12 l'influence de $\omega_{1_{10}-1_{11}}$ en le faisant varier arbitrairement de $5,7 \text{ cm}^{-1}$ à 0 cm^{-1} , sans affecter les facteurs de population. Une diminution d'un facteur deux de ce paramètre augmente de manière sensible l'efficacité du deuxième canal de conversion. Prendre en compte cet effet permet donc de se rapprocher des résultats expérimentaux. Ainsi, la connaissance de façon imprécise des écarts en énergie, couplée à un éventuel recouvrement des niveaux impliqués dans le deuxième canal de conversion, permettrait éventuellement d'expliquer l'écart observé entre les résultats expérimentaux et ceux issus du modèle. Une détermination expérimentale plus précise des largeurs des niveaux de rotation et de leur énergie de rotation est nécessaire afin de confirmer cette hypothèse.

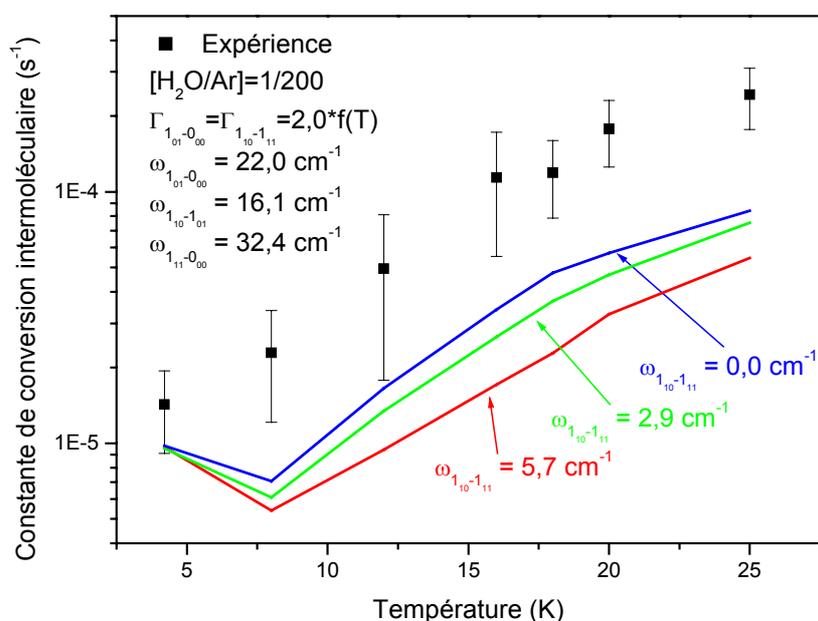


Figure 12. Test de l'influence de $\omega_{1_{10}-1_{11}}$ sur l'efficacité de la conversion d'origine intermoléculaire modélisée, pour différentes valeurs comprises entre $5,7$ et 0 cm^{-1} .

III.3. Comparaison de l'effet de température pour les matrices d'argon et de krypton

Nous avons trouvé expérimentalement que le taux de conversion intermoléculaire augmentait avec la température, de manière similaire, d'un ordre de grandeur dans l'argon et le krypton. La figure 13 compare, en fonction de la température, l'efficacité de la conversion d'origine intermoléculaire déterminée expérimentalement à celle obtenue avec le modèle, en considérant de manière séparée, puis groupée, la contribution à la conversion des deux canaux de conversion. La fonction normalisée $f'(T)$, modélisant l'évolution du taux de relaxation collisionnelle avec la température, a été déterminée de la même manière que $f(T)$, mais à partir des largeurs de raie rovibrationnelles mesurées dans le krypton. La contribution de chacun des deux canaux de conversion est similaire à ce que nous avons trouvé dans l'argon : l'efficacité du premier canal décroît légèrement lorsque la température augmente alors que l'efficacité du deuxième canal gagne deux ordres de grandeur entre 4,2 et 30 K. Son existence explique ainsi l'accélération de la conversion d'origine intermoléculaire observée à partir de 8 K.

Nous avons montré expérimentalement que le processus de conversion d'origine intermoléculaire semblait moins efficace à toutes les températures dans la matrice de krypton que dans la matrice d'argon. Sur la figure 14 nous avons tracé, à titre d'exemple à 8K au 200ème, la cinétique de conversion intermoléculaire calculée dans ces deux matrices. Il apparaît que l'effet d'origine intermoléculaire à cette température (ainsi qu'aux autres, non représentées ici) est, tout comme à 4,2 K, moins marqué dans le krypton. Ceci est dû, comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, au fait que le paramètre de maille conventionnelle du krypton est plus grand que celui de l'argon.

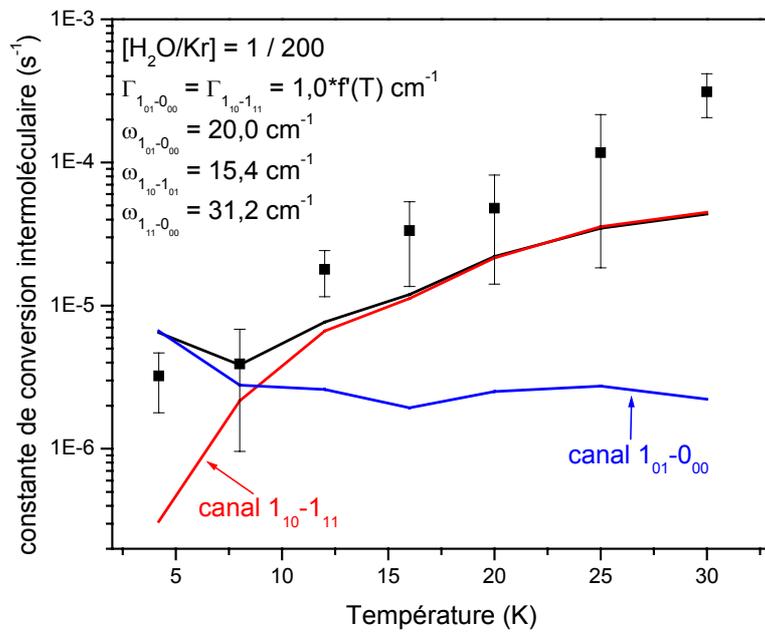


Figure 13. Comparaison entre le taux de conversion d'origine intermoléculaire expérimental dans le krypton et issu du modèle avec un taux de relaxation collisionnelle dépendant de la température. Cette dépendance à la température a été modélisée par la fonction normalisée $f(T)$ en considérant la largeur de la raie ortho $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ de rotation-vibration du mode ν_2 pour chaque température relativement à la largeur de raie mesurée à 4,2 K dans le krypton (après recuit à 30 K). La contribution des deux canaux de conversion est également reportée.

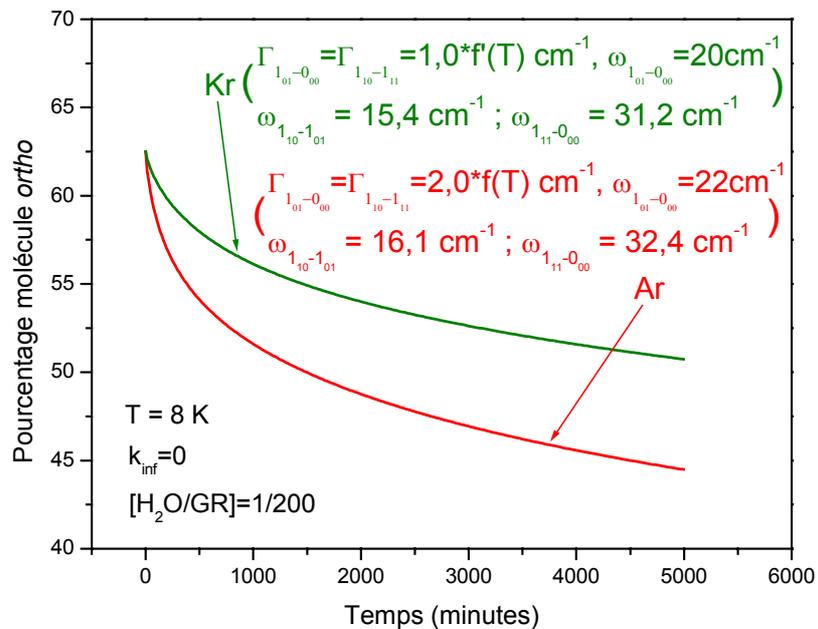


Figure 14. Comparaison des cinétiques de conversion d'origine intermoléculaire à 8 K au 200ème en matrice d'argon et de krypton. La signification de chacun des paramètres est présentée dans le texte.

III.4. Effet de concentration à 20 K dans l'argon

La figure 15 présente la variation du taux de conversion d'origine intermoléculaire en fonction de la dilution en eau en matrice d'argon à 20 K. L'allure en fonction de la concentration, déterminée à l'aide du modèle, est en accord avec les résultats expérimentaux : entre le 500ème et le 50ème, la conversion d'origine intermoléculaire a gagné un ordre de grandeur en efficacité. Par contre, comme signalé au paragraphe III.2., le modèle ne reproduit qu'une partie du taux de conversion intermoléculaire. Faire varier $\omega_{1_{10}-1_{11}}$ permet de montrer une nouvelle fois la sensibilité du modèle à ce paramètre.

