HAL
open science

Etude de la conversion de spin nucléaire du méthane en matrices d'Argon et de Krypton

Anica Lekic

To cite this version:

Anica Lekic. Etude de la conversion de spin nucléaire du méthane en matrices d'Argon et de Krypton. Physique Quantique [quant-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2011. Français. NNT : . tel-00674704

HAL Id: tel-00674704

https://theses.hal.science/tel-00674704

Submitted on 28 Feb 2012

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.

LABORATOIRE DE PHYSIQUE MOLECULAIRE POUR L'ATMOSPHERE ET L'ASTROPHYSIQUE

THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité : Physique

ED 389
LA PHYSIQUE DE LA PARTICULE A LA MATIERE CONDENSEE

Présentée par

Mlle **Anica LEKIC**

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Etude de la conversion de spin nucléaire du méthane en matrices d'argon et de krypton

soutenue le 16 septembre 2011

devant le jury composé de :

Mme. Maud Rotger-Languereau	Rapporteur	GSMA, Reims
M. Jean Cosléou	Rapporteur	PhLAM, Lille
M. François Dulieu	Examinateur	LERMA, Cergy
M. Lahouari Krim	Examinateur	LADIR, Paris
M. Jean-Hugues Fillion	Directeur de thèse	LPMAA, Paris
M. Xavier Michaut	Co-Directeur de thèse	LPMAA, Paris

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au sein de l'équipe Astrophysique du Laboratoire de Physique Moléculaire pour l'Atmosphère et l'Astrophysique (LPMAA) de l'Université Pierre et Marie Curie.

Je souhaiterais tout d'abord remercier chaleureusement Mme Maud Rotger-Languereau et M. Jean Cosléou d'avoir accepté la fonction de rapporteur pour ce travail de thèse. Je les remercie également de m'avoir apporté leurs remarques afin d'améliorer ce manuscrit.

Je remercie également M. François Dulieu d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse, ainsi que M. Lahouari Krim pour son rôle de Président du Jury.

Mes remerciements vont également vers mes directeurs de thèse, Jean-Hugues Fillion et Xavier Michaut, ainsi qu'à Marie-Lise Dubernet, directrice du laboratoire. Sans leur patience, leur compréhension et leur sagesse, ce manuscrit n'aurait certainement pas existé !

Je remercie les membres qui se sont succédés au sein de l'équipe Astrophysique et qui m'ont apporté leur aide au cours de ma thèse : Mathieu Bertin, Audrey Moudens, Claire Romanzin, Cédric Pardanaud, Corinne Boursier et Luce Abouaf.

J'ai également une pensée pour mes camarades de bureau pendant les derniers mois de ma thèse : Florent, Ljerka et Misha. Nous avons passé des après-midi amusantes dans ce bureau et cela m'a beaucoup aidé pendant la rédaction de cette thèse.

Je remercie également le LPMAA dans son intégralité et certains membres pour leur gentillesse et leur accueil.

Cette thèse n'aurait pas pu être un succès sans l'aide et le soutien précieux de ma famille, de Stéphane et de tous ceux qui nous ont quitté et qui de là-bas doivent être fiers. C'est pour eux et grâce à eux que j'en suis arrivée là.

Anica Lekic

Table des matières

Introduction. 5

Chapitre I Contexte scientifique des études de la conversion de spin nucléaire

I. Les configurations de spin nucléaire dans les molécules hydrogénées 11

I.1. Généralités. 11

I.2. Rapports de population 14

II. Les rapports *ortho/para* dans le contexte astrophysique 16

II.1. Le rapport *ortho/para* dans les comètes 16

II.2. Le rapport *ortho/para* dans le milieu interstellaire. 19

III. Les études en laboratoire. 22

III.1. Les méthodes d'enrichissement 22

III.2. Conversion de spin nucléaire 24

III.3. Cas du méthane : spécificités 27

III. Conclusion. 28

Références du Chapitre I. 30

Chapitre II Dispositif expérimental et protocole

I. Protocole de fabrication de l'échantillon et dépôt 34

I.1. Description du bâti. 34

I.2. Préparation et dépôt de l'échantillon. 35

II. Dispositif cryogénique et groupe de pompage 36

II.1. Groupe de pompage 36

II.2. Description technique du cryostat 36
II.3. Système de régulation en température 38
III. Dispositif et sondage par spectroscopie IRTF 40
III.1. Descriptif du spectromètre 40
III.2. Absorbance et spectre en intensité 44
III.3. Contraintes expérimentales 46
IV. Application. . . . . .. .48
IV.1. Contrôle des conditions de dépôt 48
IV.2. Mise hors équilibre des populations de spin 48
IV.3. Conditions expérimentales et paramètres caractéristiques 51
IV.4. Discussion sur le protocole de dépôt 54
Références du Chapitre II. 55

Chapitre III Eléments de théorie sur la spectroscopie du méthane isolé et en matrice de gaz rare

I. Spectroscopie du méthane en phase gaz 58
I.1. Représentations irréductibles du groupe T_d et table de caractères 58
I.2. Modes normaux de vibration du méthane 60
I.3. Niveau vibrationnel fondamental 62
I.4. Structure rotationnelle dans les niveaux vibrationnels dégénérés : $\nu_3=1$, $\nu_4=1$, 64
I.5. Fonctions d'onde de spin pour les différents isomères du méthane……. .65
I.6. Règles de sélection : niveaux d'énergie peuplés et transitions permises…….. .69
II. Spectroscopie du méthane piégé en matrice 72
II.1. Méthode de calcul……. 73
II.2. Site de cristallisation cubique à faces centrées CFC . . . . . ……74
II.3. Site de cristallisation hexagonal-compact HCP. . . . . ……...78
III. Conclusion ……. 85
Références du Chapitre III. 87

Chapitre IV Spectroscopie du méthane en matrice d'Argon et de Krypton

I. Mode de pliage ν_4 . . . . . ……90
I.1. Attribution des raies d'absorption du méthane en matrice d'argon 90

I.2. Modélisation de la structure rovibrationnelle du méthane en matrice d'argon 96

I.3. Attribution des raies d'absorption du méthane en matrice de krypton…….. 107

I.4. Modélisation de la structure rovibrationnelle du méthane en matrice d'argon ….112

II. Mode d'élongation ν_3. 114

II.1. Attribution des raies d'absorption du méthane en matrice d'argon 114

II.2. Attribution des raies d'absorption du méthane en matrice de krypton 119

III. Conclusions …….. 121

Références du Chapitre IV. 123

Chapitre V Conversion de spin nucléaire du méthane en matrice d'argon et de krypton

I. Méthode d'analyse des données pour la détermination des taux de conversion de spin du méthane en matrice de gaz rares **126**

II. Effet de la concentration sur la conversion de spin nucléaire de CH_4 piégé en matrice d'argon dans le site CFC…….. 128

II.1. Dynamique temporelle de la conversion en fonction de la concentration 128

II.2. Evolution des « taux de conversion » en fonction de la concentration.... 128

II.3. Commentaire sur la notion de « taux de conversion » d'origine intermoléculaire .131

III. Effet de température sur la conversion de spin nucléaire du CH_4 en matrice de gaz rare pour les échantillons dilués…….. 133

III.1. Processus permettant la relaxation de l'énergie rotationnelle vers les populations de phonons de la matrice…… 133

III.2. Etude de la conversion du CH_4 dans l'argon solide……143

III.3. Etude de la conversion du CH_4 dans le krypton solide……...……151

III. Conclusion ..……. 156

Références du Chapitre V. 157

Conclusions et perspectives ……. 159

Introduction

L'observation des spectres infrarouges et radio des molécules dans les atmosphères cométaires et le milieu interstellaire ont montré que ces milieux gazeux ne sont pas à l'équilibre thermodynamique. On le constate notamment pour des molécules hydrogénées (comme H_2O, NH_3, CH_3OH et CH_4,…), à partir desquelles on peut déterminer une « température de spin », c'est-à-dire celle qui, pour une distribution de Boltzmann, donne le rapport observé entre les populations des différentes configurations de spin. Or, la température de spin dans divers milieux astrophysiques est différente de la température rotationnelle ou cinétique.

Cependant, on ne connaît pas la réelle signification physique de cette dernière. Une hypothèse couramment avancée est que la température de spin serait un indicateur des conditions physico-chimiques qui régnaient au moment de la formation des molécules que ce soit dans la nébuleuse proto-solaire ou dans le nuage moléculaire. Une autre hypothèse serait que la température de spin est reliée aux phénomènes physiques ayant lieu lorsque les molécules piégées en phase solide dans les glaces se retrouvent à l'état gazeux (comme au passage d'une comète près du Soleil), ou bien lors de leur formation sur les grains interstellaires.

La réponse à cette question est reliée à notre compréhension des mécanismes de conservation du rapport de populations entre les configurations de spin d'une molécule hydrogénée donnée : ce rapport peut-il être conservé sur des temps très longs (comme à l'échelle astronomique) et dans différentes phases (gazeuse, solide, interface solide-gaz) ?

Ce travail de thèse expérimental se place comme un préliminaire à une étude simulant des glaces cométaires ou interstellaires. On souhaite comprendre les principaux mécanismes mis en jeu, ainsi que les paramètres régissant ces derniers, dans la conversion de spin nucléaire du méthane. La démarche développée ici s'appuie sur des milieux modèles permettant l'étude à très basse température (4 K) : les matrices d'argon et de krypton.

Dans le premier chapitre, nous expliquons de manière générale ce qu'est une configuration de spin et nous explicitons les configurations de spin de plusieurs molécules d'intérêt astrophysique, dont le méthane. Nous présentons, ensuite, une étude bibliographique concernant la conversion de spin nucléaire dans les milieux astrophysiques (atmosphères cométaires, certains nuages interstellaires) et observée en laboratoire (phase gazeuse, phase condensée). Puis, nous discutons des mécanismes de conversion de spin nucléaire, à l'origine du retour à l'équilibre thermodynamique des populations relatives de spin.

Le chapitre II présente le dispositif expérimental utilisé pour l'ensemble de ce travail de thèse. On présente les techniques de cryogénie et de vide, la méthode de préparation des échantillons polycristallins, c'est à dire du méthane piégé dans un site simple de substitution du gaz rare et la technique de la trempe thermique pour déséquilibrer les populations de spin. Ces échantillons sont sondés par spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (IRTF), utilisée dans ce travail en continu afin de caractériser la dynamique de retour à l'équilibre des populations de spin.

Des éléments théoriques concernant la spectroscopie du méthane dans la région du mode de pliage symétrique ν_4 et d'élongation asymétrique ν_3 en phase gazeuse et en matrice sont donnés dans le chapitre III afin de mieux appréhender les résultats expérimentaux. On présente les configurations de spin du méthane ainsi que les règles de sélection pour les transitions rovibrationnelles en phase gazeuse. L'étude en matrice est une étude sommaire présentant les potentiels d'interaction ressentis par le méthane piégé dans les deux sites cristallins possibles en matrice d'argon et de krypton et les conséquences sur la spectroscopie rovibrationnelle de la molécule.

L'effet des matrices sur la spectroscopie du méthane est exploré dans le chapitre IV. Nous proposons une attribution des raies rovibrationnelles du méthane en matrice d'argon et de krypton, dans les deux modes de pliage ν_4 et d'élongation ν_3, actifs dans l'infrarouge. Nous montrons que le spectre complexe observé est la superposition du spectre de molécules piégées dans des sites ayant des structures cristallines différentes : Cubique à Faces Centrées (CFC) et Hexagonale Compacte (HCP). La position des raies et les rapports de moments de transition dans les deux sites et les deux modes de vibration, sont notamment comparés à des données théoriques de la littérature. Nous obtenons un très bon accord dans le cas du méthane piégé en matrice d'argon et en matrice de krypton dans la structure CFC, pour le mode de pliage ν_4 avec la théorie.

Pour modéliser la structure énergétique rotationnelle du méthane dans le site CFC, nous comparons une analyse, à partir de paramètres spectroscopiques effectifs, à des calculs théoriques de la littérature. Cette étude est utilisée pour interpréter le comportement de la conversion de spin nucléaire en fonction de la température, présentée dans le chapitre V. Le chapitre IV se termine sur l'attribution des raies dans le mode d'élongation ν_3 dans les matrices de krypton et d'argon.

Enfin, les résultats expérimentaux de la conversion de spin nucléaire du méthane en matrice d'argon et de krypton sont présentés dans le chapitre V. D'une part, on étudie l'effet de concentration en molécules de méthane sur les taux de conversion en matrice d'argon à une température de 4,3 K. On met en évidence l'existence de deux mécanismes distincts. L'un augmente la vitesse de la conversion de spin nucléaire, lorsque la concentration en méthane est grande, autrement dit lorsque la distance moyenne entre molécules de méthane diminue. L'autre mécanisme, qui existe seul dans un régime dit « dilué » est intrinsèque à la matrice. A partir des mesures réalisées dans les sites CFC et HCP dans l'argon, nous proposons des mécanismes de conversion « intrinsèques » qui prennent en compte des effets de couplages magnétiques entre états de spins différents et la relaxation de l'énergie rotationnelle vers la matrice via l'émission de phonons. Plusieurs mécanismes sont pris en compte (processus à un phonon « direct », processus Raman et processus multiphononiques d'Orbach). Nous déduisons des calculs, lequel des processus est susceptible de se produire. Enfin, les données obtenues dans la matrice de krypton sont comparées à celles obtenues dans l'argon.

Nous donnons finalement les conclusions générales et les perspectives de ce travail.

Chapitre I

Contexte scientifique des études de la conversion de spin nucléaire

Le processus de conversion de spin nucléaire concerne des molécules ayant des noyaux indiscernables de spin non nul. En raison du principe d'indiscernabilité des particules identiques en mécanique quantique, on peut séparer les niveaux d'énergie de ce type de molécules en phase gazeuse en plusieurs échelles d'énergie distinctes, selon la valeur du spin nucléaire total de la molécule. Chaque échelle de niveau distingue une espèce associée à une configuration de spin, parfois appelée « isomère de spin ». La conversion de spin nucléaire (CSN) désigne le processus de transfert de population entre différentes configurations de spin.

Comme nous le verrons dans ce chapitre, un transfert de populations nécessite des couplages magnétiques, habituellement très faibles, ainsi qu'un échange d'énergie avec l'extérieur. La conversion de spin nucléaire peut donc, au premier ordre d'approximation, être considérée comme « interdite » dans un milieu très dilué. Les transferts de population ne s'effectuent efficacement que par transitions radiatives ou par collisions, qui ne couplent que des niveaux d'énergie de la même famille, c'est-à-dire appartenant au même isomère de spin. De façon plus réaliste, il est impossible d'annuler complètement les couplages magnétiques ni d'isoler parfaitement une molécule, que ce soit au laboratoire ou dans l'espace. Une conversion de spin nucléaire peut donc en principe avoir lieu dès lors que l'on dispose de suffisamment de temps pour pouvoir l'observer. C'est le cas notamment dans les milieux astrophysiques, composés de molécules observées des millions d'années après leur formation. La question de la dynamique de conversion de spin se pose donc de manière aigüe dans le contexte astrophysique, comme nous le détaillerons un peu plus par la suite dans le cas des comètes et du Milieu Interstellaire (MIS). Dans le contexte astrophysique, le phénomène de conversion de spin concerne principalement des molécules hydrogénées qui sont

abondamment observées dans diverses régions du milieu interstellaire et dans les atmosphères cométaires.