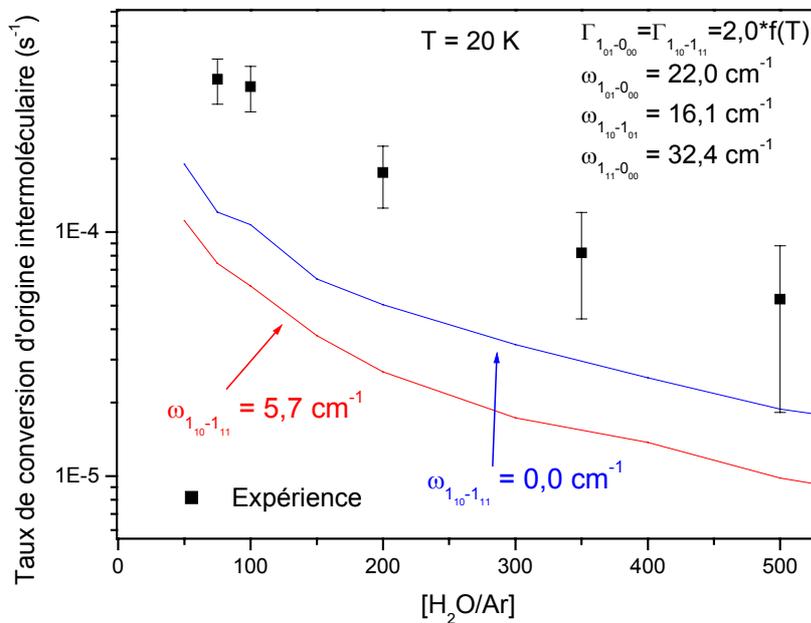


Figure 15. Variation du taux de conversion d'origine intermoléculaire en fonction de la dilution en eau en matrice d'argon à 20 K

IV. Discussion et conclusion du chapitre

La comparaison des résultats issus du modèle aux résultats expérimentaux permet de confirmer que la conversion de l'eau à 4,2 K en domaine *concentré* est bien due à des interactions d'origine intermoléculaire. Plus précisément, nous avons établi que ce sont bien les interactions dipolaires magnétiques entre les spins nucléaires des protons de molécules

d'eau distinctes, qui permettent de coupler les états *ortho* et *para* d'une molécule entre eux. Nous montrons en outre que les collisions de ces molécules avec les atomes constitutifs de la cage rompent la cohérence entre ces deux états et permettent au réseau de dissiper l'énergie rotationnelle cédée au cours de la conversion sous forme de phonons.

L'existence d'un deuxième canal de conversion plus efficace, rendu actif par un effet de peuplement des niveaux lorsque la température est augmentée au delà de 8 K, explique l'accélération de la conversion intermoléculaire avec une augmentation de la température.

La mise en évidence dans l'argon, pour des concentrations en eau supérieures à $[H_2O/Ar]=1/200$, d'un léger écart entre les résultats expérimentaux et les résultats du modèle, pourrait s'expliquer par le fait que les multimères d'eau créent un gradient de champ magnétique non négligeable au niveau des monomères, ce qui accélère la conversion. En effet, cet éventuelle source de champ magnétique n'a pas été prise en considération jusqu'à présent.

Sur la figure 16, nous comparons l'évolution du temps de conversion calculé dans l'argon en fonction de la concentration, à 4,2 K, en considérant que les molécules d'eau incorporées dans des multimères sont, ou ne sont pas, dotées d'un moment magnétique nucléaire. En augmentant la concentration en eau, on augmente le nombre de molécules d'eau impliquées dans ces multimères, diminuant par la même occasion la proportion de monomères. Si on considère que les molécules faisant partie de multimères ne produisent pas de gradient de champ magnétique pouvant causer la conversion, alors on devrait s'attendre à ce que la conversion ralentisse à partir d'une certaine concentration, puisque le nombre de monomères diminue au profit des multimères. Par contre, si l'on considère que les molécules rassemblées en multimères possèdent un moment magnétique permanent, alors la conversion s'accélère lorsque la concentration en eau est augmentée.

Afin de déterminer expérimentalement si l'éventuel magnétisme des multimères influe sur la conversion des monomères à des concentrations élevées, et étant donné l'aspect perturbé des spectres pour des concentrations supérieures à $[H_2O/GR]=1/50$, une nouvelle méthode de diagnostic permettant de déterminer l'évolution des populations *ortho* et *para* au cours du temps devra être développée.

Pour des concentrations plus élevées encore, nous nous approchons de la formation de glace d'eau. Nous pensons qu'avant d'étudier la conversion de spin nucléaire dans cette glace "pure", il est nécessaire d'étudier des concentrations encore plus élevées afin de cerner l'influence que peuvent jouer les interactions intermoléculaires dans de tels milieux.

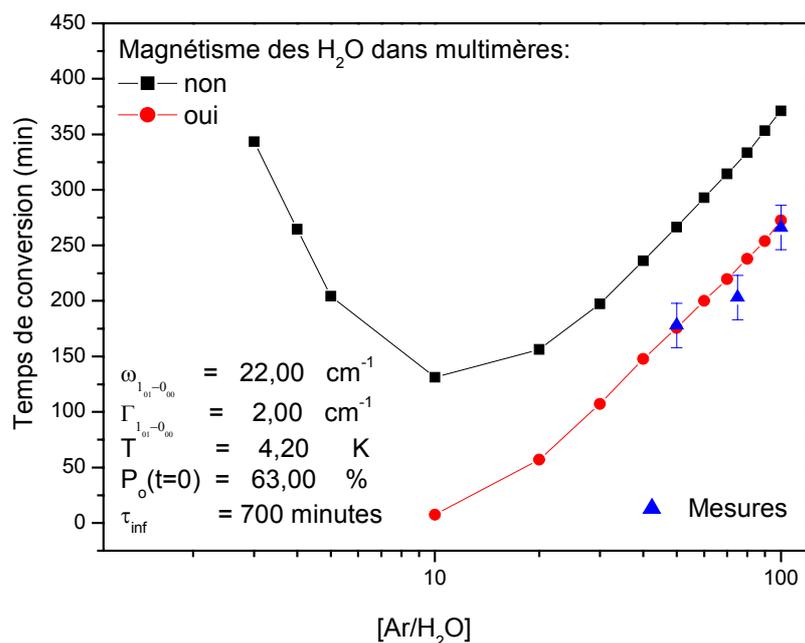


Figure 16. Calcul de l'évolution du temps de conversion en fonction de la concentration en eau dans l'argon à 4,2 K ,à concentration élevée, en considérant que les molécules d'eau incorporées dans des multimères peuvent, ou ne peuvent pas, créer de gradient de champ magnétique supplémentaire au niveau des monomères. (Note : Les calculs, pour des concentrations inférieures à 10, montrent des cinétiques accélérées dans le cas où le magnétisme des multimères est considéré. Cependant nous n'avons pas tracé les points correspondants sur la courbe, étant donné que ces cinétiques adoptent une forme qu'il n'est pas possible d'assimiler à une exponentielle.)

Conclusion générale

Nous avons, au cours de ce travail, réalisé une étude de la conversion de spin nucléaire de la molécule d'eau isolée en matrices de gaz rare. Il s'agit de milieux plus simples que les glaces ou les grains interstellaires glacés, puisqu'elles sont notamment connues pour être inertes chimiquement. Elles n'en constituent pas moins des milieux modèles, utiles pour tester différents facteurs influençant la conversion de spin nucléaire de petites molécules piégées. Plusieurs études couplées, en concentration ($1/50 < [H_2O/GR] < 1/5000$), en température ($4,2 < T < 30$ K), et dans différentes matrices (GR=Ne, Ar, Kr et Xe), apportent des informations quantitatives sur les facteurs causant et accélérant la conversion de spin nucléaire de la molécule d'eau dans ces milieux. Les interactions magnétiques entre molécules d'eau, ainsi que l'augmentation de la température, sont clairement identifiées comme étant des facteurs accélérant la conversion.

La première étape de cette thèse a consisté à mettre en place et à participer au développement de l'expérience CoSpiNu ("Conversion de Spin Nucléaire", développée dans le cadre des programmes de financement PNP et PCMI), qui est constituée d'un cryostat à circuit fermé, couplé à une régulation de température, et d'une rampe de mélange et d'admission des gaz qui lui est raccordée. Le principe étant d'obtenir sur un doigt froid, un échantillon polycristallin constitué de gaz rare (la matrice) contenant une faible quantité d'eau. Afin de mesurer les temps caractéristiques de conversion dans diverses conditions expérimentales, nous avons piégé ces molécules d'eau dans un rapport *ortho/para* différent du rapport à l'équilibre thermodynamique attendu à la température étudiée. Nous avons ainsi pu avoir accès aux variations dans le temps des populations rotationnelles (les niveaux *para*-0₀₀ et *ortho*-1₀₁ sont les seuls à être peuplés à 4,2 K), qui se rééquilibrent lentement, par l'enregistrement à intervalles de temps réguliers de spectres infrarouges (spectroscopie IRTF) après avoir identifié les transitions rovibrationnelles des modes de vibration ν_2 et ν_3 de la molécule d'eau.

Nous avons mis en évidence, par une étude systématique en concentration à 4,2 K dans l'argon, l'existence de deux domaines de conversion :

- le domaine *dilué*, le temps de conversion mesuré (680 ± 30 minutes) étant indépendant de la concentration.
- le domaine *concentré*. Les temps de conversion sont accélérés avec l'augmentation de la concentration en eau.

Une étude des influences extérieures au système "H₂O+matrice" (support, rayonnement IR, qualité cristalline de la matrice, présence d'impuretés atmosphériques comme N₂, O₂, CO₂ ou CO) a montré que le mécanisme de conversion en domaine *dilué* à 4,2 K est très probablement dû à la présence de la matrice. Sans doute cette conversion est elle due à un couplage magnétique d'origine intramoléculaire, amplifié par l'environnement cristallin de la molécule.

Afin de cerner les mécanismes à l'origine de la conversion de spin nucléaire en domaine *concentré*, nous avons développé un modèle de relaxation quantique, basé à la fois sur des interactions magnétiques d'origine intermoléculaire, et sur les collisions non magnétiques et non réactives de molécules d'eau avec les atomes constituant la matrice environnante. Nous avons établi, par comparaison entre les données expérimentales et celles issues du modèle, que ce sont bien les interactions dipolaires magnétiques entre les spins nucléaires des protons de molécules d'eau distinctes qui permettent de coupler l'état *ortho-1₀₁* à l'état *para-0₀₀*. Ainsi, les collisions de ces molécules avec les atomes constitutifs de la cage rompent la cohérence entre ces deux états et permettent au réseau de dissiper l'énergie rotationnelle cédée au cours de la conversion.

L'application du modèle de relaxation en domaine *concentré* pour des températures supérieures à 4,2 K a révélé l'existence d'un deuxième canal de conversion (couplant les états *ortho-1₁₀* et *para-1₁₁*) qui est plus efficace que le canal présent à 4,2 K. Il est rendu actif par un effet de peuplement lorsque la température dépasse 8 K. L'accélération de la conversion avec l'augmentation de la température, en domaine *concentré*, est expliquée qualitativement par le modèle.

En domaine *dilué*, nous avons mis en évidence expérimentalement une accélération importante de la conversion avec l'augmentation de la température. Par exemple à 20 K, le temps de conversion n'est plus que de $29,4 \pm 1$ minutes dans l'argon. Nous avons également mis en évidence cet effet en matrice de krypton et de xénon. En relatif, l'accélération de la conversion avec une augmentation de la température est légèrement plus efficace dans l'argon que dans le krypton et le xénon.

Des études similaires en concentration et en température dans les trois autres matrices de gaz rare nous ont permis de vérifier que les deux domaines de conversion étaient également présents dans le néon, le krypton et le xénon, bien que dans cette dernière matrice le domaine concentré ne commence à être détectable qu'à partir du 50ème. En domaine *dilué*, des temps de conversion assez différents et ne présentant aucune continuité apparente d'une matrice à l'autre, ont été mis en évidence ($\tau_{\text{Ne}} = 105 \pm 10$ minutes, $\tau_{\text{Kr}} = 481 \pm 30$ minutes, $\tau_{\text{Xe}} = 100 \pm 10$ minutes), le comportement est sans doute dû à la fois à la présence d'isotopes magnétiques dans les autres gaz rares, et à un changement d'environnement d'une matrice à l'autre.

Une comparaison des constantes de conversion intermoléculaire, à différentes concentrations et à 4,2 K, entre les matrices de néon, d'argon et de krypton, montre que la conversion d'origine intermoléculaire est d'autant plus efficace que le paramètre de maille conventionnelle de la matrice concernée est petit. Nous trouvons le même résultat en comparant, dans l'argon et le krypton, l'évolution de la constante de conversion d'origine intermoléculaire au 200ème en fonction de la température : la conversion intermoléculaire est plus efficace dans l'argon. Cela confirme le fait que le mécanisme de conversion agissant en domaine *concentré* est bien dû à un effet de distance moyenne entre molécules d'eau.

La comparaison avec les résultats issus du modèle des constantes de conversion intermoléculaire entre les différentes matrices obtenue expérimentalement, a également permis de mettre en évidence le rôle joué par la gêne à la rotation dans l'efficacité du processus de conversion. En effet, une légère tendance semble indiquer que la conversion d'origine intermoléculaire est légèrement moins efficace dans le krypton et le xénon par rapport au néon et à l'argon alors que la gêne à la rotation est un peu plus forte.

En parallèle à cela, dans le cadre d'un rapprochement avec l'équipe comète du LESIA (observatoire de Meudon) sur la thématique de "conversion de spin nucléaire", j'ai eu l'opportunité d'utiliser des données millimétriques relatives au passage de la comète C/1995 O1 (Hale-Bopp). Ceci a permis de déterminer pour la première fois, en comparant les observations aux résultats issus du modèle de transfert radiatif développé par cette équipe, une borne inférieure de la température de spin du méthanol ($T_{\text{spin}} > 20$ K) dans la coma de cette comète. Jusqu'à présent, aucune température de spin n'a été trouvée plus basse que cette valeur. Si cette borne inférieure reflète bien la température minimale de formation du méthanol, alors elle est en contradiction avec les résultats d'expériences montrant que la

formation de méthanol à partir de l'hydrogénation, par exposition à un flux de protons, de glaces de CO et de H₂O, ne peut se faire de façon efficace au dessus de ~15 K.

Les mécanismes de conversion de spin nucléaire dans les glaces cométaires, ainsi qu'au moment de la sublimation de celles-ci à l'approche du soleil, sont certainement plus complexes que ceux rencontrés lors de notre étude en matrices de gaz rare. Néanmoins, ce travail préliminaire permet d'ouvrir la voie à de telles études. Dans ce cadre, il serait envisageable d'étendre le présent travail à l'étude de concentrations intermédiaires entre la glace d'eau pure et le domaine de concentrations que nous avons étudié. Cela permettrait dans un premier temps d'appréhender le rôle du magnétisme éventuel des multimères d'eau vis à vis de la conversion du monomère.

Annexe A

Modèle de relaxation quantique : rôle des collisions non réactives non magnétiques dans la conversion de spin nucléaire

Dans le modèle de relaxation quantique, initié par Curl et col. [31] puis repris par Chapovsky [32], la conversion de spin nucléaire en phase gazeuse est rendue possible par l'action conjointe d'un couplage magnétique d'origine intramoléculaire entre états d'isomères de spin différents et de collisions non réactives et non magnétiques de la molécule considérée avec une molécule quelconque. Le couplage magnétique mélange les fonctions d'onde moléculaires de différentes symétries et ce sont les collisions qui détruisent la cohérence entre les états couplés, ce qui permet à la molécule de retomber dans un état *ortho* ou dans un état *para*. Le caractère résonant des deux niveaux impliqués par le couplage des états, ainsi que le nombre de collisions par unité de temps, jouent un rôle important dans l'efficacité du phénomène de conversion. Ce modèle a été notamment appliqué avec succès à l'étude de molécules comme $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ et $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ [33, 35, 48, 145, 146], ou plus récemment appliqué au cas de H_2CO [41] où un taux de conversion de l'ordre de $\gamma = 1,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} / \text{Torr}$ a été trouvé entre 200 et 900 K.

Notre modèle de conversion en phase condensé (développé au chapitre VII) s'inspire fortement de ce modèle.

Considérons une molécule existant sous deux formes d'isomères de spin : *ortho* et *para*. L'hamiltonien de la molécule considérée est donné par la somme de deux termes :

$$H = H_0 + V$$

où H_0 est l'Hamiltonien de vibration rotation, dont les éléments de matrices calculés entre états *ortho* et *para* sont tous nuls, et V le potentiel perturbateur (supposé petit devant H_0) dont les éléments de matrice calculés entre états *ortho* et *para* peuvent ne pas être nuls. V peut être causé par un couplage entre les spins nucléaires, ou entre l'un des spins nucléaires et la rotation de la molécule. L'équation cinétique exprimée dans la base des fonctions propres de H_0 s'écrit, avec le formalisme de la matrice densité [2] :

$$\frac{\partial \rho_{\alpha\alpha_1}}{\partial t} = S_{\alpha\alpha_1} - i \sum_{\alpha'} (V_{\alpha\alpha'} \rho_{\alpha'\alpha_1} - \rho_{\alpha\alpha'} V_{\alpha'\alpha_1})$$

où les indices α et α_1 désignent les états de la molécule, incluant les nombres quantiques de rotation et de spin nucléaire. ρ est l'opérateur densité, $\rho_{\alpha\alpha_1}$ étant un élément de matrice. S est l'intégrale de collision. La somme sur α s'étend à tous les états de la molécule.