Dans ce chapitre introductif, nous décrirons d'abord de manière plus précise la notion « d'isomère de spin ». Nous donnerons sans démonstration la classification des états de spin pour quelques espèces hydrogénées (H_2, H_2O et CH_4) en fonction de la symétrie des états quantiques et nous aborderons la notion de « température de spin », souvent utilisée dans la littérature astrophysique.

Dans une seconde partie, nous discuterons des températures de spin déduites des observations à partir de quelques exemples choisis dans la littérature. Nous présenterons d'abord le cas des atmosphères cométaires dans lesquelles des températures de spin ont pu être déterminées, non seulement pour l'eau, composant majoritaire, mais également pour quelques autres espèces hydrogénées. Nous aborderons ensuite la problématique dans le cadre du milieu interstellaire. Nous discuterons plusieurs exemples pour lesquels les températures de spin ne correspondent pas aux températures rotationnelles ni cinétiques du milieu.

Dans un troisième paragraphe, nous faisons un bref récapitulatif des mécanismes de conversion de spin, connus jusqu'à présent, en présentant les principaux résultats pour quelques molécules, en particulier l'hydrogène et l'eau. Le cas du méthane, qui fait l'objet de ce travail de thèse sera présenté indépendamment.

I. Les configurations de spin nucléaire dans les molécules hydrogénées.

I.1. Généralités.

La fonction d'onde totale d'une molécule isolée peut s'écrire comme le produit d'une fonction d'onde de spin nucléaire et d'une fonction d'onde moléculaire qui décrit le mouvement des électrons et des noyaux. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, le mouvement des noyaux et celui des électrons peuvent être découplés et on peut écrire la fonction d'onde totale $|\Psi\rangle$, comme un produit de fonctions d'onde :

$$|\Psi\rangle = |\varphi_e\rangle \times |\varphi_{vr}\rangle \times |\varphi_I\rangle$$

Où $|\varphi_e\rangle$ est la fonction d'onde électronique caractérisant le mouvement des électrons,

$|\varphi_{vr}\rangle$ est la fonction d'onde de vibration-rotation

$|\varphi_I\rangle$ est la fonction d'onde de spin nucléaire pour la molécule.

La molécule possédant des atomes indiscernables, la fonction d'onde totale est nécessairement symétrique ou antisymétrique vis-à-vis d'un nombre impair de permutations des noyaux.

Pour des noyaux en position équivalente de spin demi-entiers (statistique de Fermi-Dirac), la fonction d'onde totale doit être antisymétrique. C'est le cas de molécules hydrogénées possédant au moins deux protons de spin ½. Par exemple, les fonctions d'onde totales de H_2, H_2O, H_2CO, C_3H_2 et H_2CS sont antisymétriques vis-à-vis de l'échange des noyaux. Parmi les molécules rencontrées dans l'espace, on observe également d'autres molécules ayant 3 ou 4 atomes d'hydrogène équivalents comme par exemple NH_3, CH_3OH ou CH_4. Dans ce cas, la même statistique s'applique et la fonction d'onde totale doit rester antisymétrique pour un nombre impair de permutations de protons.

Pour des noyaux dans des positions équivalentes ayant des spins nuls ou entiers (statistique de Bose-Einstein), la fonction d'onde totale doit être symétrique vis-à-vis de l'échange de deux noyaux indiscernables. C'est le cas pour les molécules comportant des atomes de deutérium, dont le spin nucléaire vaut 1, qui sont également observées abondamment dans l'espace.

Il découle du principe d'indiscernabilité que les propriétés de symétrie des fonctions d'onde de spin et des fonctions d'ondes moléculaires, vis-à-vis de l'opération d'échange des noyaux identiques, sont nécessairement corrélées. Chaque molécule est un cas différent et doit être explicité indépendamment, en faisant apparaître le lien entre les opérations de permutations des noyaux et les opérations de symétrie du groupe ponctuel de la molécule. Dans ce qui suit, nous donnons brièvement le résultat de ces corrélations dans le cas de l'hydrogène, de l'eau et du méthane.

a) Exemple de la molécule de dihydrogène H_2

Constituée de deux protons, le spin nucléaire total de la molécule est soit de $I = 1$ (*ortho*, symétrique), soit $I = 0$ (*para*, antisymétrique) [1], résultat du couplage entre deux spins $\frac{1}{2}$. On a donc deux configurations de spin, ou encore deux *« isomères de spin »*. La fonction d'onde électronique dans l'état fondamental est symétrique (représentation A dans le groupe ponctuel de symétrie $D_{\infty h}$ de la molécule linéaire). La symétrie de la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par l'échange de deux fermions, donc les deux fonctions d'onde de vibration-rotation et de spin doivent avoir des symétries opposées. Dans le cadre de l'approximation du vibrateur harmonique et de l'approximation du rotateur rigide, on peut écrire :

$$\left|\varphi_{vib-rot}\right\rangle = \left|\varphi_{vib}\right\rangle \times \left|\varphi_{rot}\right\rangle$$

La fonction d'onde de vibration est totalement symétrique dans l'état fondamental. La fonction d'onde de rotation-vibration $|\varphi_{vib-rot}\rangle$ ne dépendra donc que de la symétrie de la fonction d'onde rotationnelle notée $|\varphi_{rot}\rangle$.

Aux fonctions d'onde de spin antisymétriques (isomère $I = 0$, espèce *para*) ne peuvent donc correspondre que des fonctions d'onde rotationnelles symétriques vis-à-vis de l'échange entre protons. Ceci implique des états quantiques repérés par un nombre quantique rotationnel $J = 2p$ (pair).

Aux fonctions d'ondes de spin symétriques ($I = 1$, espèce *ortho*), ne peuvent correspondre que des fonctions d'onde rotationnelles antisymétriques, c'est-à-dire des états de nombre quantique $J = 2p + 1$, impair.

b) La molécule d'eau $H_2{}^{16}O$

Pour H_2O, on a également deux configurations de spin nucléaire possibles, mais la situation est différente car (i) la fonction d'onde vibrationnelle n'est pas nécessairement symétrique vis-à-vis de l'échange des protons et (ii) la molécule est un rotateur asymétrique dont les niveaux de rotation dépendent ici de trois nombres quantiques [2]. Les niveaux ro-vibrationnels sont étiquetés selon les représentations du groupe ponctuel C_{2v}. Aux fonctions d'onde de spin nucléaire antisymétriques par l'échange des protons (I = 0, espèce *para*) correspondent des fonctions d'onde ro-vibrationnelles symétriques de type A. Aux fonctions d'onde de spin nucléaire symétriques (I = 1, espèces *ortho*) correspondent des fonctions d'ondes ro-vibrationnelles antisymétriques de type B.

c) La molécule de méthane CH_4

L'augmentation du nombre de protons identiques s'accompagne, de manière générale, d'une augmentation du nombre d'*isomères de spin*, ce qui complique la situation. Dans le cas du méthane, les 4 protons sont interchangeables, ce qui conduit à distinguer 3 *isomères de spin.* La molécule de méthane possède la symétrie du groupe ponctuel de symétrie T_d [3]. Les états de spin peuvent être classés selon les représentations irréductibles A_1, F_2 et E du groupe T_d. Les poids statistiques entre les états de spin nucléaire, compte-tenu des symétries des niveaux d'énergies, sont donnés dans le tableau 1.1 (pour le détail, se reporter au Chapitre III paragraphe 1.5).

Tableau 1.1 *Poids statistiques des configurations de spin*

Isomère de spin	symétrie	Poids statistique dû au spin
meta I=2	A_1	2I+1 = 5
ortho I=1	F_2	3∗(2I+1) = 9
para I=0	E	2∗(2I+1) = 2

I.2. Rapports de population.

Le rapport de population entre les états de spin nucléaire différents se calcule à l'équilibre thermodynamique en faisant le rapport des fonctions de partitions de chacune des espèces à une température *T*. Si on prend le cas le plus simple d'une molécule diatomique dans son état électronique et vibrationnel fondamental, dont les états de spin nucléaire peuvent correspondent à deux configurations de spin différentes, on peut écrire. :

$$\left(\frac{n_{cs_1}}{n_{cs_2}}\right)_{équilibre} = \frac{g_{cs_1}\sum_{J_{cs1}}\left(2J_{cs_1}+1\right)\exp\left(-E_{rot}/k_{\mathrm{B}}T\right)}{g_{cs_2}\sum_{J_{cs2}}\left(2J_{cs_2}+1\right)\exp\left(-E_{rot}/k_{\mathrm{B}}T\right)}$$

Où n_{cs_1}, n_{cs_2} sont respectivement les abondances des espèces associées aux configurations de spin cs_1 et cs_2 et où l'on a tenu compte des dégénérescences de spin g_{cs1} et g_{cs2} respectives, ainsi que des fonctions d'ondes rotationnelles [4]. B est la constante rotationnelle du niveau fondamental vibrationnel de la molécule J, le nombre quantique rotationnel, *T* la température et k_B la constante de Boltzmann.

La figure 1.1 présente le rapport de population *d'isomères de spin*, calculé grâce à la formule précédente, pour une série de molécules d'intérêt cométaire [5]. Sur cette figure, les rapports limites à haute température sont normalisés à 1, de manière à faciliter la comparaison. On constate que dans le domaine des hautes températures, le rapport ne varie plus. A l'inverse, celui-ci est fortement dépendant de la température en dessous d'une température *seuil* (environ 50 K, excepté pour H_2). Cette dépendance forte, vis-à-vis de la température, est reliée à l'écart en énergie entre les niveaux rotationnels des espèces de spin de la molécule. Lorsque l'écart en énergie entre niveaux rotationnels des espèces de spin est élevé, comme c'est le cas pour le dihydrogène, alors la limite « haute température » est atteinte, pour des valeurs de températures plus élevées que pour d'autres molécules.

Dans la suite de ce manuscrit, on emploiera l'expression *ortho/para* pour désigner de façon générale le rapport entre les populations associées à deux configurations de spin nucléaire, sans préciser de manière systématique les configurations concernées (*ortho, meta* ou *para*). A un rapport *ortho/para* déterminé, on peut associer une température appelée « *température de spin* », qui correspond à la température d'équilibre qui donne ce même rapport pour des populations distribuées selon la statistique de Boltzmann. Si cette

température diffère des autres températures, comme la température rotationnelle ou cinétique du gaz par exemple, elle est un indicateur que les états de spin nucléaire ne sont pas ceux attendus à l'équilibre thermodynamique.

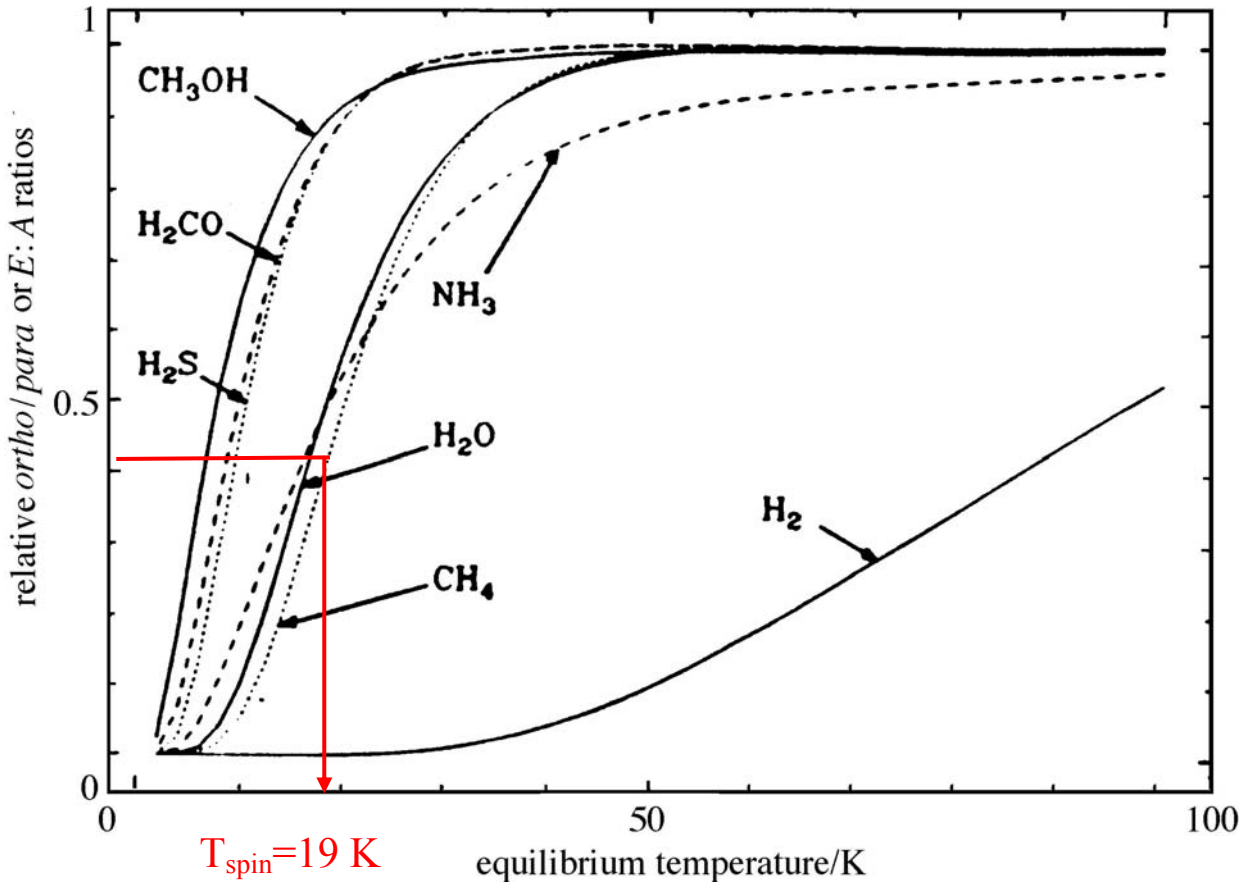

Figure 1.1 *Evolution avec la température du rapport des populations de différents isomères de spin nucléaire pour des molécules d'intérêt astrophysique, attendu à l'équilibre thermodynamique. L'échelle verticale est normalisée à 1. Figure extraite de [5]*

Dans le cas du méthane, les énergies de rotation, étant celles d'une toupie sphérique, sont caractérisées également par une constante rotationnelle. Nous pouvons utiliser la même expression pour déterminer les rapports *ortho/meta* et *para/meta* du méthane. La figure 1.2 donne les rapports F/A (*ortho/meta*), calculés en fonction de la température *T*. L'allure des courbes obtenues dans la figure 1.2 pour le méthane est tout à fait représentative du comportement des rapports de population avec la température. On observe que ces rapports de population sont très sensibles à la température en dessous de 50 K. Aux températures plus élevées (T > 50 K), beaucoup de niveaux sont peuplés et les rapports ne dépendent plus de la température. On constate que dans la gamme des « hautes températures », les rapports limites

tendent vers les rapports des poids statistiques dûs aux spins, c'est à dire *ortho/meta*, $F/A = 9/5 = 1,8$ et *para/meta*, $E/A = 2/5 = 0,4$.