L'équation décrivant l'évolution des molécules *ortho* est donnée par

$$\frac{\partial \rho_O}{\partial t} = 2 \operatorname{Re} \sum_{\substack{\alpha \in O \\ \alpha' \in P}} i \rho_{\alpha\alpha'} V_{\alpha'\alpha}, \quad \text{avec } \rho_O = \sum_{\alpha \in O} \rho_{\alpha\alpha'}$$

On notera que la relation $\sum_{\alpha \in O} S_{\alpha\alpha} = 0$, traduction de la condition de conservation du nombre de molécule *ortho* lors de collisions non magnétiques, a été utilisé. En effet, ces collisions ne changent pas le spin de la molécule. En revanche, elles changent l'état de rotation de celle-ci au sein d'un même isomère de spin.

Le terme $S_{\alpha\alpha'}$, où $\alpha \in O, \alpha' \in P$, est donné de façon phénoménologique par :

$$S_{\alpha\alpha'} \approx -\Gamma_{\alpha\alpha'} \rho_{\alpha\alpha'}, \quad \text{avec } \Gamma_{\alpha\alpha'} \approx \frac{1}{2} (\Gamma_{\alpha} + \Gamma_{\alpha'})$$

où Γ_{α} et $\Gamma_{\alpha'}$ sont les taux de relaxation des densités de population des niveaux rotationnels α et α' . Signalons le travail de Cacciani et col. [147] qui étudient plus en détails le rôle de la relaxation dans le processus de conversion de spin nucléaire.

Pour la perturbation étudiée, qui ne contient pas le temps de façon explicite, $\rho_{\alpha\alpha'}$ peut s'écrire comme le produit d'une fonction variant lentement par une fonction variant rapidement dans le temps :

$$\rho_{\alpha\alpha'} = \tilde{\rho}_{\alpha\alpha'}(t) \exp(-i\omega_{\alpha\alpha'} t)$$

où $\omega_{\alpha\alpha'} = (E_\alpha - E_{\alpha'})/\hbar$ est la fréquence de Bohr. La dérivée de cette équation est remplacée en bonne approximation par $-i\omega_{\alpha\alpha'}\rho_{\alpha\alpha'}$, ce qui donne :

$$-i\omega_{\alpha\alpha'}\rho_{\alpha\alpha'} = -\Gamma_{\alpha\alpha'}\rho_{\alpha\alpha'} - i\sum_{\alpha''} (V_{\alpha\alpha''}\rho_{\alpha''\alpha} - \rho_{\alpha\alpha''}V_{\alpha''\alpha'})$$

En ne gardant que le premier ordre d'approximation en V, la sommation de l'équation ci-dessus se réduit à ne garder que les termes correspondant aux termes diagonaux :

$$(\Gamma_{\alpha\alpha'} - i\omega_{\alpha\alpha'})\rho_{\alpha\alpha'} = -iV_{\alpha\alpha'}(\rho_{\alpha\alpha} - \rho_{\alpha'\alpha'})$$

En remplaçant $\rho_{\alpha\alpha'}$ dans l'équation servant à décrire l'évolution de la population *ortho*, on trouve :

$$\frac{\partial\rho_O}{\partial t} = \sum_{\substack{\alpha \in O \\ \alpha' \in P}} \frac{2\Gamma_{\alpha\alpha'}|V_{\alpha\alpha'}|^2}{\Gamma_{\alpha\alpha'}^2 + \omega_{\alpha\alpha'}^2} (\rho_{\alpha'\alpha'} - \rho_{\alpha\alpha})$$

Dans chacun des sous espaces (*ortho* et *para*), les populations sont à l'équilibre. On relie ainsi $\rho_{\alpha'\alpha'}$ et $\rho_{\alpha\alpha}$ aux termes de population de Boltzmann $W_B(\alpha')$ et $W_B(\alpha)$, par :

$$\rho_{\alpha\alpha} = \rho_O W_B(\alpha)$$

et

$$\rho_{\alpha'\alpha'} = \rho_P W_B(\alpha')$$

où ρ_O et ρ_P sont respectivement les concentrations totales de molécules *ortho* et *para*.

En combinant puis en intégrant ces dernières relations, on trouve que l'évolution de la concentration de molécules *ortho*, après création d'un déséquilibre thermodynamique, retourne à l'équilibre après un certain temps τ , en adoptant un comportement exponentiel :

$$\rho_o = \langle \rho_o \rangle + \delta \rho_o \exp(-\gamma t)$$

avec

$$\gamma = \frac{1}{\tau} = \sum_{\substack{\alpha \in O \\ \alpha' \in P}} \frac{2\Gamma_{\alpha\alpha'} |V_{\alpha\alpha'}|^2}{\Gamma_{\alpha\alpha'}^2 + \omega_{\alpha\alpha'}^2} (W_B(\alpha) + W_B(\alpha'))$$

$\langle \rho_o \rangle$ et $\delta \rho_o$ sont respectivement la valeur à l'équilibre et l'amplitude (caractérisant le déséquilibre de population) au temps $t=0$. γ est appelé la constante de conversion. Le comportement avec la pression varie entre deux cas limites qui sont (sachant que $\Gamma_{\alpha\alpha'} \propto P$):

- 1) $\Gamma_{\alpha\alpha'} \ll \omega_{\alpha\alpha'}$, dans ce cas $\gamma \propto P$
- 2) $\Gamma_{\alpha\alpha'} \gg \omega_{\alpha\alpha'}$, dans ce cas $\gamma \propto 1/P$

En analysant la dernière équation, on remarque que la conversion est d'autant plus efficace que deux niveaux *ortho* \leftrightarrow *para* sont quasi-résonants et qu'ils sont suffisamment peuplés. D'un point de vu pratique, il est nécessaire de déterminer quels niveaux sont les plus susceptibles d'intervenir dans la conversion de spin nucléaire et à quelle température.

Annexe B

Potentiel d'interaction dipolaire magnétique intermoléculaire au premier ordre d'approximation, ainsi que les éléments de matrice correspondants

Nous détaillons dans cette annexe la façon dont nous avons obtenu le potentiel d'interaction dipolaire magnétique s'exerçant entre deux molécules d'eau, utilisé par Motizuki [23], ainsi que la façon dont ont été obtenus les éléments de matrice de ce potentiel. Ce potentiel a été désigné par V_{MN} dans le chapitre VIII.

I. Potentiel d'interaction dipolaire magnétique intermoléculaire entre deux spins nucléaires

I.1. Généralités

Soient deux molécules d'eau en interaction dipolaire magnétique. On considère que, suivant la même convention que celle adoptée au chapitre VII, c'est la molécule (b) qui se convertit sous l'action du gradient de champ magnétique créé par les spins nucléaires de la molécule (a).

Le potentiel d'interaction dipolaire magnétique entre les deux molécules d'eau est donné par la somme de quatre termes correspondant aux quatre interactions existant entre chacun des protons la molécule (a) avec les protons de la molécule (b). Nous établissons dans la suite l'expression du potentiel d'interaction entre le proton a_1 et le proton b_1 , sachant qu'au premier ordre d'approximation, les éléments de matrice des trois autres potentiels se déduiront simplement de ce précédent. Nous rappelons que ce potentiel est proportionnel à [2] :

$$V_{1-1}^{(a_1, b_1)} \propto [T_0(a_1, b_1) + T_0'(a_1, b_1) + T_{-1}(a_1, b_1) + T_1(a_1, b_1) + T_{-2}(a_1, b_1) + T_2(a_1, b_1)]$$

où les $T_q(a_1, b_1)$, avec $q = 0, \pm 1, \pm 2$, sont les produits d'une fonction $R_q(a_1, b_1)$ faisant intervenir les distances et les orientations des protons de deux molécules différentes l'un par

rapport à l'autre (par l'intermédiaire des opérateurs $R_{a_1b_1}$, $X_{a_1b_1}$, $Y_{a_1b_1}$ et $Z_{a_1b_1}$), et d'un opérateur $\tilde{I}(a_1, b_1)$ agissant uniquement sur les degrés de liberté de spin nucléaire. On montre que ces $R_q(a_1, b_1)$ sont donnés par [2, 23] :

$$R_0(a_1, b_1) = \frac{R_{a_1b_1}^2 - 3Z_{a_1b_1}^2}{R_{a_1b_1}^5}$$

$$R_{+1}(a_1, b_1) = \frac{Z_{a_1b_1}(X_{a_1b_1} - iY_{a_1b_1})}{R_{a_1b_1}^5}$$

$$R_{-1}(a_1, b_1) = \frac{Z_{a_1b_1}(X_{a_1b_1} + iY_{a_1b_1})}{R_{a_1b_1}^5}$$

$$R_{+2}(a_1, b_1) = \frac{(X_{a_1b_1} - iY_{a_1b_1})^2}{R_{a_1b_1}^5}$$

$$R_{-2}(a_1, b_1) = \frac{(X_{a_1b_1} + iY_{a_1b_1})^2}{R_{a_1b_1}^5}$$

II.2. Calcul du potentiel approximé au premier ordre

Partons des deux relations suivantes :