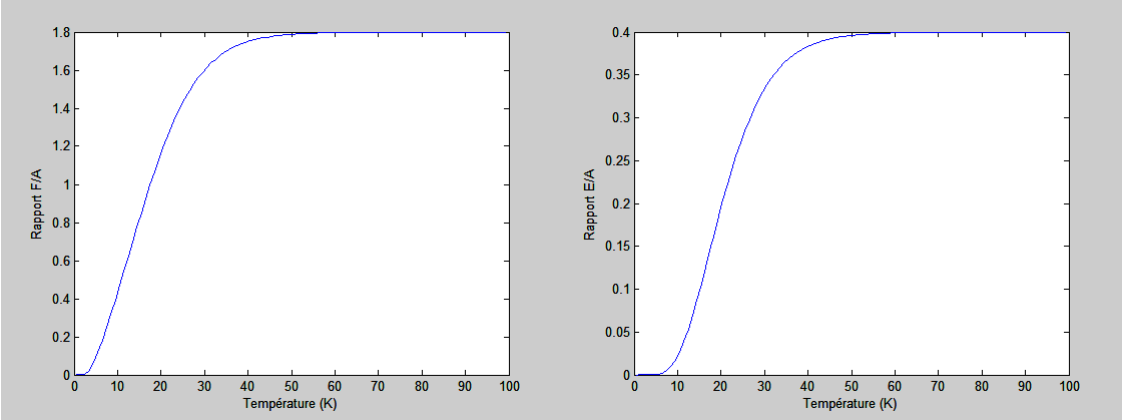

Figure 1.2 *Rapport des populations de spins F/A et E/A du méthane en fonction de la température du gaz (K). La constante rotationnelle est B = 5,25 cm^{-1} (Base de données HITRAN).*

II. Les rapports *ortho/para* dans le contexte astrophysique

II.1. Le rapport *ortho/para* dans les comètes

L'un des milieux naturels astrophysiques, réservoirs de molécules hydrogénées, est l'ensemble des comètes du système solaire. Les comètes sont des objets primitifs [6] parmi les plus petits du système solaire, composés en majorité de glace. Les deux principaux réservoirs de comètes du système solaire sont la ceinture de Kuiper et le nuage d'Oort (objets trans-Neptuniens). Lorsque les comètes s'approchent du Soleil, les glaces composées d'eau et de petites molécules se subliment, libérant ainsi les molécules piégées depuis des centaines voire des millions d'années dans le noyau. Les molécules directement issues de ce noyau cométaire (dites molécules *mères)* sont observées par les satellites (parfois avec difficulté car elles sont produites très près du noyau). Leur spectre de vibration-rotation se situe dans les domaines infrarouge ou millimétrique. On a également accès à des informations sur les molécules *filles* dans le domaine UV et visible, produits de réaction de photodissociation ou d'ionisation des molécules *mères* [5],[7]. Les rapports *ortho/para* ont pu être obtenus pour H_2O sur une douzaine de comètes depuis la fin des années 80 à partir d'instruments embarqués en avion, et les données ont été accumulées depuis avec l'avènement de plusieurs nouveaux télescopes et sondes spatiales (*ISO, ODIN, ROSETTA, SPITZER, VLT*). La figure 1.3 synthétise les données obtenues avant 2007 [8] et confirmées depuis [9]. Les rapports

ortho/para mesurés pour l'eau varient de ~1,8 (T_{spin}~23 K) jusqu'à la valeur de l'équilibre statistique 3 (> 40 K), indépendamment de l'origine de la comète et de sa position au sein du système solaire (en particulier sa distance au soleil). On peut remarquer que cette température de spin est différente et le plus souvent inférieure à la température rotationnelle des molécules, mesurée dans la coma. La température rotationnelle varie de manière assez significative (T_{rot} ~ 25 - 100 K) selon les molécules et les comètes considérées. Les données récentes du Very Large Telescope (VLT) indiquent des température de spin de l'ordre de 30 K pour l'ammoniac NH_3 dans une quinzaine de comètes [10].

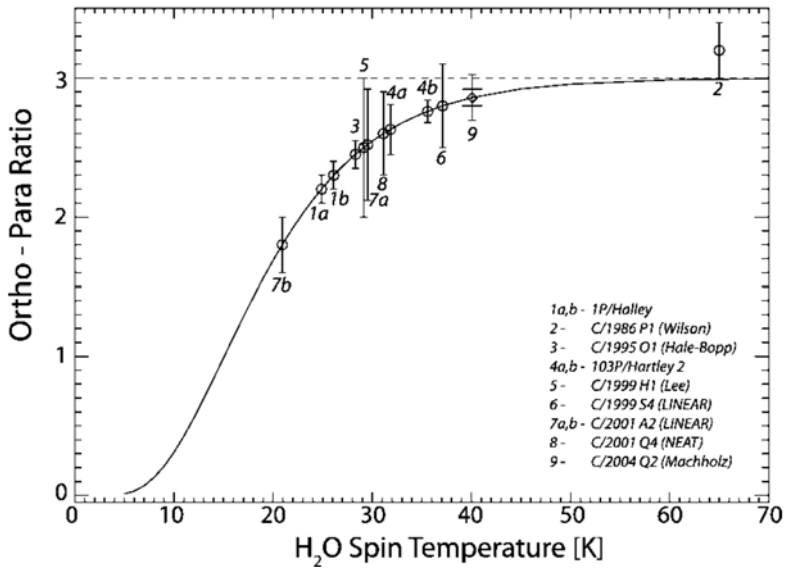

Figure 1.3 *Rapports ortho/para de molécules d'eau à l'approche du Soleil par les comètes (voir légende en bas à droite). Les auteurs ont pu mesurer les intensités intégrées des raies d'émission de l'eau dans l'infrarouge pour un gaz dont la température rotationnelle est comprise entre 25 K et 100 K. La température de spin se situe autour de 30 K. Figure extraite de [8].*

En ce qui concerne les températures de spin du méthane, les déterminations sont faites à partir du rapport des intensités de deux raies d'émission dans la bande ν_3. Seule une borne inférieure pour la température de spin ($T_{spin} \geq 35\ K$) a le plus souvent pu être estimée sur une dizaine de comètes, la température rotationnelle du méthane n'étant par ailleurs pas mesurée directement [11] [12]. Pour une comète issue du nuage de Oort néanmoins, une température de spin $T_{spin} = 33\ K$ et une température rotationnelle $T_{rot} = (104\ \pm\ 2)\ K$ ont pu être déterminées [13]. Cette dernière température clairement plus élevée pourrait s'expliquer par

l'absence de relaxation radiative pour le méthane, contrairement à l'eau pour laquelle l'émission en cascade doit être prise en compte. La température rotationnelle du méthane dans les comètes est donc considérée comme un bon traceur de la température cinétique du gaz. Une autre particularité du méthane est d'être beaucoup plus volatile que l'eau, et de présenter des variations importantes de son rapport d'abondance suivant les comètes ([CH_4] / [H_2O]). Ces variations de rapport d'abondance pourraient refléter des différences dans l'histoire thermique des comètes. C'est pourquoi il est important de poursuivre l'analyse des rapports d'abondance du méthane et de chercher une éventuelle corrélation avec sa température de spin ([13]). Les températures de spin, d'autres molécules cométaires, moins abondantes, sont généralement très délicates à déterminer et requièrent des modèles d'excitation appropriés, prenant en compte les effets des collisions et du rayonnement. Pour le méthanol par exemple, une borne inférieure (T_{spin} ~15 K) a pu être estimée dans la comète Hale-Bopp [2] [14].

L'interprétation de ces températures de spin dans les comètes est une question ouverte à l'heure actuelle. On peut dire que les échantillons sondés ne permettent pas de dégager une dépendance claire de la température de spin avec l'origine de la comète (orbite de la comète), son histoire thermique (nombre de passages près du soleil), ni avec sa distance au soleil [15][16]. Parallèlement, les températures de spin semblent peu dépendantes de la molécule, et il n'a pas été possible de dégager des corrélations claires avec la composition chimique et le taux de production du gaz de la comète. Kawakita et al. [6, 13, 15, 16] ont suggéré que les rapports *ortho/para* devraient être reliés aux conditions thermodynamiques des molécules à l'origine de la formation de la comète, c'est-à-dire depuis l'incorporation des molécules dans le noyau cométaire, ou bien, depuis la formation même des molécules sur les grains interstellaires glacés et leur thermalisation dans la nébuleuse pré-solaire. Les auteurs soulignent qu'une température de nébuleuse pré-solaire de 30 K, que suggère ainsi la température de spin moyenne des molécules, n'est pas incompatible avec celle déterminée par Notesco *et al.* [17] à partir de l'analyse de l'enrichissement induit par le piégeage de gaz rares dans la glace (H_2O) en fonction de sa morphologie. Ce type d'interprétation dans laquelle la température de spin joue donc le rôle de température « fossile » suppose que les rapports des populations des différentes configurations de spin ont pu être conservés en phase solide pendant des milliards d'années et restitués lors de la sublimation du noyau cométaire.

Une statistique plus importante sur des donnés cométaires, accompagnée d'une détermination de plus en plus fiable des températures de spin devraient permettre de progresser sur des écarts éventuels entre les différentes molécules et les différentes comètes.

II.2. Le rapport *ortho/para* dans le milieu interstellaire

L'espace entre les étoiles, appelé milieu interstellaire (MIS), est composé de gaz à très faible densité et de poussières. Le MIS constitue un réservoir de molécules, qui participent au cycle de formation des étoiles et des planètes. On y trouve des molécules hydrogénées, dont les rapports entre configurations de spin nucléaire ont été mesurés dans des régions aux conditions physiques diverses. En conséquence, les processus qui interviennent dans l'établissement des rapports *ortho/para* mesurés ne sont pas les mêmes suivant les molécules et les milieux considérés.

La molécule d'hydrogène joue un rôle essentiel dans le MIS car elle est de loin la plus abondante. De plus, l'abondance des molécules *ortho* dans le milieu interstellaire constitue en effet une réserve importante d'énergie pour les réactions chimiques. Le rapport entre les différentes configurations de spin de H_2 dépend du mécanisme de formation de cette molécule à la surface des grains (recombinaison d'atomes H). En raison de l'exothermicité élevée de cette réaction (4,8 eV), les molécules sont éjectées en phase gazeuse avec une énergie interne importante [18] et les populations se distribuent sur de très nombreux niveaux ro-vibrationnels, donnant lieu à des rapports *ortho/para* proches de la limite statistique à haute température [19].

Dans les régions de formation d'étoiles, en phase dite « pré-stellaire », ce rapport est continuellement modifié par des réactions d'échange de protons en phase gazeuse avec les ions H^+ et H_3^+. Par le biais de l'ion H_2D^+ le rapport *ortho/para* est lié aux réactions chimiques des molécules deutérées comme les composés nitrés par exemple ([20]). Parallèlement, la conversion des molécules *ortho*-H_2 en *para*-H_2 peut avoir lieu à la surface des grains de poussières froids. L'efficacité du phénomène dépend alors du temps de résidence des espèces sur le grain et du temps de conversion de spin nucléaire. Les temps de conversion de spin nucléaire caractéristiques sont encore peu connus sur des surfaces d'intérêt astrophysique [21],[22].

De façon plus générale, dans la phase gazeuse du MIS, la conversion de spin induite par des collisions non-réactives entre particules est le plus souvent négligeable compte-tenu de la très faible densité de particules dans ces milieux. La validité de cette approximation a été vérifiée dans le cas de H_2CO, grâce à des calculs basés sur un modèle de relaxation quantique

et dans des conditions de densités et températures, typiques de différents stades de l'évolution stellaire [23]. Ces calculs montrent que la conversion de spin n'est pas efficace sur les échelles de temps de formation des étoiles (10^6-10^8 ans). De même on peut dire que les mécanismes de conversion de spin nucléaire par processus radiatif ou bien par réactivité sont extrêmement longs en phase gazeuse et ne peuvent contribuer efficacement à la modification des configurations de spin dans les conditions du MIS.

Dans les nuages moléculaires sombres, riches en espèces moléculaires plus complexes, on peut trouver d'autres mesures du rapport d'abondance entre configurations de spin, et pour des molécules diverses comme H_2CCO, H_2C_3, H_2C_4, H_2CO, H_2CS, ou CH_3CN. Le rapport *ortho/para* du formaldéhyde H_2CO, par exemple, qui a été mesuré dans des certains nuages froids peu perturbés, est proche de celui attendu à la limite des hautes températures (c'est-à-dire 3 pour cette molécule) [24]. On attribue alors plutôt cette température de spin à l'étape de formation de la molécule [24][25]. Les rapports de population des différentes configurations de spin pourraient avoir conservé leur rapport initial, alors que le nuage s'est progressivement refroidi, ce qui expliquerait un déséquilibre entre les différentes températures. Cependant, dans d'autres nuages moléculaires sombres, situés dans des régions de formation stellaires, on trouve des rapports *ortho/para* plus faibles (~1.8) [24]. Une hypothèse proposée est que ces rapports non statistiques sont dûs à la présence des grains froids. En effet, si les molécules sont formées en phase gazeuse par des réactions exothermiques avec des énergies en excès bien supérieures aux écarts d'énergie entre niveaux *ortho* et *para*, alors on suppose qu'un grand nombre de niveaux peuplés conduit à un rapport *ortho/para* statistique (haute température). En revanche, si les molécules sont formées à la surface de ces grains, il est possible qu'une partie de l'énergie libérée par la réaction chimique soit absorbée par le grain, ce qui modifierait la distribution de populations dans les différentes configurations de spin par rapport aux voies de formation en phase gazeuse. C'est une hypothèse intéressante pour identifier le mécanisme de formation des espèces (phase gaz/phase solide). Néanmoins, même formées en phase gazeuse, les molécules peuvent s'adsorber sur les grains froids (10 K) ultérieurement à leur formation, comme nous l'avons vu pour H_2. De plus, la conversion de spin est catalysée en surface par la présence d'espèces paramagnétiques, ce qui complique grandement cette discrimination éventuelle [22].

Dans le nuage moléculaire sombre TMC-1, le rapport d'abondance *ortho/para* de C_3H_2 est proche de la valeur statistique à haute température (*ortho/para* ~ 3), tandis que dans des cœurs plus jeunes de ce même nuage, cette valeur est inférieure à celle-ci (*ortho/para* ~<3). Les multiples échanges de protons dans les cycles de réactions chimiques semblent jouer ici un rôle prépondérant dans le changement de ces rapports au cours de l'évolution de ces milieux. D'après cette étude, le rapport de population entre isomères de spin pourrait alors être interprété comme un « traceur » de l'évolution chimique du nuage, et donc un moyen de le dater [26].

Dans les régions de formation stellaire soumises à des ondes de choc, on a pu mesurer des rapports *ortho/para* pour NH_3 de l'ordre de 1,3-1,7 (T_{spin} ~18-25 K), c'est-à-dire cette fois-ci supérieurs à la valeur statistique des hautes températures [27]. Il est possible que l'évaporation des manteaux de glace, induite par l'onde de choc, soit à l'origine de ce comportement [27]. Dans d'autres objets perturbés par des ondes de chocs, le rapport *ortho/para* très faible de H_2 révèle des températures de spin (T_{spin}~50 K) inférieures aux températures rotationnelles (T_{rot} ~ 400-1200 K), qui pourraient correspondre aux conditions physiques du nuage avant le choc [28]. On retrouve ici encore une fois cet effet de mémoire des conditions physiques antérieures, attribué à la température de spin. Enfin on peut mentionner ici les premières mesures récentes provenant du satellite Herschel qui apportent les toutes premières mesures de rapports *ortho/para* dans H_2O, H_2O^+ et D_2O (mesures HERSCHEL [29-32]) . Ces nouvelles données soulèvent des questions similaires à celles qui viennent d'être exposées.

Le rapport *ortho/para* est également une problématique pour les planétologues notamment concernant les rapports d'abondance entre isomères de spin de H_2 dans l'atmosphère de Jupiter. Il a été suggéré que ce déséquilibre est dû à une conversion de spin nucléaire catalysée à la surface d'aérosols atmosphériques de Jupiter [33]. Ce genre de problème se retrouve également sur Titan, avec les condensats d'hydrocarbures (de méthane également) présents au sol [34].

Finalement, nous pouvons dire que les interprétations des rapports *ortho/para* dans le contexte astrophysique reposent sur des hypothèses assez fortes et parfois contradictoires. Dans le cas des comètes, la température de spin a pu être interprétée comme une « température fossile » . Cela suppose que les configurations de spin nucléaire sont « gelées »

en phase solide. Dans la phase gazeuse du milieu interstellaire, on considère au contraire plus volontiers l'interaction avec la phase solide comme une source de modification « rapide » de ces rapports *ortho/para*. Nous avons vu par ailleurs que les échanges de protons jouent un rôle prépondérant, mais pouvaient être prédits, connaissant le réseau de réactions chimiques impliquées. Les rapports *ortho/para* sont toujours mesurés en phase gazeuse. On peut conclure qu'une majeure partie de ces conjectures vient d'un manque de connaissance du rôle joué par le passage en phase condensée. Les études de conversion de spin en matrices cryogéniques constituent une première étape très intéressante pour mieux comprendre les processus de conversion de spin en milieu condensé à basse température.

III. Les études en laboratoire.

Les études en laboratoire, que ce soit en phase gazeuse ou en phase condensée, visent à caractériser la dynamique de conversion de spin en fonction de paramètres contrôlés. Ces recherches nécessitent de pouvoir créer un déséquilibre initial entre isomères de spin. Savoir générer ce déséquilibre est l'une des grandes difficultés de l'étude de la conversion de spin. Il est en effet difficile de différentier des espèces qui sont en fait identiques du point de vue chimique et quasi-identiques du point de vue physique. Il n'existe d'ailleurs pas de méthode d'enrichissement universelle applicable à n'importe quelle molécule. Les méthodes employées ne sont pas non plus les mêmes en phase gazeuse et en phase condensée.

III.1. Les méthodes d'enrichissement

L'enrichissement dans l'hydrogène moléculaire est couramment employé dans les laboratoires pour des études en matrices cryogéniques en *para*-H_2 [35]. L'écart en énergie entre les deux premiers niveaux de rotation de cette molécule (ΔE_{rot} = 170 K) est tel qu'il est possible de ne peupler que les deux premiers niveaux de rotation à 20 K. Le rapport *ortho-H_2/para-H_2* n'est que de 0,01 à l'équilibre à la température de l'Hélium liquide (4,2 K). On peut accélérer la conversion *ortho*-H_2 vers *para*-H_2 en liquéfiant l'hydrogène sous pression atmosphérique et en maintenant l'échantillon à basse température (T ~15 K) pendant plusieurs heures en contact avec un catalyseur (cuivre recouvert d'un oxyde de Fer de type $Fe(OH)_3$) [36]. L'échantillon pratiquement pur en *para*-H_2, ainsi obtenu, peut être conservé en phase solide à basse température puis être sublimé au moment de la préparation des matrices cryogéniques de *para*-H_2.

D'autres techniques analogues aux colonnes chromatographiques ont été également employées pour H_2O. La méthode consiste à faire diffuser un gaz à faible pression (~1 Torr) et à température ambiante à travers une colonne comportant un catalyseur poreux (Alumines, billes de carbone, zéolithes). En sortie de colonne, des rapports *ortho/para* varient fortement dans le temps. Les valeurs publiées pour l'eau sont de 10/1 au maximum à 2/1 au minimum pour des mesures sur une durée totale de quelques heures [37] [38]. L'enrichissement, d'abord attribué à un effet d'adsorption différentielle qui retarderait la diffusion du *para-H_2O* à travers la colonne, a été contesté par des calculs théoriques [39]. Cette expérience n'a pu être reproduite dans d'autres laboratoires ni extrapolée à d'autres molécules pour l'instant.

En phase gazeuse la photodissociation sélective par photolyse UV a été reportée pour enrichir le formaldéhyde H_2CO en isomère *para* [40]. L'inconvénient de cette méthode est la production simultanée des fragments stables produits de la photolyse (H_2 et CO).

En phase gazeuse toujours, la dérive induite par laser (DIL) a été employée par plusieurs laboratoires pour des espèces comme CH_3F et C_2H_4 [41][42]. La méthode consiste à exciter les molécules de manière résonante, à l'aide d'un laser accordé sur une transition d'un des isomères de spin, de manière à modifier les sections efficaces de collisions (et donc le libre parcours moyen) des molécules excitées par le laser (par exemple *para*) et de les différentier des molécules non-excitées (par exemple *ortho*). En accordant le laser de manière à exciter, par effet doppler, une classe de vitesse privilégiée le long de la cuve d'absorption, on peut ainsi induire une dérive nette des espèces *ortho* vis-à-vis des espèces *para*. On aboutit à un déséquilibre spatial *ortho/para* sur cet axe et donc à un gradient de concentration pour les espèces excitées dans la cuve d'absorption. Notons qu'il n'y a pas de conversion induite entre espèces *ortho* et *para* dans cette méthode mais qu'il s'agit d'une séparation spatiale des espèces. Les effets de dérive sont en général assez petits et il est très difficile de généraliser cette technique.

En phase condensée, il est possible de faire des « trempes thermiques », c'est-à-dire un abaissement rapide de la température. Comme les états de spin sont couplés par des interactions spin-spin ou spin-rotation très faibles (voir ci-dessous), les temps caractéristiques de retour à l'équilibre entre populations de spin sont très largement supérieurs aux temps de mise à l'équilibre au sein de chaque sous-population *ortho* ou *para*. Par conséquent, on peut en quelque sorte piéger à très basse température l'équilibre thermodynamique des populations

de spin d'une température plus élevée par un abaissement brutal de la température de la matrice. C'est la méthode utilisée dans ce travail [2].

III.2. Conversion de spin nucléaire :

a) Mécanismes rentrant en jeu dans la conversion de spin nucléaire

Il faut deux conditions simultanées pour permettre une conversion de spin : (i) un gradient de champ magnétique à l'échelle de la molécule pour induire un couplage entre les configurations de spin et (ii) des interactions entre la molécule et son environnement extérieur pour transférer l'excès d'énergie produit et permettre un changement d'état rotationnel de la molécule.

Ces deux aspects, c'est-à-dire le mélange entre états et le rôle des collisions pour le transfert d'énergie, ont pu être traduits dans des modélisations théoriques comme le modèle de *relaxation quantique* initié par Chapovsky en 1991[43]. Les états de spin sont des états propres de l'Hamiltonien non perturbé (à l'ordre 0 des approximations, c'est-à-dire sans les couplages entre configurations de spin). En l'absence de perturbation, le système reste dans l'un de ces états : il s'agit d'un état stationnaire. Pour coupler des états stationnaires, on peut montrer qu'il est nécessaire d'avoir un gradient de champ magnétique à l'échelle moléculaire. En présence de couplage magnétique, la fonction moléculaire est à chaque instant une combinaison linéaire des états propres non perturbés et évolue au cours du temps en fonction des énergies propres. Dans le modèle de relaxation quantique, le caractère *ortho* ou *para* évolue donc périodiquement au cours du temps. Lors d'une collision avec les atomes de l'environnement extérieur (d'autres molécules identiques en phase gazeuse ou des atomes de gaz rares, par exemple, pour une molécule piégée en matrice), la fonction d'onde projetée dans une configuration de spin donnée permet d'obtenir la probabilité de conversion par collision. La probabilité totale de conversion est alors directement proportionnelle au taux de collisions. Dans ce modèle, les collisions n'induisent donc pas de changement direct du spin total de la molécule mais jouent un rôle important dans la probabilité de conversion. Cette modélisation a été appliquée avec succès en phase gazeuse pour des molécules comme NH_3 [44] et CH_3F [45] [46], H_2CO [23].

De manière générale, les couplages magnétiques peuvent être d'origine intramoléculaire ou intermoléculaire.

Les interactions intramoléculaires proviennent des moments magnétiques de spin de chacun des noyaux de la molécule (dipôle magnétique) : cette contribution donne le terme d'interaction spin-spin. De plus, le moment magnétique de spin d'un noyau peut interagir avec le champ magnétique créé par la rotation des charges présentes dans la molécule, induisant un terme de plus dans l'Hamiltonien perturbatif : c'est le terme d'interaction spin-rotation. Pour la molécule de méthane en phase condensée, les termes de couplage spin-rotation sont négligeables par rapport aux couplages entre spins [47].

Lorsque les distances entre molécules ne sont plus négligeables, les interactions d'origine intermoléculaire augmentent très rapidement et peuvent devenir largement prépondérantes. Il s'agit d'interactions de type (dipôle magnétique - dipôle magnétique) ou (octupole - octupole) qui sont mises en œuvre. Ce type d'interaction intermoléculaire peut être volontairement produit de manière dominante par l'introduction de particules ferro- ou paramagnétiques dans l'échantillon, dans le but de catalyser la conversion de spin nucléaire. Nous avons déjà mentionné l'utilisation de cette méthode pour préparer des échantillons de *para*-H_2. Parmi de nombreux autres exemples, on peut citer ici les études de conversion de spin nucléaire en matrice d'hydrogène à 4,2 K et dopé par des d'impuretés (O_2, CH_3F, CH_4 ou H_2O) [48][49][50] ou encore l'accélération drastique de la conversion de spin de l'hydrogène sur des surfaces métalliques [51] ou sur des films de glaces H_2O amorphes [22] en présence de très faibles quantités de O_2, le champ magnétique très inhomogène étant créé au voisinage immédiat de l'oxygène. Ces études mettant en jeu les couplages intermoléculaires permettent le plus souvent de mettre en évidence des effets de diffusion des molécules (diffusion d'ortho-H_2 dans la matrice ou bien de l'hydrogène sur une surface respectivement).

Le poids relatif des contributions intramoléculaire/intermoléculaire dépend fortement des molécules considérées et des conditions expérimentales. On peut dire néanmoins que, contrairement au cas particulier de H_2 pour laquelle les interactions de type intermoléculaire sont prépondérantes, les interactions de type intramoléculaire doivent absolument être prises en compte dans le cas des molécules polyatomiques. Les études menées en phase gazeuse pour la conversion de spin dans $^{13}CH_3F$ dans des mélanges de gaz avec O_2 démontrent l'importance des taux de conversion intramoléculaire pour cette molécule [52]. Les études de conversion de spin de H_2O piégé en matrice de gaz rare à différentes

concentrations ont permis de mettre clairement en évidence les différents régimes d'interaction inter- et intramoléculaire [2][14].

b) Conversion de spin nucléaire : état des lieux

La conversion de spin nucléaire de l'hydrogène a été la plus abondamment étudiée. En phase gazeuse, on peut noter l'étude de Wigner [53] sur l'influence du gradient de champ magnétique causé par le dioxygène sur la conversion de l'hydrogène lors de collisions. Farkas a également travaillé sur l'hydrogène [54]. En phase condensée, Motizuki [55] étudie le rôle catalytique de l'oxygène et les interactions intermoléculaires entre molécules d'hydrogène. Dans cette étude, un mécanisme de dissipation de l'énergie rotationnelle par un processus multi-phononique est évoqué pour la première fois. Berlinsky (années 1990-2000) étudie les mécanismes de relaxation à 1 phonon [56]. Comme nous l'avons dit, la molécule d'hydrogène a été également étudiée sur des surfaces métalliques ou recouvertes de glace [57],[58].

La conversion de spin nucléaire dans les molécules polyatomiques à été étudiée dans le cas de H_2O, H_2CO, CH_3F et CH_4. En phase gazeuse, lors de collisions « non magnétiques » et non réactives, Curl [59] a estimé l'ordre de grandeur des temps de conversion pour ces molécules. Cette équipe a également mis en évidence le fait que l'accélération de la conversion de spin nucléaire était possible lorsqu'il y a dégénérescence des niveaux rotationnels, due à l'interaction de la molécule avec la cage où elle est piégée.

La molécule d'eau a été également beaucoup étudiée ([2], [60]), notamment sa conversion de spin nucléaire dans différentes matrices de gaz rare (Ne, Xe, Ar et Kr). Les études systématiques à 4,2 K en fonction des concentrations ont révélé l'existence de deux régimes de conversion en compétition.

En régime « dilué », c'est-à-dire pour des concentrations $[gaz \text{ rare}]/[H_2O] \geq 1000$, où les interactions sont dominées par des couplages d'origine intramoléculaire, les temps de conversion typiques sont de l'ordre de 600 minutes en matrice d'Argon, de 450 min en matrice de Krypton et d'environ 100 min pour le Xénon et le Néon. Les temps de conversion varient de manière inversement proportionnelle au paramètre de maille de la matrice, ce qui montre l'importance de l'environnement du système dans le mécanisme de conversion.

Pour le domaine dit « concentré », les interactions d'origine « intermoléculaire » que nous avons déjà évoqué plus précédemment, dominent la dynamique de conversion de spin nucléaire observée. Les taux mesurés peuvent s'interpréter en prenant en compte la distance moyenne entre molécules d'eau au sein de la matrice et à partir d'un modèle développé par Pardanaud et collaborateurs [2]. Cette approche permet de comprendre l'origine de l'augmentation du taux de conversion avec la concentration.

III.3. Cas du méthane : spécificités

Le méthane est présent en quantité non négligeable dans les atmosphères des comètes sous forme solide avant sublimation de la glace. Il est également présent dans le milieu interstellaire à moindre mesure, mais surtout dans les atmosphères de planètes géantes. Sur Titan, le satellite de Saturne, il est présent sous forme gazeuse, adsorbé sur les aérosols et sous forme solide dans le sol même [34]. Les rapports entre isomères de spin du méthane, dans les comètes, indiquent, comme nous l'avons dit (cf paragraphe II), une température de spin différente de la température rotationnelle, laquelle est considérée comme un bon traceur de la température cinétique [61]. Cette molécule est donc intéressante en beaucoup de points pour les astronomes. Les méthodes d'investigation en laboratoire sont surtout : la spectroscopie d'absorption infrarouge, les mesures de conductivité thermique et les mesures de résonance magnétique nucléaire (utiles pour le méthane solide).