$$R_{a_1b_1}^2 = R_{ab_1}^2 + r_{a_1b_1}^2 + 2\vec{R}_{ab_1} \cdot \vec{r}_{aa_1}$$

et

$$R_{ab_1}^2 = R_{ab}^2 + r_{bb_1}^2 + 2\vec{R}_{ab} \cdot \vec{r}_{bb_1}$$

où \vec{R}_{ab} est le vecteur joignant les centres de masse des deux molécules (a) et (b), \vec{R}_{ab_1} est le vecteur joignant le centre de masse de la molécule (a) au proton (b₁), $\vec{R}_{a_1b_1}$ est le vecteur joignant les protons (a₁) et (b₁), \vec{r}_{bb_1} est le vecteur joignant le centre de masse de la molécule (b) à son proton (b₁), \vec{r}_{aa_1} est le vecteur joignant le centre de masse de la molécule (a) à son proton (a₁).

En écartant les termes du second ordre pour les distances à l'intérieur d'une même molécule, il vient :

$$R_{a_1b_1}^2 \approx R_{ab}^2 + 2\bar{R}_{ab} (\bar{r}_{aa_1} + \bar{r}_{bb_1})$$

Sachant que $\langle \text{ortho} | R_{ab}^2 | \text{para} \rangle = 0$ et $\langle \text{ortho} | \bar{R}_{ab} \cdot \bar{r}_{aa_1} | \text{para} \rangle = 0$ (puisque la molécule (a) ne se convertit pas, par convention), alors seul le terme $2\bar{R}_{ab} \cdot \bar{r}_{bb_1}$ peut fournir un élément de matrice non nul entre états *ortho* et *para*. Ainsi :

$$\langle \text{ortho} | R_{a_1b_1}^2 | \text{para} \rangle \approx \langle \text{ortho} | R_{ab}^2 | \text{para} \rangle \approx \langle \text{ortho} | 2\bar{R}_{ab} \cdot \bar{r}_{bb_1} | \text{para} \rangle$$

On trouve pour les éléments de matrice de $X_{a_1b_1}^2$, $Y_{a_1b_1}^2$ et $Z_{a_1b_1}^2$, avec le raisonnement précédent, que :

$$\langle \text{ortho} | X_{a_1b_1}^2 | \text{para} \rangle \approx \langle \text{ortho} | 2(\bar{R}_{ab} \cdot \bar{e}_X) \cdot (\bar{r}_{bb_1} \cdot \bar{e}_X) | \text{para} \rangle$$

$$\langle \text{ortho} | Y_{a_1b_1}^2 | \text{para} \rangle \approx \langle \text{ortho} | 2(\bar{R}_{ab} \cdot \bar{e}_Y) \cdot (\bar{r}_{bb_1} \cdot \bar{e}_Y) | \text{para} \rangle$$

$$\langle \text{ortho} | Z_{a_1b_1}^2 | \text{para} \rangle \approx \langle \text{ortho} | 2(\bar{R}_{ab} \cdot \bar{e}_Z) \cdot (\bar{r}_{bb_1} \cdot \bar{e}_Z) | \text{para} \rangle$$

où \bar{e}_X , \bar{e}_Y , et \bar{e}_Z sont les vecteurs unitaires du référentiel du laboratoire.

Pour alléger l'écriture, nous faisons disparaître par la suite les indices « ab » et « bb₁ ». En ne gardant que les termes du premier ordre, et en écartant les termes faisant apparaître une constante, les $R_q(a_1, b_1)$ s'expriment finalement :

$$R_0(a_1, b_1) \approx -3 \frac{\bar{R} \cdot \bar{r}}{R^7} (R^2 - 5Z^2) - 6 \frac{(\bar{R} \bar{e}_Z) \cdot (\bar{r} \bar{e}_Z)}{R^5}$$

$$R_1(a_1, b_1) \approx \frac{Z}{R^5} \left[\frac{(\bar{R} \bar{e}_X) \cdot (\bar{r} \bar{e}_X)}{X} - i \frac{(\bar{R} \bar{e}_Y) \cdot (\bar{r} \bar{e}_Y)}{Y} \right] + \frac{1}{R^5} (X - iY) \frac{(\bar{R} \bar{e}_Z) \cdot (\bar{r} \bar{e}_Z)}{Z} - 5 \frac{Z(X - iY)}{R^7} \bar{R} \cdot \bar{r}$$

$$R_{-1}(a_1, b_1) \approx \frac{Z}{R^5} \left[\frac{(\vec{R} \cdot \vec{e}_x) \cdot (\vec{r} \cdot \vec{e}_x)}{X} + i \frac{(\vec{R} \cdot \vec{e}_y) \cdot (\vec{r} \cdot \vec{e}_y)}{Y} \right] + \frac{1}{R^5} (X + iY) \frac{(\vec{R} \cdot \vec{e}_z) \cdot (\vec{r} \cdot \vec{e}_z)}{Z} - 5 \frac{Z(X + iY)}{R^7} \vec{R} \cdot \vec{r}$$

$$R_{+2}(a_1, b_1) \approx \frac{2}{R^5} \left[\frac{(\vec{R} \cdot \vec{e}_x) \cdot (\vec{r} \cdot \vec{e}_x)}{X} - i \frac{(\vec{R} \cdot \vec{e}_y) \cdot (\vec{r} \cdot \vec{e}_y)}{Y} \right] (X - iY) - \frac{5}{R^7} [(X^2 - Y^2) - 2iXY] \vec{R} \cdot \vec{r}$$

$$R_{-2}(a_1, b_1) \approx \frac{2}{R^5} \left[\frac{(\vec{R} \cdot \vec{e}_x) \cdot (\vec{r} \cdot \vec{e}_x)}{X} + i \frac{(\vec{R} \cdot \vec{e}_y) \cdot (\vec{r} \cdot \vec{e}_y)}{Y} \right] (X + iY) - \frac{5}{R^7} [(X^2 - Y^2) + 2iXY] \vec{R} \cdot \vec{r}$$

Les termes $R_q(a_1, b_2)$, $R_q(a_2, b_2)$ et $R_q(a_2, b_1)$ s'obtiennent simplement à partir de ces expressions.

II. Calcul des éléments de matrices des $R_q(a_1, b_1)$

La fonction d'onde que nous avons considérée, et décrivant le couple de molécules (a) et (b) en interaction s'écrit comme le produit de deux fonctions d'ondes :

$$|\psi\rangle = |J_{K_a K_c}, M_J, I, M_I(a)\rangle |J'_{K_a' K_c'}, M'_{J'}, I', M'_{I'}(b)\rangle$$

Un élément de matrice de $V_{I-I}^{(a_1, b_1)}$ se met sous la forme d'un produit de trois termes [23] :

$$\langle J_{K_a K_c}, M_J(a) | J_{K_a K_c}, M_J(a) \rangle$$

$$\langle I=1, M_I(a) | [\langle I=0, M_I=0(b) | \tilde{I}(a_1, b_1) | I=0, M_I=0(b) \rangle] | I=1, M'_{I'}(a) \rangle$$

et

$$\langle J_{K_a K_c}, M_J(b) | R_q(a_1, b_1) | J'_{K_a' K_c'}, M'_{J'}(b) \rangle$$

On cherche à déterminer les éléments de matrice des opérateurs $R_q(a_1, b_1)$. Pour cela, écrivons les différents termes qui interviennent dans les expressions du développement du potentiel, en fonction des éléments de matrice des opérateurs de rotation $D_{MK}^{(J)}$ [114], J étant le nombre quantique de rotation de la molécule dans le référentiel du laboratoire, M sa projection sur l'axe Z dans le même référentiel, et K sa projection sur l'axe moléculaire z. Les projections du vecteur \vec{R} dans le référentiel du laboratoire $(0, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ sont données par :

$$\vec{R} = \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}$$

et les projections du vecteur \vec{r}_{bb_1} dans le référentiel lié à la molécule $(0, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ par :

$$\vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ 0 \\ z \end{pmatrix}$$

Nous avons, en utilisant les Φ_{fg} qui sont les cosinus directeurs permettant de passer du repère fixe lié à la molécule (symbolisé par $g = \{x, y, z\}$) au repère du laboratoire (symbolisé par $F = \{X, Y, Z\}$) [114], les relations :

$$\begin{aligned} \vec{R} \cdot \vec{r} &= x(X\Phi_{xx} + Y\Phi_{xy} + Z\Phi_{xz}) + z(X\Phi_{zx} + Y\Phi_{zy} + Z\Phi_{zz}) \\ (\vec{R}\vec{e}_x) \cdot (\vec{r}\vec{e}_x) &= X(x\Phi_{xx} + z\Phi_{zx}) \\ (\vec{R}\vec{e}_y) \cdot (\vec{r}\vec{e}_y) &= Y(x\Phi_{xy} + z\Phi_{zy}) \\ (\vec{R}\vec{e}_z) \cdot (\vec{r}\vec{e}_z) &= Z(x\Phi_{xz} + z\Phi_{zz}) \end{aligned}$$

On remplace ensuite les cosinus directeurs par les opérateurs de rotation $D_{MK}^{(J)}$ puisqu'ils s'expriment en fonction d'eux [114].