La première des spécificités est que la symétrie de la molécule est telle que le spectre de ro-vibration apparaît plus complexe que celui de l'hydrogène et de l'eau. Le fait qu'il y ait 3 configurations de spin du méthane dans des proportions définies, complique les études d'enrichissement en un isomère de spin, en laboratoire.

Une autre spécificité du méthane apparaît en phase condensée. Un mélange de méthane et de gaz rare a tendance à cristalliser sous deux structures différentes : la structure hexagonale compacte et la structure cubique à faces centrées. Le méthane est piégé dans un site simple de substitution du cristal. L'interaction du méthane avec son environnement dans ces deux types de cage n'est pas la même : les temps de conversion dans les deux sites de cristallisation sont donc différents. Cette différence apparaît également [62] dans les matrices de gaz rare, notamment dans le Kr et l'Ar que nous étudions au chapitre IV.

Une dernière spécificité qui complique l'étude en phase solide, ou à l'interface solide-gaz, est le fait qu'à des températures analogues à celles des grains du milieu interstellaire (8-

10K), le méthane solide se présente sous la phase dite β, où $\frac{3}{4}$ des molécules ressentent une rotation gênée et le reste tourne librement. Cette différence est représentée par des Hamiltoniens perturbés distincts pour les deux types de molécules du fait que les interactions sont différentes selon que la molécule peut tourner librement ou pas [47].

IV. Conclusion

Nous avons vu que du point de vue du contexte astrophysique, le rapport entre isomères de spin est difficile à interpréter. Dans le cas des comètes, la température de spin semble similaire dans plusieurs échantillons observationnels de comètes (avec différentes excentricités et périodes et réservoirs d'origine : ceinture de Kuiper ou nuage de Oort) et quelque soit l'espèce moléculaire détectée. La température de spin a pu ainsi être reliée à une origine commune qui serait la température de la nébuleuse proto-solaire [13], ou bien, plus prudemment, la température qui rend compte de l'environnement physico-chimique de formation de la molécule. Ce rapport se serait conservé dans la glace durant 4,6 milliard d'années. Concernant le milieu interstellaire, les rapports entre *isomères de spin* sont une problématique encore très ouverte.

Cependant, de nombreuses études en laboratoires, notamment de conversion de spin en matrice de gaz rare, ou dans des solides purs moléculaires (de méthane, d'eau et d'hydrogène par exemple) montrent que le retour à l'équilibre pour les populations de spin est mesurable à des échelles de temps de l'ordre de l'heure ou de la minute.

On peut donc dire que l'hypothèse adoptée est sans doute trop forte. Toutefois, il est difficile de conclure a priori, car les études en laboratoire menées dans des conditions et dans des environnements « modèles », ne représentent pas l'environnement d'une molécule dans une glace cométaire ou interstellaire de manière suffisamment réaliste. Celles-ci sont insérées dans un environnement solide non-cristallin, qui n'est pas simple a priori et qui n'est pas uniquement constitué de molécules de même type ou bien de gaz rare.

Il est donc important de noter que les expériences, menées en matrices au laboratoire, sont des expériences préalables, permettant d'appréhender le cas d'un solide moléculaire pur ou plus représentatif d'une glace cométaire. Les résultats ne sont donc qu'une première étape vers la compréhension du phénomène de la conversion de spin nucléaire de petites molécules hydrogénées dans les comètes ou le milieu interstellaire.

Historiquement, la conversion de spin nucléaire a surtout porté sur l'étude de l'hydrogène moléculaire. Depuis, des molécules polyatomiques comme H_2O ou H_2CO (2 atomes indiscernables), NH_3, CH_3F (3 atomes indiscernables) ont été étudiées. Dans ce travail, j'étudie le cas complexe du méthane qui possède 4 atomes indiscernables et je mets en évidence les différents mécanismes à l'origine de la conversion de spin nucléaire.

Références du Chapitre I

[1] G. Herzberg, Molecular spectra and molecular structure II. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules, D. Van Nostrand Compagny, Inc., Princeton, New Jersey, 1967.

[2] C. Pardanaud, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (2007)

[3] C. Boursier, Habilitation à diriger des Recherches, Université Pierre et Marie Curie, Paris (2007)

[4] J. Takahashi, The Astrophysical Journal 561 (2001) 254.

[5] J. Crovisier, Faraday discussions 109 (1998) 437.

[6] J. Watanabe and H. Kawakita, Proceedings of Asteroids, Comets, Meteors (ACM 2002) (2002) 779.

[7] J. Crovisier, Molecular Physics 104 (2006) 2737.

[8] B. P. Bonev, M. J. Mumma, G. L. Villanueva, M. A. Disanti, R. S. Ellis, K. Magee-Sauer, and N. Dello Russo, The Astrophysical Journal 661 (2007) L97.

[9] D. Bockelée-Morvan, C. E. Woodward, M. S. Kelley, and D. H. Wooden, The Astrophysical Journal 696 (2009) 1075.

[10] Y. Shinnaka, H. Kawakita, H. Kobayashi, E. Jehin, J. Manfroid, D. Hutsemekers, and C. Arpigny, The Astrophysical Journal 729 (2011) 81.

[11] E. L. Gibb, M. J. Mumma, N. Dello Russo, M. A. DiSanti, and K. Magee-Sauer, Icarus 165 (2003) 391.

[12] B. P. Bonev, M. J. Mumma, E. L. Gibb, M. A. DiSanti, G. L. Villanueva, M.-S. K., and R. S. Ellis, The Astrophysical Journal 699 (2009) 1563.

[13] H. Kawakita, J.-I. Watanabe, R. Furusho, T. Fuse, and D. C. Boice, The Astrophysical Journal 623 (2005) L49.

[14] C. Pardanaud, X. Michaut , J.-H. Fillion, A.-M. Vasserot, and L. Abouaf-Marguin, Molecules in Space & Laboratory , (eds) J.L. Lemaire & F. Combes 2007 (2007) 231.

[15] H. Kawakita, J.-I. Watanabe, R. Furusho, T. Fuse, M. T. Capria, M. C. De Sanctis, and G. Cremonese, The Astrophysical Journal 601 (2004) 1152.

[16] H. Kawakita, N. Dello Russo, R. Furusho, T. Fuse, J.-I. Watanabe, D. C. Boice, K. Sadakane, N. Arimoto, M. Ohkubo, and T. Ohnishi, The Astrophysical Journal 643 (2006) 1337.

[17] G. Notesco, A. Bar-Nun, and T. Owen, Icarus 162 (2003) 183.

[18] S. C. Creighan, J. S. A. Perry, and S. D. Price, The Journal of Chemical Physics 124 (2006) 114701.

[19] S. Morisset, Y. Ferro, and A. Allouche, Chemical Physics Letters 477 (2009) 225.

[20] D. R. Flower, G. Pineau des Forêts, and C. M. Walmsley, Astronomy & Astrophysics 449 (2006) 621.

[21] J. Le Bourlot, Astronomy and Astrophysics 360 (2000) 656.

[22] M. Chehrouri, J.-H. Fillion, H. Chaabouni, H. Mokrane, E. Congiu, F. Dulieu, E. Matar, X. Michaut, and J.-L. Lemaire, Physical Chemistry Chemical Physics 13 (2010) 2172.

[23] M. Tudorie, P. Cacciani, J. Cosleou, F. Herlemont, M. Khelkhal, C. Puzzarini, S. Maret, and C. Kahane, Astronomy and Astrophysics 453 (2006) 755.

[24] J. E. Dickens and W. M. Irvine, The Astrophysical Journal 518 (1999) 733.

[25] Y. C. Minh, W. M. Irvine, and M. K. Brewer, Astronomy and Astrophysics 244 (1991) 181.

[26] I. H. Park, V. Wakelam, and E. Herbst, Astronomy & Astrophysics 449 (2006) 631.

[27] T. Umemoto, H. Mikami, S. Yamamoto, and N. Hirano, The Astrophysical Journal 525 (1999) L105.

[28] D. A. Neufeld, G. J. Melnick, P. Sonnentrucker, E. A. Bergin, J. D. Green, K. H. Kim, D. M. Watson, W. J. Forrest, and J. L. Pipher, The Astrophysical Journal 649 (2006) 816.

[29] D. C. Lis, T. G. Phillips, P. F. Goldsmith, D. A. Neufeld, E. Herbst, C. Comito, P. Schilke, H. S. P. Müller, E. A. Bergin, M. Gerin, T. A. Bell, M. Emprechtinger, J. H. Black, G. A. Blake, F. Boulanger, S. Cabrit, E. Caux, C. Ceccarelli, J. Cernicharo, A. Coutens, N. R. Crockett, F. Daniel, E. Dartois, M. De Luca, M.-L. Dubernet, P. Encrenaz, E. Falgarone, T. R. Geballe, B. Godard, T. F. Giesen, J. R. Goicoechea, C. Gry, H. Gupta, P. Hennebelle, P. Hily-Blant, R. Kolos, J. Krelowski, C. Joblin, D. Johnstone, M. Kazmierczak, S. D. Lord, S. Maret, P. G. Martin, J. Martin-Pintado, G. J. Melnick, K. M. Menten, R. Monje, B. Mookerjea, P. Morris, J. A. Murphy, V. Ossenkopf, L. Pagani, J. C. Pearson, M. Pérault, D. Teyssier, N. Trappe, F. F. S. van der Tak, C. Vastel, S. Wang, H. W. Yorke, S. Yu, J. Zmuidzinas, A. Boogert, N. Erickson, A. Karpov, J. Kooi, F. W. Maiwald, R. Schieder, and P. Zaal, Astronomy & Astrophysics 521 (2010) 15072ap.

[30] G. J. Melnick, V. Tolls, D. A. Neufeld, E. A. Bergin, T. G. Phillips, S. Wang, N. R. Crockett, T. A. Bell, G. A. Blake, S. Cabrit, E. Caux, C. Ceccarelli, J. Cernicharo, C. Comito, F. Daniel, M.-L. Dubernet, M. Emprechtinger, P. Encrenaz, E. Falgarone, M. Gerin, T. F. Giesen, J. R. Goicoechea, P. F. Goldsmith, E. Herbst, C. Joblin, D. Johnstone, W. D. Langer, W. D. Latter, D. C. Lis, S. D. Lord, S. Maret, P. G. Martin, K. M. Menten, P. Morris, H. S. P. müller, J. A. murphy, V. Ossenkopf, L. Pagani, J. C. Pearson, M. pérault, R. plume, S.-L. Qin, M. salez, P. Schilke, S. schlemmer, J. stutzki, N. Trappe, F. F. S. van der Tak, C. vastel, H. W. Yorke, S. Yu, and J. Zmuidzinas, Astronomy & Astrophysics 521 (2010) L27.

[31] P. Schilke, C. Comito, H. S. P. Müller, E. A. Bergin, E. herbst, D. C. Lis, D. A. Neufeld, T. G. Phillips, T. A. Bell, G. A. Blake, S. Cabrit, E. Caux, C. Ceccarelli, J. Cernicharo, N. R. Crockett, F. Daniel, M.-L. Dubernet, M. Emprechtinger, P. Encrenaz, E. Falgarone, M. Gerin, T. F. Giesen, J. R. Goicoechea, P. F. Goldsmith, H. Gupta, C. Joblin, D. Johnstone, W. D. Langer, W. D. Latter, S. D. Lord, S. Maret, P. G. Martin, G. J. Melnick, K. M. Menten, P. Morris, J. A. murphy, V. Ossenkopf, L. Pagani, J. C. Pearson, M. pérault, R. Plume, S.-L. Qin, M. salez, S. schlemmer, J. stutzki, N. Trappe, F. F. S. van der Tak, C. vastel, S. Wang, H. W. Yorke, S. Yu, N. Erickson, F. W. Maiwald, J. Kooi, A. Karpov, J. Zmuidzinas, A. Boogert, R. schieder, and P. Zaal, Astronomy & Astrophysics 521 (2010) L11.

[32] C. Vastel, C. Ceccarelli, E. Caux, A. Coutens, J. Cernicharo, S. Bottinelli, K. Demyk, A. Faure, L. Wiesenfeld, Y. Scribano, A. Bacmann, P. Hily-Blant, S. Maret, A. Walters, E. A. Bergin, G. A. Blake, A. Castets, N. Crimier, C. Dominik, P. Encrenaz, M. Gérin, P. Hennebelle, C. Kahane, A. Klotz, G. J. Melnick, L. Pagani, B. Parise, P. Schilke, V. Wakelam, A. Baudry, T. A. Bell, M. Benedettini, A. Boogert, S. Cabrit, P. caselli, C. Codella, C. Comito, E. Falgarone, A. fuente, P. F. Goldsmith, F. Helmich, T. Henning, E. Herbst, T. Jacq, M. Kama, W. D. Langer, B. Lefloch, D. C. Lis, S. D. Lord, A. Lorenzani, D. A. Neufeld, B. Nisini, S. Pacheco, J. C. Pearson, T. G. Phillips, M. salez, P. Saraceno, K. Schuster, X. Tielens, F. F. S. van der Tak, M. H. D. van der Wiel, S. Viti, F. Wyrowski, H. W. Yorke, P. Cais, J. M. Krieg, M. Olberg, and L. Ravera, Astronomy & Astrophysics 521 (2010) L31.

[33] T. Fouchet, E. Lellouch, and H. Feuchtgruber, Icarus 161 (2003) 127.

[34] A. Coustenis, B. Schmitt, R. K. Khanna, and F. Trotta, Planetary and Space Science 47 (1999) 1305.

[35] I. F. Silvera, Reviews of Modern Physics 52 (1980) 393.

[36] L. Andrews and X. Wang, Review of Scientific Instruments 75 (2004) 3039.

[37] V. I. Tikhonov and A. A. Volkov, Science 296 (2002) 2363.
[38] A. A. Vigasin, A. A. Volkov, V. I. Tikhonov, and R. V. Shchelushkin, Doklady Physics 47 (2002) 842.
[39] S. L. Veber, E. G. Bargryanskaya, and P. L. Chapovsky, J. of Exp. and Theo. Physics 102 (2006) 76.
[40] G. Peters and B. Schramm, Chemical Physics Letters 302 (1999) 181.
[41] B. Nagels, N. Calas, D. A. Roozemond, L. J. F. Hermans, and P. L. Chapovsky, Phys.Rev.Lett. 77 (1996) 4732.
[42] Z.-D. Sun, K. Takagi, and F. Matsushima, Science 310 (2005) 1938.
[43] P. L. Chapovsky, Physical Review A 43 (1991) 3624.
[44] P. Cacciani, J. Cosléou, M. Khelkhal, M. Tudorie, C. Puzzarini, and P. Pracna, Phys.Rev.A 80 (2009) 042507.
[45] J. Cosléou, H. F., M. Khelkhal, J. Legrand, and P. L. Chapovsky, Eur. Phys. J. D. 10 (2000) 99
[46] C. Puzzarini, J. Cosléou, P. Cacciani, F. Herlemont, and M. Khelkhal, Chemical Physics Letters 401 (2005) 357.
[47] A. J. Nijman and A. J. Berlinsky, Canadian Journal of Physics 58 (1980) 1049.
[48] L. Abouaf-Marguin, A. M. Vasserot, and A. Lekic, Chemical Physics Letters 470 (2009) 228.
[49] L. Abouaf-Marguin, A. M. Vasserot, C. Pardanaud, J. Stienlet, and X. Michaut, Chemical Physics Letters 454 (2008) 61.
[50] M. Miki and T. Momose, Low Temperature Physics 26 (2000) 661.
[51] K. Niki, S. Ogura, M. Matsumoto, T. Okano, and K. Fukutani, Phys. Rev. B 79 (2009) 085408.
[52] B. Nagels, M. Schuurman, P. L. Chapovsky, and L. J. F. Hermans, Journal of Chemical Physics 103 (1995) 5161.
[53] E. Wigner, Z. Physik. Chem. 23B (1933) 28.
[54] A. Farkas, orthohydrogen, parahydrogen and heavy hydrogen, London : Cambridge 1935.
[55] K. Motizuki and T. T. Nagamiya, J. Phys. Soc. Jpn 11 (1956) 93.
[56] A. J. Berlinsky, physical Review B 12 (1975) 1482.
[57] E. Ilisca, Progress in Surface Science 41 (1992) 217.
[58] H. G. Hixson, M. J. Wojcik, M. S. Devlin, J. P. Devlin, and V. Buch, Journal of Chemical Physics 97 (1992) 753.
[59] R. F. Curl, J. V. V. Kasper, and K. S. Pitzer, Journal of Chemical Physics 46 (1967) 3220.
[60] C. Pardanaud, A. M. Vasserot, X. Michaut, and L. Abouaf-Marguin, Journal of Molecular Structure 873 (2008) 181.
[61] J. Crovisier, in Formation and evolution of solids in space (J. M. G. a. A. L. edts, ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999, p. 389.
[62] L. H. Jones and S. A. Ekberg, J.Chem.Phys. 87 (1987) 4368.

Chapitre II

Dispositif expérimental et protocole

Notre étude consiste en l'analyse par spectroscopie infrarouge des états quantiques ro-vibrationnels de la molécule de méthane piégée en matrice de gaz rare. La technique des matrices cryogéniques, apparue dès les années 1960 et largement exploitée depuis, consiste à piéger des espèces à étudier dans un solide polycristallin constitué d'atomes (ou de molécules) inertes chimiquement. Nous nous limitons dans ce travail aux matrices de gaz rare (Ar, Kr) pour lesquelles les structures cristallines sont parfaitement connues. Ces matrices étant transparentes dans l'infrarouge, l'intérêt est de permettre de sonder par spectroscopie ro-vibrationnelle à basse température, des molécules que l'on peut considérer comme quasi-isolées à l'intérieur de cages cristallines. Les échantillons polycristallins, préalablement préparés à partir d'un mélange gazeux, sont déposés à la température ambiante sur un miroir refroidi par un cryostat à He de type tube pulsé qui fonctionne en cycle fermé. L'échantillon est sondé par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

Nous présentons, dans un premier temps, le protocole expérimental utilisé pour préparer le mélange gazeux, ainsi que la méthode de dépôt du substrat. Nous explicitons ensuite le principe de mise hors équilibre thermique des populations de spins en réalisant une trempe thermique, ainsi que le principe de l'enregistrement de l'évolution temporelle de l'intensité intégrée des raies ro-vibrationnelles des bandes de vibrations du méthane, piégé en matrice de gaz rare.

Dans un second temps, nous présenterons le cryostat utilisé dans cette étude.

Enfin, nous consacrerons un paragraphe à la spectroscopie d'absorption infrarouge par Transformée de Fourier (IRTF), qui sert de base à toutes les mesures réalisées dans notre étude. Nous expliciterons plus particulièrement les caractéristiques et performances de notre spectromètre IRTF (BRUKER 113v) et la méthodologie employée pour effectuer des mesures systématiques sur de longues durées.

I. Protocole de fabrication de l'échantillon et dépôt

I.1 Description du bâti

Le bâti est constitué d'une rampe d'accès en acier inoxydable, qui relie l'arrivée des gaz (bouteilles d'Ar, Kr, et CH_4) au ballon en Pyrex de volume calibré (1200 cm^3 [1]) pour la réalisation du mélange de gaz. Ce bâti est mis sous vide grâce à un groupe de pompage composé d'une pompe primaire, (travaillant jusqu'à $P \sim 1,0 \times 10^{-2}$ mbar) et d'une pompe à diffusion, dont le vide limite est de $P \sim 2,4 \times 10^{-5}$ mbar. Les opérations de purge des entrées de gaz, comme la mise sous vide de la rampe, afin d'éliminer les impuretés d'origine atmosphérique (CO_2, O_2, H_2O, CO ou encore N_2), sont contrôlées grâce à une jauge magnétron à ionisation dite inversée, permettant de mesurer la pression. Les mesures de pression plus précises sont obtenues grâce à des jauges de pression de type Baratron (MKS). Une première jauge travaillant avec une sensibilité de 1 Torr dans la gamme $10 \text{ Torr} \leq P \leq 700 \text{ Torr}$, est relayée par une seconde jauge avec une sensibilité de 0,01 Torr pour les pressions inférieures à 10 Torr.

Tableau 2.1 *Tableau récapitulatif des caractéristiques des bouteilles de gaz comprimés utilisés dans notre étude. L'abréviation ppm signifie partie par million.*

bouteille	Ar	O_2	N_2	H_2O	H_2	CO et/ou CO_2	C_2H_6
Kr N50 Alpha Gaz	<1 ppm	<1 ppm	<2 ppm	<1 ppm	<1 ppm		
CH_4 N35 Alpha Gaz		<10ppm	<200ppm	<5ppm	<20ppm	<100ppm	<200ppm
Ar 2 Alpha Gaz		$<0,1$ppm	$<0,3$ppm	$<0,5$ppm	$<0,1$ppm	$<0,1$ ppm (les deux)	

Le schéma du dispositif expérimental comprenant ce bâti est présenté sur la figure 2.1. Le bâti est relié à une vanne micro-fuite (Granville-Philips) qui sert à contrôler finement l'entrée du mélange de gaz dans l'enceinte principale. Des vannes manuelles permettent d'isoler les différentes parties du montage. Les bouteilles de gaz rares et de méthane, utilisées (Air Liquide) dans cette étude, présentent des taux de pureté répertoriés dans le tableau 2.1.

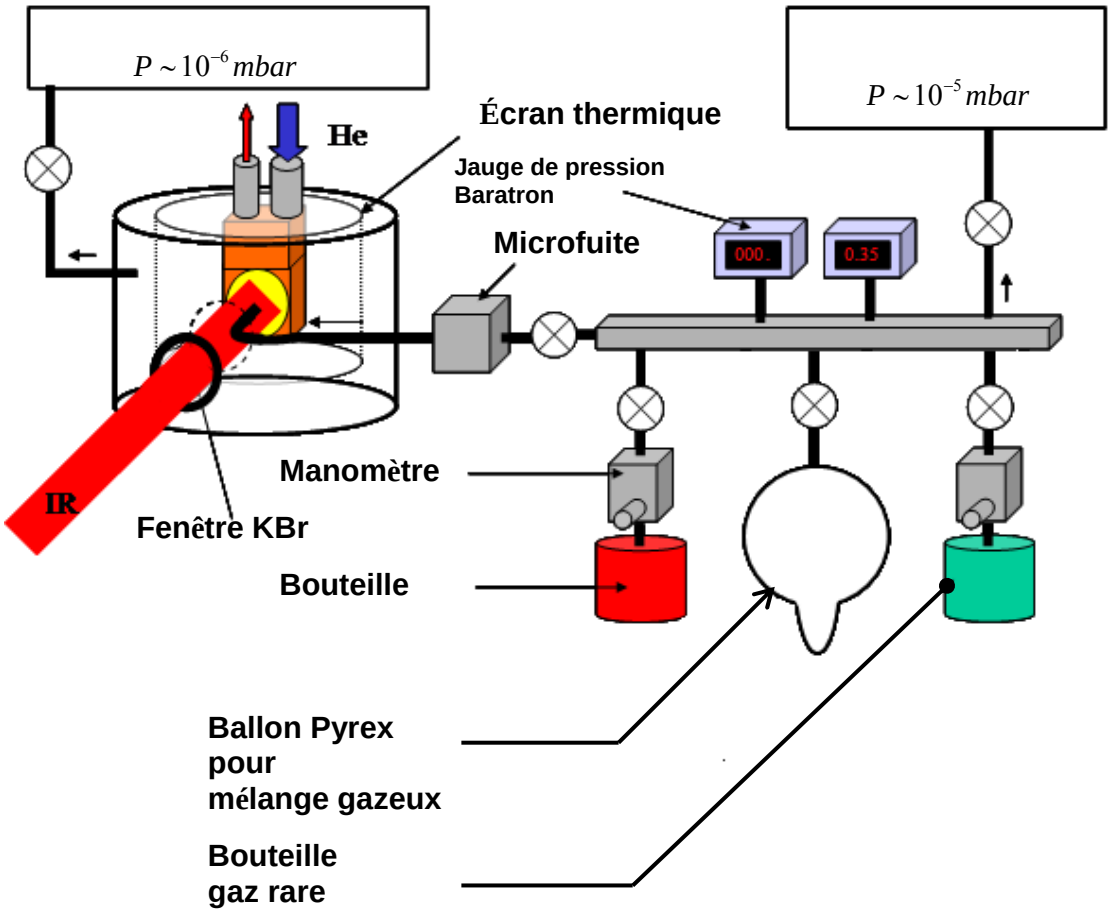

Figure 2.1 *Schéma du dispositif expérimental (rampe de mélange et tête du cryostat). Le mélange gazeux est effectué au niveau du bâti dans le ballon en Pyrex, puis est introduit par un jet isotrope grâce à une micro-fuite à vitesse contrôlée, dans l'enceinte du cryostat, pour être déposé sur le miroir en or.*

I.2. Préparation et dépôt de l'échantillon

Nous présentons dans ce paragraphe, le protocole expérimental commun à toutes les expériences concernant les matrices d'argon ou de krypton. L'échantillon de méthane en matrice est obtenu de façon à ce que le mélange soit le plus pur possible (sans polluants atmosphériques qui viendraient s'adsorber sur les parois des tuyaux en acier inoxydable ou bien du ballon) mais également le plus précis. Certains paramètres, comme la quantité de mélange gazeux déposée ou la vitesse de dépôt, sont ajustables, selon la dilution souhaitée, mais le principe de la préparation reste le même.

L'ensemble du bâti est préalablement pompé jusqu'à une pression de $P \sim 2{,}5 \times 10^{-5}$ mbar . Le rapport des pressions entre la rampe et le ballon, par rapport au ballon seul est connu et équivaut à $\frac{P_{R+B}}{P_R} = 7{,}89$. Cela permet d'introduire une quantité de gaz connue par la lecture de pression de l'ensemble. On introduit ensuite une surpression de gaz rare jusque 700 Torr. Le mélange est déposé sur le doigt froid du cryostat à l'aide d'une micro fuite de marque Granville-Philips, qui permet de contrôler la vitesse de dépôt. La durée de dépôt et la pression sont contrôlées en permanence.

II. Dispositif cryogénique et groupe de pompage

II.1. Groupe de pompage

La chambre à échantillon, comportant le dispositif cryogénique, est maintenue sous vide par un groupe de pompage turbo-moléculaire (de marque Boc Edwards). Le système cryogénique décrit dans le paragraphe suivant contribue au pompage. Le vide limite atteint dans l'enceinte principale, lorsque tous les instruments sont opérationnels et que la surface est refroidie à 4,2 K, est typiquement de l'ordre de $P \sim 9{,}0\ 10^{-7} - 1{,}6\ 10^{-6}$ mbar, avant la préparation du dépôt.

Une vanne tiroir à commande électropneumatique DN40, contrôlée par la station de pompage, permet d'isoler la chambre principale du groupe de pompage turbo-moléculaire de manière automatique, à partir de pressions de consigne. En effet, pour que la vanne se ferme, la pression dans la chambre du cryostat doit être typiquement $P \leq 10^{-6}$ mbar (contrôlée par l'utilisateur), tandis qu'elle s'ouvre au-delà d'une pression ajustable par l'utilisateur (typiquement $P \geq 10^{-3}$ mbar). L'enceinte principale reste isolée du groupe de pompage pendant les mesures, le vide étant maintenu par pompage cryogénique. La vanne ne s'ouvre que pour évacuer le gaz désorbé en fin d'expérience.

II.2. Description technique du cryostat

Le cryostat qui est utilisé pour ces expériences est un cryostat de la société américaine Cryomech. Il s'agit du modèle ST 405 avec le cryo-réfrigérateur (tête froide) PT-405 refroidi

grâce à un compresseur à He pulsé travaillant en cycle fermé. Le tout est sous vide secondaire poussé grâce au groupe de pompage présenté au paragraphe II.1.