L'utilité d'une telle substitution réside dans le fait que les fonctions d'onde du rotateur $|JKM\rangle$ (à partir desquelles s'expriment les fonctions d'onde du rotateur asymétrique) s'écrivent également en fonction de ces opérateurs de rotation [3, 148]. Les éléments de matrice des cosinus directeurs se ramènent ainsi à une combinaison linéaire d'intégrales de la forme :

$$\langle JKM | D_{m_k}^{(j)} | J'K'M' \rangle = \frac{\sqrt{(2J+1)(2J'+1)}}{8\pi^2} \int D_{MK}^{(J)} D_{m_k}^{(j)} D_{M'K'}^{(J')*} d\omega$$

qui se réécrit en fonction des coefficients de Clebsch-Gordan $\langle JMjm | J'M' \rangle$ dont les valeurs sont connues :

$$\langle JKM | D_{m_k}^{(j)} | J'K'M' \rangle = \sqrt{\frac{2J+1}{2J'+1}} \langle JMjm | J'M' \rangle \langle JKjk | J'K' \rangle$$

En développant le calcul pour les états 1_{01} et 0_{00} , on obtient les expressions suivantes des éléments de matrice des $R_q(a_1, b_1)$:

$$\langle 1_{01}1(b) | R_0(a_1, b_1) | 0_{00}0(b) \rangle \approx \sqrt{\frac{3}{2}} f_1$$

$$\langle 1_{01}0(b) | R_0(a_1, b_1) | 0_{00}0(b) \rangle \approx -\sqrt{3} f_0$$

$$\langle 1_{01}-1(b) | R_0(a_1, b_1) | 0_{00}0(b) \rangle \approx -\sqrt{\frac{3}{2}} f_2$$

$$\langle 1_{01}1(b) | R_{+1}(a_1, b_1) | 0_{00}0(b) \rangle \approx \frac{5}{\sqrt{6}} f_3$$

$$\langle 1_{01}0(b) | R_{+1}(a_1, b_1) | 0_{00}0(b) \rangle \approx \frac{1}{\sqrt{3}} f_1$$

$$\langle 1_{01}-1(b) | R_{+1}(a_1, b_1) | 0_{00}0(b) \rangle \approx f_5$$

$$\begin{aligned}
\langle 1_{01}1(\mathbf{b}) | \mathbf{R}_{-1}(\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1) | 0_{00}0(\mathbf{b}) \rangle &\approx -f_5 \\
\langle 1_{01}0(\mathbf{b}) | \mathbf{R}_{-1}(\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1) | 0_{00}0(\mathbf{b}) \rangle &\approx \frac{1}{\sqrt{3}} f_2 \\
\langle 1_{01}-1(\mathbf{b}) | \mathbf{R}_{-1}(\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1) | 0_{00}0(\mathbf{b}) \rangle &\approx -\frac{5}{\sqrt{6}} f_4 \\
\\
\langle 1_{01}1(\mathbf{b}) | \mathbf{R}_{+2}(\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1) | 0_{00}0(\mathbf{b}) \rangle &\approx \frac{5}{\sqrt{6}} f_6 \\
\langle 1_{01}0(\mathbf{b}) | \mathbf{R}_{+2}(\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1) | 0_{00}0(\mathbf{b}) \rangle &\approx -\frac{5}{\sqrt{3}} f_3 \\
\langle 1_{01}-1(\mathbf{b}) | \mathbf{R}_{+2}(\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1) | 0_{00}0(\mathbf{b}) \rangle &\approx 2f_8 \\
\\
\langle 1_{01}1(\mathbf{b}) | \mathbf{R}_{-2}(\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1) | 0_{00}0(\mathbf{b}) \rangle &\approx -2f_9 \\
\langle 1_{01}0(\mathbf{b}) | \mathbf{R}_{-2}(\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1) | 0_{00}0(\mathbf{b}) \rangle &\approx -\frac{5}{\sqrt{3}} f_4 \\
\langle 1_{01}-1(\mathbf{b}) | \mathbf{R}_{-2}(\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1) | 0_{00}0(\mathbf{b}) \rangle &\approx -\frac{5}{\sqrt{6}} f_7
\end{aligned}$$

où les fonctions f_i , $i=1, \dots, 9$ sont des fonctions de X , Y , Z , R et z :

$$\begin{aligned}
f_0 &= Z \left[3(X^2 + Y^2) - 2Z^2 \right] \frac{Z}{R^7} \\
f_1 &= (R^2 - 5Z^2)(X - iY) \frac{Z}{R^7} \\
f_2 &= (R^2 - 5Z^2)(X + iY) \frac{Z}{R^7} \\
f_3 &= Z(X - iY)^2 \frac{Z}{R^7} \\
f_4 &= Z(X + iY)^2 \frac{Z}{R^7} \\
f_5 &= \frac{1}{\sqrt{6}} Z \left[2R^2 - 5(X^2 + Y^2) \right] \frac{Z}{R^7} \\
f_6 &= \left[(X^3 - 3XY^2) - i(3X^2Y - Y^3) \right] \frac{Z}{R^7} \\
f_7 &= \left[(X^3 - 3XY^2) + i(3X^2Y - Y^3) \right] \frac{Z}{R^7} \\
f_8 &= \frac{1}{2\sqrt{6}} \left[4R^2 - 5(X^2 + Y^2) \right] (X - iY) \frac{Z}{R^7} \\
f_9 &= \frac{1}{2\sqrt{6}} \left[4R^2 - 5(X^2 + Y^2) \right] (X + iY) \frac{Z}{R^7}
\end{aligned}$$

Les opérateurs $\tilde{I}(a_1, b_1)$ s'expriment en fonction des opérateurs $I_{a_1}^X \pm iI_{a_1}^Y$, $I_{a_1}^Z$, $I_{b_1}^X \pm iI_{b_1}^Y$, et $I_{b_1}^Z$ relatifs aux protons a_1 et b_1 . Les éléments de matrice de ceux-ci sont à exprimer dans la base $\{|I=0, M_I=0\rangle, |I=1, M_I=-1\rangle, |I=1, M_I=0\rangle, |I=1, M_I=1\rangle\}$. Les seuls éléments non nuls, étant donné que seule la molécule (b) se convertit, sont les suivants :

$$\begin{aligned}
\langle I=1, M_I=1(a) | I_{a_1}^X + iI_{a_1}^Y | I=1, M_I=0(a) \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \\
\langle I=1, M_I=0(a) | I_{a_1}^X + iI_{a_1}^Y | I=1, M_I=-1(a) \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \\
\langle I=1, M_I=1(b) | I_{b_1}^X + iI_{b_1}^Y | I=0, M_I=0(b) \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}}
\end{aligned}$$

$$\langle I = 1, M_I = 0(\mathbf{a}) | I_{a_1}^X - iI_{a_1}^Y | I = 1, M_I = 1(\mathbf{a}) \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\langle I = 1, M_I = -1(\mathbf{a}) | I_{a_1}^X - iI_{a_1}^Y | I = 1, M_I = 0(\mathbf{a}) \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\langle I = 1, M_I = -1(\mathbf{b}) | I_{b_1}^X - iI_{b_1}^Y | I = 0, M_I = 0(\mathbf{b}) \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\langle I = 1, M_I = 1(\mathbf{a}) | I_{a_1}^Z | I = 1, M_I = 1(\mathbf{a}) \rangle = \frac{1}{2}$$

$$\langle I = 1, M_I = -1(\mathbf{a}) | I_{a_1}^Z | I = 1, M_I = -1(\mathbf{a}) \rangle = -\frac{1}{2}$$

$$\langle I = 1, M_I = 0(\mathbf{b}) | I_{b_1}^Z | I = 0, M_I = 0(\mathbf{b}) \rangle = \frac{1}{2}$$

Il est facile, par la suite, de calculer les éléments de matrices correspondants

Annexe C

Observation of nuclear spin species conversion inside the 1593 cm^{-1} structure of H_2O trapped in argon matrix : Nitrogen impurities and the $\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2$ complex

Annexe D

Nuclear spin conversion of water diluted in solid argon at 4.2 K: environment and atmospheric impurities effects.

Bibliographie

- [1] G. Amat, Notes de cours
- [2] D. B. Cohen-Tannoudji C. , Laloe F., Mécanique quantique II, Hermann (1977),
- [3] L. Landau and E. Lifchitz, Mécanique quantique (1975)
- [4] J. Crovisier, Faraday discussions 109 (1998) 437.
- [5] J. E. Dickens and W. M. Irvine, Astrophys. J. 518 (1999) 733.
- [6] T. Umemoto, H. Mikami, S. Yamamoto, and N. Hirano, Astrophys. J. 525 (1999) L105.
- [7] M. Tudorie, P. Cacciani, J. Cosleou, F. Herlemont, M. Khelkhal, C. Puzzarini, S. Maret, and C. Kahane, Astron. Astrophys. DOI20064952 (2006)
- [8] Y. Morisawa, M. Fushitani, Y. Kato, H. Hoshina, Z. Simizu, S. Watanabe, Y. Miyamoto, Y. Kasai, K. Kawaguchi, and T. Momose, Astrophys. J. 642 (2006) 954.
- [9] D. A. Neufeld, G. J. Melnick, P. Sonnentrucker, E. A. Bergin, J. D. Green, and et 4 col., Astrophys. J. 649 (2006) 835.
- [10] D. Bockelée-Morvan and J. Crovisier, Earth, Moon, and Planets 89 (2001) 53.
- [11] D. Bockelée-Morvan, D. C. Lis, J. E. Wink, D. Despois, J. Crovisier, R. Bachiller, D. J. Benford, N. Biver, P. Colom, J. K. Davies, E. Gérard, B. Germain, M. Houde, D. Mehringer, R. Moreno, G. Paubert, T. G. Phillips, and H. Rauer, Astron. Astrophys. 353 (2000) 1101.
- [12] J. Crovisier, in Formation and evolution of solids in space (J. M. G. a. A. L. eds, ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1999) p. 389.
- [13] J. Crovisier, K. Leech, D. Bockelée-Morvan, T. Y. Brooke, M. S. Hanner, B. Altieri, H. U. Keller, and E. Lellouch, Science 275 (1997) 1904.
- [14] H. Kawakita, J.-I. Watanabe, R. Furusho, T. Fuse, and D. C. Boice, Astrophys. J. 623 (2005) L49.
- [15] H. Kawakita, J.-I. Watanabe, R. Furusho, T. Fuse, M. T. Capria, M. C. De Sanctis, and G. Cremonese, Astrophys. J. 601 (2004) 1152.
- [16] H. Kawatika, J.-I. Watanabe, T. Fuse, R. Furusho, and S. Abe, Earth, Moon, and Planets 90 (2002) 371.
- [17] V. I. Tikhonov and A. A. Volkov, Science 296 (2002) 2363.
- [18] S. L. Veber, E. G. Bargryanskaya, and P. L. Chapovsky, J. of Exp. and Theo. Physics 102 (2006) 76.
- [19] W. F. Giaque and H. L. Johnston, J. Am. Chem. Soc. 50 (1928) 3221.
- [20] K. F. Bonhoeffer and P. Harteck, Naturwissenschaften 17 (1929) 182.
- [21] E. Wigner, Z. Phys. Chem. 23B (1933) 28.
- [22] A. Farkas, orthohydrogen, parahydrogen and heavy hydrogen, London, Cambridge (1935).
- [23] K. Motizuki and T. T. Nagamiya, J. Phys. Soc. Jpn 11 (1956) 93.
- [24] I. F. Silvera, Rev. Mod. Phys. 52 (1980) 393.
- [25] A. J. Berlinsky, Phys. Rev. B 12 (1975) 1482.
- [26] J. H. Eggert, E. Karmon, R. J. Hemley, H. K. Mao, and A. F. Goncharov, PNAS 96 (1999) 12269.
- [27] E. Ilisca, Progress in Surface Science 41 (1992) 217.
- [28] D. Gerlich, J. Chem. Phys. 92 (1990) 2377.
- [29] H. G. Hixson, M. J. Wojcik, M. S. Devlin, J. P. Devlin, and V. Buch, J. Chem Phys. 97 (1992) 753.
- [30] J. Le Bourlot, Astron. and Astrophys. 360 (2000) 656.

- [31] R. F. Curl, J. V. V. Kasper, and K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* 46 (1967) 3220.
- [32] P. L. Chapovsky, *Phys. Rev. A* 43 (1991) 3624.
- [33] K. Bahloul, M. Irac-Astaud, E. Ilisca, and P. L. Chapovsky, *J. Phys. B* 31 (1998) 73.
- [34] K. I. Gus'kov, *J. Phys. B* 32 (1999) 2963.
- [35] E. Ilisca and K. Bahloul, *Phys. Rev. A* 57 (1998) 4296.
- [36] P. Cacciani, J. Cosléou, F. Herlemont, M. Khelkhal, and J. Legrand, *Eur. Phys. D22* (2003) 199.
- [37] B. Nagels, M. Schuurman, P. L. Chapovsky, and L. J. F. Hermans, *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 5161.
- [38] K. G. Petzinger and D. J. Scalapino, *Phys. Rev. B* 8 (1973) 266.
- [39] E. Ilisca, *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) 667.
- [40] R. Muhida, Y. Miura, W. A. Diño, H. Kasai, H. Nakanishi, A. Okiji, K. Fukutani, and T. T. Okano, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 644.
- [41] C. Bechtel, E. Elias, and B. F. Schramm, *J. Mol. Struct.* 741 (2005) 97.
- [42] A. J. Nijman and A. J. Berlinsky, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1049.
- [43] R. L. Redington and D. E. Milligan, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1276.
- [44] T. Oka, *J. Mol. Spectrosc.* 228 (2004) 635.
- [45] L. J. F. Hermans, *Int. Rev. Phys. Chem.* 11 (1992) 289.
- [46] Z. D. Sun, K. Takagi, and F. Matsushima, *Science* 310 (2005) 1938.
- [47] G. Peters and B. Schramm, *Chem. Phys. Lett.* 302 (1999) 181.
- [48] P. Cacciani, J. Cosléou, F. Herlemont, M. Khelkhal, and J. Lecointre, *Phys. Rev. A* 69 (2004) 032704.
- [49] M. E. Fajardo, S. Tam, and M. E. DeRose, *J. Mol. Struct.* 695 (2004) 111.
- [50] L. Andrews and X. Wang, *Rev. Sci. Instrum.* 75 (2004) 3039.
- [51] D. R. Rossington and V. F. Capozzi, *Journal of the American ceramic society* 57 (1974) 474.
- [52] R. Muhida, M. David, M. M. Rahman, W. A. Diño, H. Nakanishi, H. Kasai, K. Fukutani, and T. Okano, *Eur. Phys. J. D* 38 (2006) 99.
- [53] H. H. Limbach, G. Buntkowsky, J. Matthes, S. Gründemann, T. Pery, B. Walaszek, and B. Chaudret, *Chem. Phys. Chem.* 7 (2006) 551.
- [54] G. Buntkowsky, B. Walazek, A. Adamczyk, Y. Xu, H. H. Limbach, and B. Chaudret, *Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 1929.
- [55] M. Miki and T. Momose, *Low Temperature Physics* 26 (2000) 661.
- [56] X. Michaut, A.-M. Vasserot, and L. Abouaf-Marguin, *Vibrational Spectroscopy* 34 (2004) 83.
- [57] B. Gauthier-Roy, L. Abouaf-Marguin, and P. Boissel, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 6827.
- [58] Y. P. Lee, Y. J. Wu, R. M. Lee, L. H. Xu, and J. T. Hougen, *Science* 311 (2006) 365.
- [59] T. Momose, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 7695.
- [60] M. Bloom and E. P. Jones, *Phys. Rev. Lett* 8 (1962) 170.
- [61] V. I. Tikhnov and A. A. Volkov, *Chem. Phys. Chem.* 7 (2006) 1026.
- [62] B. P. Bonev, M. J. Mumma, G. L. Villanueva, M. A. Disanti, R. S. Ellis, K. Magee-Sauer, and N. Dello Russo, *Astrophys. J.* 661 (2007) L97.
- [63] R. M. Lees and J. G. Backer, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 5299.
- [64] A. Serrallach, R. Meyer, and H. H. Günthard, *J. Mol. Spectrosc.* 52 (1974) 94.
- [65] H. S. P. Müller, S. Thorwirth, D. A. Roth, and G. Winnewisser, *Astron. and Astrophys.* 370 (2001) L49.
- [66] H. S. P. Müller, F. Schlöder, J. Stutzki, and G. Winnewisser, *J. Mol. Struct.* 742 (2005) 215.
- [67] D. Bockelée-Morvan, *Astron. Astrophys.* 287 (1994) 647.
- [68] P. F. Goldsmith and W. D. Langer, *Astrophys. J.* 517 (1999) 209.