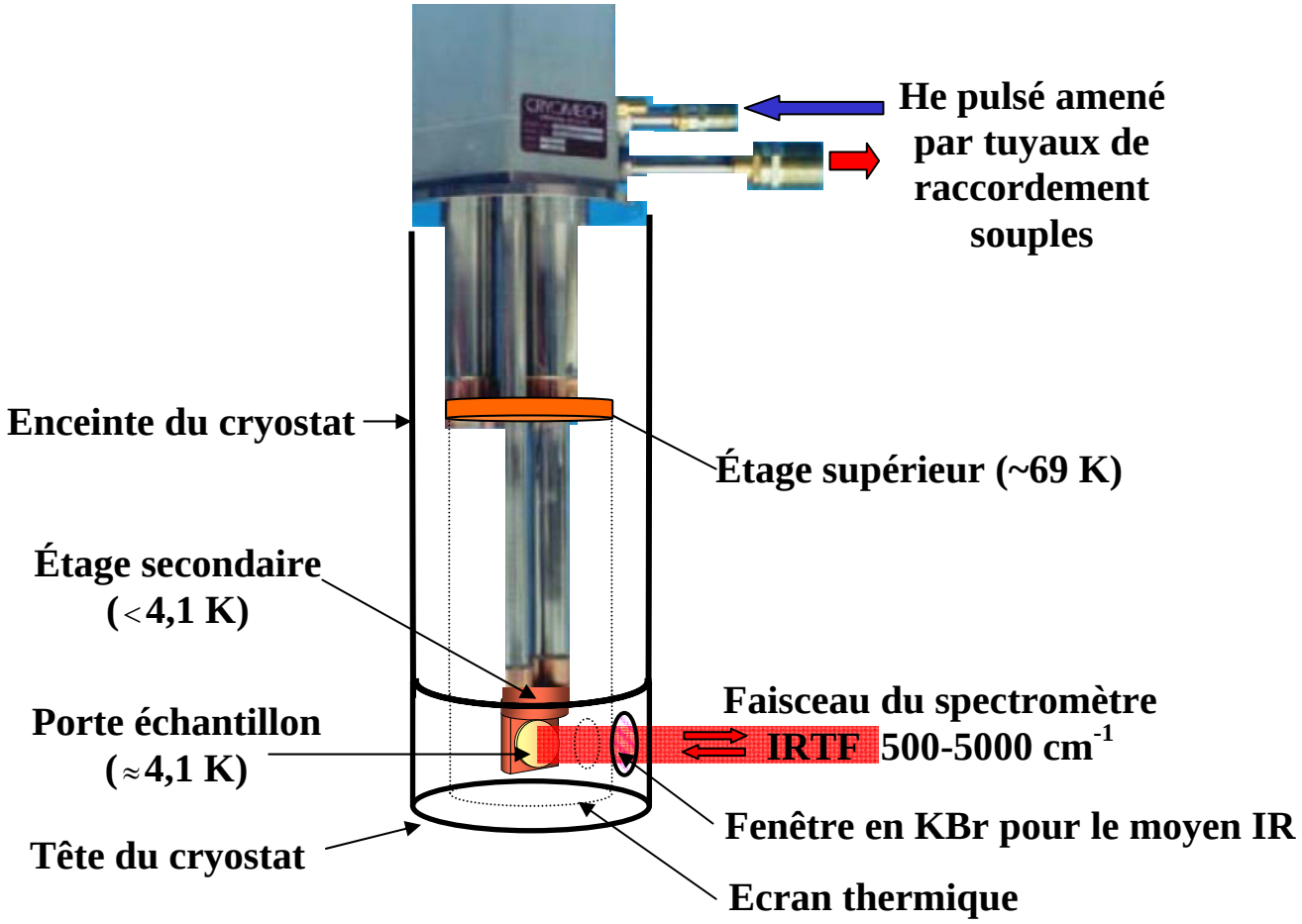

Figure 2.2 *Schéma de principe de l'intérieur de la chambre à échantillon du cryostat. Identification des étages de refroidissement.* [1]

Le cryostat est composé de deux étages. Chaque étage du cryostat est refroidi par un cycle de détente et de compression de l'Hélium présent dans le compresseur (système de tubes à He pulsé). Le système fonctionne en cycle fermé, sous vide, durant plusieurs jours, sans interruption (durée typique d'une expérience de conversion de spin nucléaire). Le premier étage, sur lequel est fixé l'écran thermique (qui isole thermiquement du rayonnement extérieur la tête du cryostat et donc le porte-échantillon), est refroidi jusque 69 K. L'étage inférieur (la « tête froide »), sur lequel est fixé le porte-échantillon en cuivre à forte conductivité thermique (OFHC), lui-même comportant une face polie recouverte d'une pellicule d'or utilisée comme miroir, peut être refroidi jusqu'à 4 K environ. La figure 2.2 donne le schéma de l'intérieur du cryostat. La pression dans l'enceinte principale qui

constitue ce cryostat est mesurée à l'aide d'une jauge PIRANI ($10^{-3} mbar \leq P \leq 1000\ mbar$) et d'une jauge à cathode froide (magnétron inversé) pour les basses pressions ($P < 10^{-3} mbar$).

II.3. Système de régulation en température

La température des deux étages est contrôlée par une régulation de température BHT 2400, modèle de la société S.E.R.2i. On peut piloter la régulation soit manuellement (configuration initiale) soit à distance par ordinateur, via le port RS232 (configuration évoluée et développée par P. Jeseck au laboratoire en 2004). La mesure de température est effectuée à partir de celle de la différence de potentiel $\Delta V = V^{+} - V^{-}$ aux bornes de la sonde, lorsqu'elle est parcourue par un courant faible (10 μA et 1 mA selon le type de sonde). Plusieurs sondes de température sont installées sur le cryostat :

- Sur l'étage supérieur : une résistance de platine Pt100
- Sur l'étage inférieur : deux diodes de Silicium de la société Lakeshore : DT-470-LR-13 (sonde 1) et DT470-MT-13 (sonde 2).

La sonde 1 est calibrée et se situe dans un trou, dans la masse du porte échantillon. Elle sert de sonde de régulation en température. Le contact thermique de la diode avec le métal est assuré par une graisse à vide (APIEZON N) et un maintien mécanique (figure 2.3). La seconde sonde, calibrée 2, se situe à l'extrémité du porte échantillon. La température de la sonde 1, est inférieure, de l'ordre de 0,6 K par rapport à la température mesurée par la sonde 2. La diode 2 est sans doute plus sensible au rayonnement thermique provenant de l'écran thermique (proche), car elle est moins « protégée ».

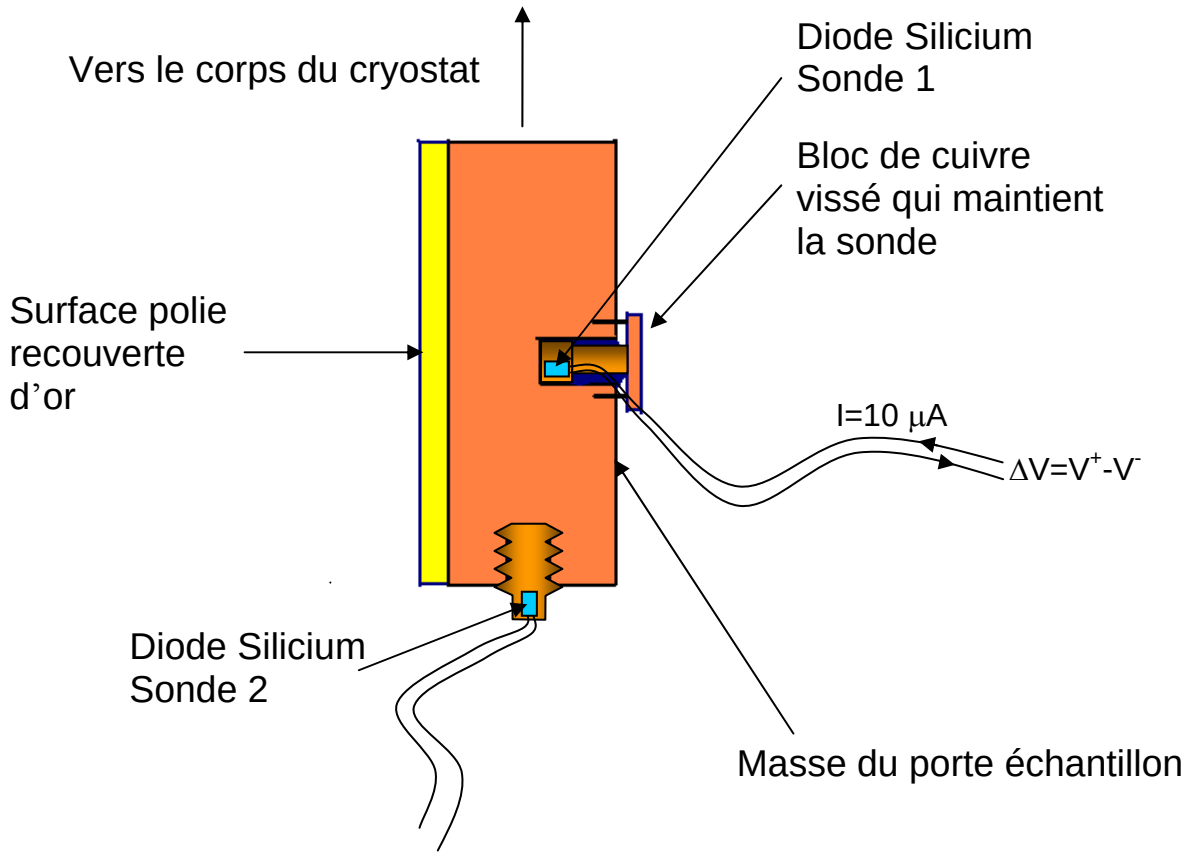

Figure 2.3. *Schéma d'une vue en coupe du porte-échantillon avec le placement des deux diodes à silicium. Le porte-échantillon est protégé par un bouclier thermique (non représenté ici).*

Le principe de la régulation de température est de compenser le refroidissement provoqué par le cycle du compresseur, à l'aide d'une résistance chauffante, dont la valeur du courant la traversant est ajustée par l'électronique de contrôle. Cette résistance est située juste au dessus du porte échantillon et le courant traverse l'enroulement des fils de cuivre isolés par une gaine, le long du cryostat : il s'agit du four du cryostat. Pour un courant maximum de l'ordre de $I \sim 1,38\ A$ et une résistance $R = 36,44\ \Omega$, la puissance du four est $P \sim 70\ W$. En pratique, il faut éviter les puissances de chauffage élevées qui entrainent une augmentation brusque de la température et un risque de craquelage de l'échantillon.

Le système peut réguler la température entre 4 K et 310 K. La valeur de 4 K (avec une incertitude d'environ 0,2 K) est la valeur minimale obtenue en laissant le cryostat se refroidir pendant plusieurs jours. Le programme de régulation permet de gérer l'action du four grâce aux actions Proportionnelle, Intégrale et Dérivée (PID), qui optimisent l'écart entre la

température de consigne et la température mesurée par la sonde 1. Les températures de consigne et celles des trois capteurs sont stockées sur l'ordinateur sous forme de fichier de température, un programme développé par X. Michaut permet d'obtenir pour une date donnée et une heure fixe les courbes de températures et ainsi de surveiller l'histoire thermique de l'échantillon.

Réguler en température est primordial pour nos expériences car les temps de conversion (voir chapitre IV) varient extrêmement rapidement avec la température. Les variations doivent être inférieures au dixième de Kelvin.

III. Dispositif de sondage par spectroscopie IRTF

III.1. Descriptif du spectromètre.

Notre étude porte sur la spectroscopie de la molécule de méthane, qui possède plusieurs modes normaux de vibration et dont deux sont actifs dans la région spectrale de l'infrarouge moyen :

- Le mode d'élongation antisymétrique $\nu_3 \sim 3000\ cm^{-1}$
- Le mode de pliage symétrique $\nu_4 \sim 1300\ cm^{-1}$

Le spectromètre utilisé pour cette étude est un spectromètre à transformée de Fourier, modèle IFS 113V de marque BRUKER, isolé des impuretés atmosphériques, grâce à un pompage primaire. L'espace entre les fenêtres en KBr du cryostat et le spectromètre BRUKER est également pompé. La gamme spectrale utilisée pour notre étude est le moyen infrarouge (MIR) : $400\text{-}4000\ cm^{-1}$.

Ce type de spectroscopie est basé sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson comprenant un miroir mobile composé de deux faces parallèles réfléchissantes [1]. Le schéma de cet interféromètre est représenté figure 2.4. La résolution spectrale, inversement proportionnelle au déplacement total du miroir (32 cm), est ici de $0{,}03\ cm^{-1}$ au maximum. On peut de même faire varier le diamètre d'ouverture du diaphragme de l'interféromètre. Pour notre étude, une résolution usuelle de $0{,}15\ cm^{-1}$ a été employée. Cependant, des spectres à

haute résolution ($0{,}03\ cm^{-1}$) ont été parfois enregistrés (voir Chapitre IV) afin de résoudre certaines raies de vibration-rotation.

a) Configuration générale

La source de lumière dans le moyen infrarouge (MIR) est produite par le rayonnement thermique d'un barreau Globar (*glowing-bar,* bâtonnet de carbure de silicium parcouru par un courant électrique) chauffé à 1527 °C par effet Joule. La lumière est envoyée sur le porte échantillon du cryostat, situé à l'extérieur du spectromètre, à l'aide d'un extracteur composé de 6 miroirs. Le faisceau réfléchi par le porte-échantillon, est guidé vers un détecteur installé dans le spectromètre (cf. figure 2.4). Dans ce domaine spectral (MIR), on utilise un DTGS (Deuterated TriGlycine Sulfate) équipé d'une fenêtre de KBr.

b) Obtention de l'interférogramme

Le schéma de l'interféromètre est représenté figure 2.4. Le faisceau source est divisé en deux voies au niveau de la séparatrice LS. Ces faisceaux sont réfléchis par les miroirs fixes concaves M1 ou M2 vers chacune des faces du miroir mobile Mm. Les deux faisceaux recombinés à nouveau à travers la séparatrice, sont guidés vers le détecteur après passage par l'échantillon via l'extracteur. Le déphasage entre les deux ondes dépend de la position du miroir mobile. On enregistre les variations du flux lumineux, reçu par le détecteur, en fonction de la différence de marche. On appelle interférogramme la partie modulée du flux détecté entre les deux bras du Michelson : $I = f(\delta)$. Le nombre de points de mesure est un paramètre ajustable. Typiquement, nos interférogrammes sont obtenus avec 8000 points.

c) Obtention du spectre

Pour une source monochromatique, l'interférogramme est une sinusoïde. Pour une source continue de flux spectral B(ν), on peut montrer que le flux et l'interférogramme sont liés par une transformation de Fourier. A chaque interférogramme, on peut donc faire correspondre un spectre, qui s'obtient par un traitement numérique classique de calcul par transformée de Fourrier : $B(\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta)\cos(2\pi\delta\sigma)\,d\delta$ [2]. En réalité, l'appareil n'effectue pas une transformée de Fourier continue mais un calcul discret de celle-ci. La

version discrète de la Transformée de Fourier est utilisée lorsque l'on fait du traitement du signal. Les propriétés de cette Transformée de Fourier Discrète sont les mêmes que la version continue sauf que les séquences à calculer dans la formule de la TF discrète sont périodiques. Pour calculer cette transformée de Fourier Discrète, le logiciel OPUS utilise un algorithme de calcul rapide de celle-ci, appelé Transformée de Fourier Rapide.