- [69] N. Biver, Thèse Paris VII, (1997)
- [70] X. Xie and M. J. Mumma, *Astrophys. J.* 386 (1992) 720.
- [71] L. Haser, *Bull. Acad. R. Sci. Liège* 43 (1957) 740.
- [72] D. Bockelée-Morvan, *Astron. Astrophys.* 181 (1987) 169.
- [73] D. Bockelée-Morvan and J. Crovisier, *Astron. Astrophys.* 264 (1992) 282.
- [74] J. Crovisier, *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.* 68 (1987) 223.
- [75] J. Crovisier and T. Encrenaz, *Astron. Astrophys.* 126 (1983) 170.
- [76] T. Y. Brooke, W. H.A., G. Chin, D. Bockelée-Morvan, S. J. Kim, and X. L.-H, *Icarus* 166 (2003) 167.
- [77] R. M. Combi, A. A. Reinard, J.-L. Berteaux, and E. Quemerais, *Icarus* 144 (2000) 191.
- [78] N. Biver, D. Bockelée-Morvan, P. Colom, J. Crovisier, and a. coauthors, *Earth moon and planets* 90 (2002) 5.
- [79] N. Watanabe, A. Nagaoka, H. Hidaka, T. Shiraki, T. Chigai, and A. Kouchi, *PSS* 54 (2006) 1107.
- [80] P. S. Goyal, B. A. Dasannacharya, C. L. Thaper, and P. K. Iyengar, *Phys. Stat. Sol. (b)* 50 (1972) 701.
- [81] C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*, Dunod Université (1972)
- [82] S. S. Barrett and L. Meyer, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 1078.
- [83] V. S. Kogan, Lazarev, and R. F. Bulatova, *Sov. Phys. JETP* 13 (1961) 19.
- [84] G. L. Pollack, *Rev. Mod. Phys.* 36 (1964) 748.
- [85] A. E. Curzon and A. T. Pawlowicz, *Proc. Phys. Soc.* 85 (1965) 375.
- [86] C. S. Barret and L. Meyer, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 1078.
- [87] L. Abouaf-Marguin, Thèse d'état, Université Paris 6 (1973)
- [88] H. Dubost, Thèse d'état, Université Paris 11 (1975)
- [89] J. Behari and B. B. Tripathi, *J. Phys. Soc. Jap.* 31 (1971) 1939.
- [90] M. Dubs, *Chem. Phys.* 33 (1978) 337.
- [91] N. P. Gupta and R. K. Gupta, *Can. J. Phys.* 47 (1969) 617.
- [92] W. M. Hartman and R. J. Elliot, *Proc. Phys. Soc.* 91 (1967) 187.
- [93] M. L. Klein and J. A. Venables, *Rare gas solids*, Academic Press, London, 1976.
- [94] T. P. Martin, *Phys. Rev.* 160 (1967) 686.
- [95] D. Robert and L. Galatry, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 2721.
- [96] A. Paskin, A.-M. Llois de Kreiner, K. Shukla, D. O. Welch, and G. J. Dienes, *Phys. Rev. B* 25 (1982) 1297.
- [97] J. A. Leake, W. B. Daniels, J. J. Skalysco, B. C. Frazer, and G. Shirane, *Phys. Rev.* 181 (1969) 1251.
- [98] W. B. Daniels, D. Shirane, B. C. Frazer, H. Umebayashi, and J. A. Leake, *Phys. Rev. Lett.* 18 (1967) 548.
- [99] B. Katz, A. Ron, and O. Schnepf, *J. Chem. Phys.* 46 (1967) 1926.
- [100] J. J. Stalysco, V. J. Minkiewicz, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* 6 (1972) 4766.
- [101] A. A. Maradudin, *Rept. Prog. Phys.* 28 (1965) 331.
- [102] P. G. Dawber and R. J. Elliott, *Proc. Roy. Soc. London* 273A (1963) 222.
- [103] J. P. Chevillard, Thèse d'état, université de Paris-sud (1988)
- [104] P. F. Bernath, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 1501.
- [105] L. S. Rothman, et al., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 96 (2005) 139.
- [106] L. S. Rothman, C. P. Rinsland, A. Goldman, S. T. Massie, D. P. Edwards, J.-M. Flaud, A. Perrin, C. Camy-Peyret, V. Dana, J.-Y. Mandin, J. Schroeder, A. Mc Cann, R. R. Gamache, P. B. Wattson, K. Yoshino, K. V. Chance, K. W. Jucks, L. R. Brown, V. Nemtchinov, and P. Varanasi, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 60 (1998) 665.
- [107] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Der Phys.* 84 (1927) 457.

- [108] C. Eckart, *Phys. Rev.* 47 (1935) 552.
- [109] C. Camy-Peyret and J. M. Flaud, Thèse d'état, Université Paris 6 (1975)
- [110] B. T. Darling and D. M. Dennison, *Phys. Rev.* 57 (1940) 128.
- [111] G. W. King, R. M. Hainer, and P. C. Cross, *J. Chem. Phys.* 11 (1943) 27.
- [112] S. C. Wang, *Phys. Rev.* 34 (1929) 243.
- [113] H. W. Kroto, *Molecular rotation spectra*, John Wiley & sons, New-York (1975)
- [114] J. M. Flaud, C. Camy-Peyret, and R. A. Toth, *Water Vapour Line Parameter from Microwave to Medium Infrared*, Pergamon Press, Paris (1981)
- [115] J. M. Flaud and C. Camy-Peyret, *J. Mol. Spectrosc.* 55 (1975) 278.
- [116] H. Chabbi, Thèse, Université Paris 6 (2000)
- [117] J. Connes, *Revue d'optique* 40 (1961) 45.
- [118] E. Catalano and D. E. Milligan, *J. Chem. Phys.* 30 (1959) 45.
- [119] J. A. Glasel, *J. Chem. Phys.* 33 (1960) 252.
- [120] D. Forney, M. E. Jacox, and W. E. Thompson, *J. Mol. Spectrosc.* 157 (1993) 479.
- [121] J. P. Perchard, *Chem. Phys.* 273 (2001) 217.
- [122] H. Friedmann and S. Kimel, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 3589.
- [123] H. Friedmann and S. Kimel, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 3925.
- [124] E. Knözinger and R. Wittenbeck, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2154.
- [125] T. Momose, M. Miki, T. Wakabayashi, T. Shida, M. C. Chan, S. S. Lee, and T. Oka, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 7707.
- [126] S. Tam, M. E. Fajardo, H. Katsuki, H. Hoshina, T. Wakabayashi, and T. Momose, *Journal of Chemical Physics* 111 (1999) 4191.
- [127] R. M. Bentwood, A. J. Barnes, and W. J. Orville-Thomas, *J. Mol. Spectrosc.* 34 (1980) 391.
- [128] C. Pardanaud, A. M. Vasserot, X. Michaut, and L. Abouaf-Marguin, *J. Mol. Struct.* (2007)
- [129] S. Hirabayashi and K. M. T. Yamada, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 244501.
- [130] G. P. Ayers and A. D. E. Pullin, *Chem. Phys. Lett.* 29 (1974) 609.
- [131] G. P. Ayers and A. D. E. Pullin, *Spectrochim. Acta* 32A (1976) 1641.
- [132] A. Engdahl and B. Nelander, *J. Mol. Struct.* 193 (1989) 101.
- [133] J. Manz, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1801.
- [134] G. P. Ayers and A. D. E. Pullin, *Spectrochim. Acta* 32A (1976) 1689.
- [135] G. P. Ayers and A. D. E. Pullin, *Spectrochim. Acta* 32A (1976) 1629.
- [136] G. P. Ayers and A. D. E. Pullin, *Spectrochim. Acta* 32A (1976) 1695.
- [137] J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, and R. A. Toth, *Water vapour line parameters from microwave to medium infrared*, Pergamon press, Paris (1981).
- [138] H. A. Fry, L. H. Jones, and B. I. Swanson, *Chem. Phys. Lett.* 105 (1984) 547.
- [139] H. Dubost and R. Charneau, *Chem. Phys.* 12 (1976) 407.
- [140] W. B. Person, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 319.
- [141] T. Oka and Y. Morino, *J. Mol. Spectrosc.* 6 (1961) 472.
- [142] S. Raunier, Thèse, Université Aix-Marseille I (2003)
- [143] B. F. Burke and M. W. P. Strandberg, *Phys. Rev.* 90 (1953) 303.
- [144] W. Kauzmann, *Quantum chemistry*, Academic Press Inc., New York (1957)
- [145] J. Cosléou, P. Cacciani, F. Herlemont, M. Khelkhal, J. Lecointre, and P. Pracna, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 352.
- [146] B. Nagels, P. Bakker, L. J. F. Hermans, and P. L. Chapovsky, *Phys. Rev. A* 57 (1998) 4322.
- [147] P. Cacciani, J. Cosléou, F. Herlemont, M. Khelkhal, C. Boulet, and J. M. Hartman, *J. Mol. Struct.* 780-781 (2006) 277.
- [148] W. H. Shaffer and J. D. Louck, *J. Mol. Spectrosc.* 3 (1959) 123.