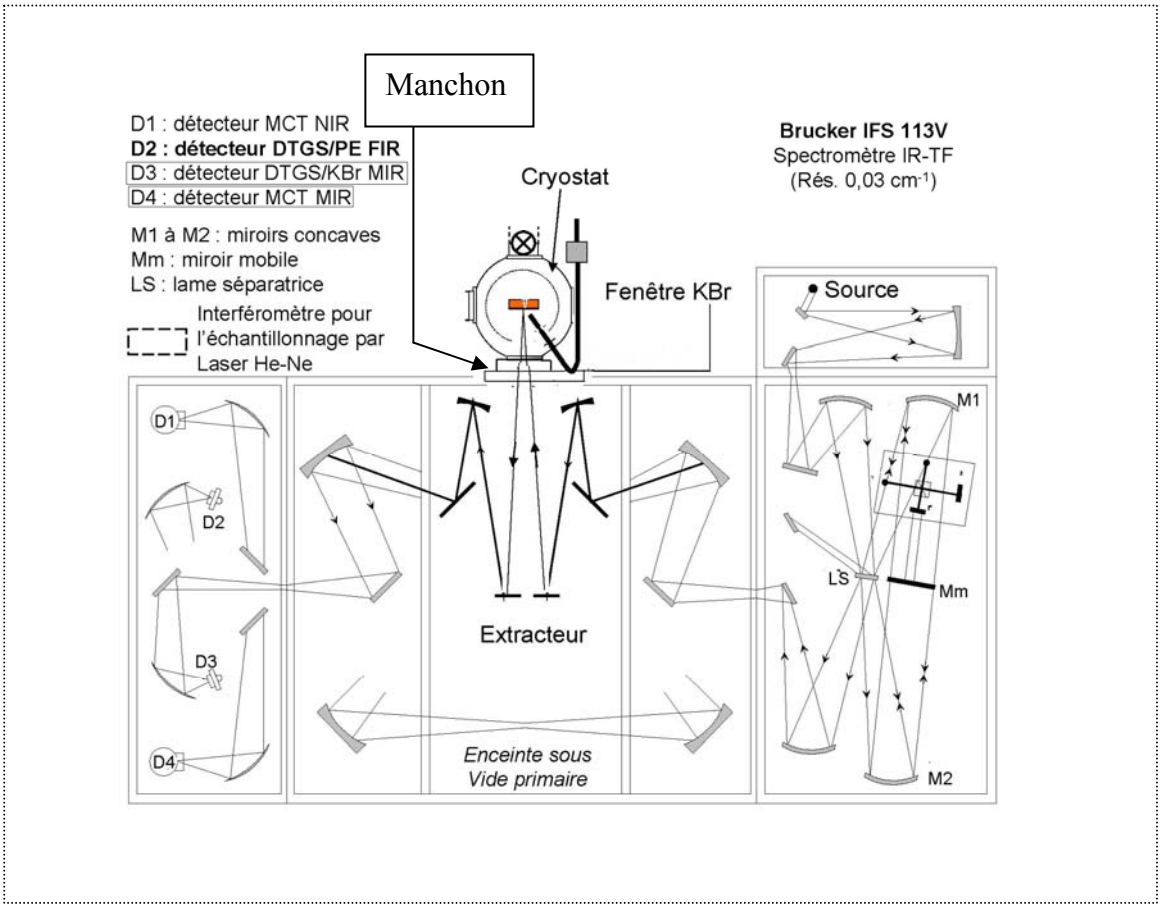

Figure 2.4 *Schéma du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier commercial (Bruker IFS 113V)*

En pratique, l'interférogramme est limité spatialement sur un intervalle donné. La répartition spectrale mesurée peut s'écrire : $B_{mesurée}(\sigma) = B(\sigma) \otimes f(\sigma)$ avec $B_{mesurée}(\sigma)$, la grandeur mesurée (émissivité etc.) et $f(\sigma)$, la fonction d'appareil, elle-même fonction du nombre d'onde. Cette dernière provient principalement de la limite de la différence de marche que l'on peut sonder. En effet, lors du déplacement du miroir, l'enregistrement est effectué entre deux valeurs finies de la position de celui-ci, ce qui revient à convoluer le spectre par une fonction sinus cardinal. On obtient un interférogramme constitué d'une bande de largeur

inversement proportionnelle à la valeur de l'intervalle de troncature. On peut atténuer les effets d'oscillations de cette fonction d'appareil (sinus cardinal) en multipliant l'interférogramme par une fonction qui tend vers zéro de façon plus progressive qu'une fonction de Heaviside. Pour augmenter le rapport signal sur bruit, on choisit une fonction exponentielle : on améliore le rapport signal sur bruit mais on perd les derniers points du signal, on perd en résolution. L'avantage est que l'on atténue la hauteur des oscillations dans les «ailes » des raies d'absorption, notamment dans le cas de raies fines : c'est l'opération d'apodisation ou fenêtrage par une fonction d'apodisation. Dans notre cas, la fonction d'apodisation utilisée est une fenêtre de Blackmann-Harris à 3 termes.

Le pas d'échantillonnage du spectre obtenu par des techniques de Transformée de Fourier Rapide (FFT) peut être ajusté à partir du facteur de zero-filling ZF qui permet d'augmenter de manière fictive la longueur de l'interférogramme en ajoutant des zéros pour les différences de marche comprises entre $\delta_{\max}$ et $ZF \times \delta_{\max}$. L'opération de zéro-filling est utile pour jouer sur le pas d'échantillonnage en nombre d'onde. En effet, en augmentant le nombre de points (en rajoutant des 0), on réduit le pas d'échantillonnage et on augmente donc la fréquence d'échantillonnage qui lui est inversement proportionnelle. Si le nombre de points n'est pas une puissance de 2, le logiciel rajoutera autant de 0 qu'il faut pour arriver à un nombre de points N de l'interférogramme qui est une puissance de 2, car c'est une condition nécessaire de la FFT. Cette manipulation ne change en rien la résolution car l'information sur le spectre reste contenue dans l'intervalle de différence de marche comprise entre 0 et $\delta_{\max}$.

Dans le même temps, l'étendue spatiale de la source lumineuse introduit un décalage de la fréquence d'une raie pointée par rapport à sa fréquence réelle. L'intensité du faisceau d'entrée (sous forme d'anneaux) s'exprime avec un sinus cardinal. Cependant, le faisceau d'entrée a une étendue limitée, dépendant de l'angle solide délimité par les dimensions du diaphragme d'entrée (le diamètre est ajustable selon la résolution désirée). Du fait de cette limitation spatiale, le sinus cardinal est tronqué ou « apodisé ». Ce phénomène, désigné comme « pondération optique », introduit pour le spectromètre BRUKER 113v un décalage en nombre d'onde systématique d'environ $\sigma = (0{,}04 \pm 0{,}01)$ cm^{-1} dans la région spectrale autour de 1600 cm^{-1}, à la résolution $r = 0{,}15$ cm^{-1} [1]. Nos fréquences mesurées doivent être systématiquement corrigées avec ce décalage (voir chapitre IV attribution et pointé des raies).

Pour nos expériences de conversion de spin nucléaire, deux résolutions ont principalement été utilisées. Le paramètre de « zéro-filling » est ajusté en conséquence. Si

l'on désire une plus haute résolution, on diminue la taille du diaphragme employé. Les paramètres ajustables sont donc finalement la différence de marche maximale, le diamètre du diaphragme d'entrée, etc.

Pour un spectre à moyenne résolution $r = 0{,}15\ cm^{-1}$, le facteur de zéro-filling est de 2, il est enregistré durant 40 scans de 12 secondes chacun. On utilise le diaphragme de diamètre 5 mm. Pour un spectre à haute résolution $r = 0{,}03\ cm^{-1}$, le facteur de zéro-filling est de 1, il est enregistré durant 80 scans de 60 secondes chacun. On utilise un diaphragme de diamètre inférieur à celui utilisé pour la résolution moyenne (voir tableau 2.2). On récapitule dans le tableau 2.2 les paramètres du spectromètre pour chaque résolution :

Tableau 2.2 *Tableau récapitulatif des paramètres du spectromètre pour chaque résolution d'étude.*

Résolution	Ouverture diaphragme	Facteur de zéro-filling
$0{,}15\ cm^{-1}$	$5{,}0\ mm$	2
$0{,}03\ cm^{-1}$	$2{,}5\ mm$	1

Comme nous l'avons vu précédemment, l'opération de zéro-filling ne change en rien la résolution. Théoriquement, le facteur de zéro-filling devrait être le même pour les deux résolutions utilisées. Cependant, pour la haute résolution, le logiciel impose une limitation du nombre de points et de la différence de marche afin d'éviter un calcul trop lourd. OPUS, le logiciel utilisé, nous impose d'appliquer un facteur de zéro-filling 1 pour la haute résolution.

III.2. Absorbance et spectre en intensité :

On note $I_0(\sigma)$, l'intensité mesurée par le spectromètre sans échantillon, avec σ, le nombre d'onde proportionnel à la fréquence du rayonnement. L'intensité $I_0(\sigma)$ dépend des coefficients de réflexion des miroirs à l'intérieur du spectromètre mais également de celui de la fenêtre d'entrée de l'enceinte du cryostat (fenêtre en KBr sur la figure 2.4) et du gaz résiduel absorbant la lumière sur le trajet du faisceau. On appellera le spectre résultant enregistré sans échantillon, le spectre de « référence ». Un exemple de spectre référence est présenté figure 2.5. On observe alors des raies d'absorption des différents « polluants » atmosphériques présents dans le gaz résiduel du caisson du spectromètre. La forme générale

traduit l'émissivité de la source Globar en fonction du nombre d'onde. Par habitude, l'axe des nombres d'onde est orienté dans le sens croissant de la droite vers la gauche.

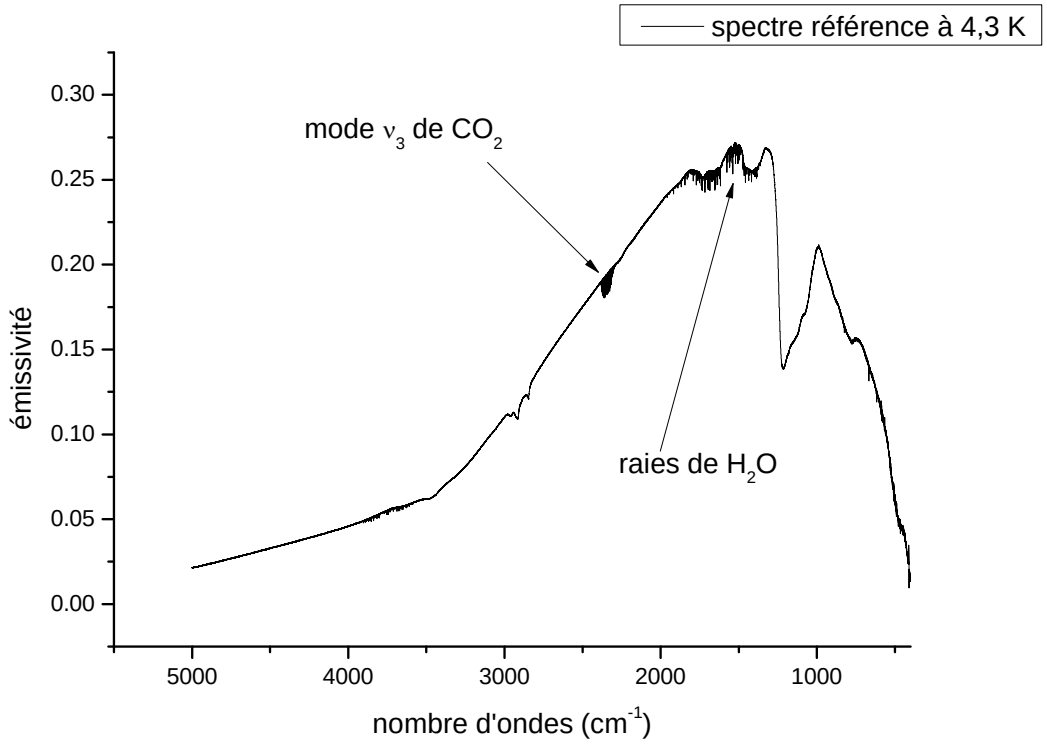

Figure 2.5 *Spectre de référence d'une expérience type. Il s'agit de l'émissivité qui est représentée en fonction du nombre d'ondes en* cm^{-1}*. On remarque la bande d'absorption ro-vibrationnelle du mode* ν_3 *de* CO_2 *vers* $2350\ cm^{-1}$ *ainsi que les raies de l'eau vers* $1600\ cm^{-1}$*.*

De la même manière, on note $I(\sigma)$ l'énergie du faisceau enregistrée en présence d'un échantillon condensé sur le miroir du cryostat. On définit l'absorbance par la relation :

$$\boxed{A(\sigma) = \log_{10}\left(\frac{I_0(\sigma)}{I(\sigma)}\right)}$$

L'absorbance permet de caractériser les raies spécifiques de l'échantillon tout en éliminant les signatures spectrales dues au gaz résiduel. Un exemple du spectre d'absorbance obtenu pour un échantillon de méthane dilué au 5000ième dans une matrice d'argon à basse température est donné figure 2.6. Lorsque la raie d'absorption est plus large que la fonction d'appareil, l'absorbance est proportionnelle à la densité de molécules. Il est possible ainsi de quantifier les populations relatives de molécules présentes sur différents états quantiques.

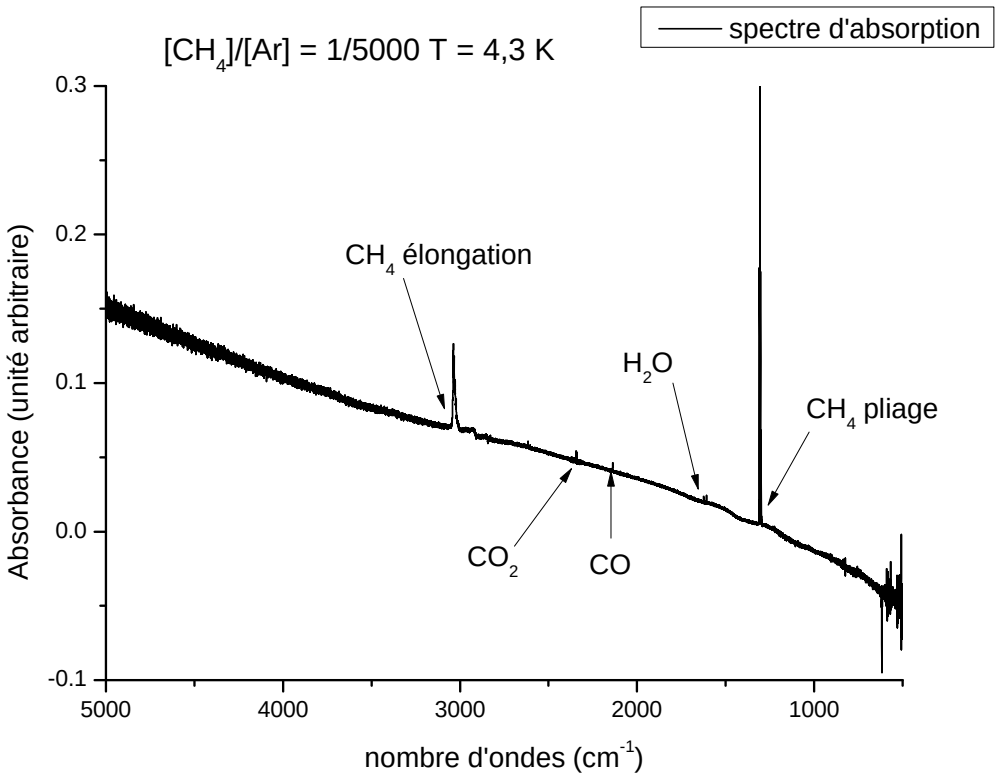

Figure 2.6 *Spectre d'absorbance du méthane en matrice d'argon, échantillon dilué au 5000ième. On distingue les deux modes du méthane (mode de pliage vers 1300 cm^{-1} et mode d'élongation vers 3000 cm^{-1}).*

Au cours de notre étude, nous suivons l'évolution temporelle de l'intensité intégrée $\boxed{I = \int A(\sigma) d\sigma}$ de raies associées à différentes configurations de spin du méthane et ainsi mesurons la dynamique de conversion de spin nucléaire entre ces différentes configurations. Nous présentons les spectres détaillées des deux modes du méthane, actifs en infrarouge dans le chapitre III et le chapitre IV.

III.3. <u>Contraintes expérimentales</u>

La première contrainte expérimentale est de s'assurer de la reproductibilité des spectres. Il est important de s'assurer que l'enceinte du spectromètre et la chambre principale sont correctement pompées et que les pressions résiduelles restent stables.

Lorsque l'on enregistre des spectres sur de longues durées, une évolution de la ligne de base du spectre est inévitable. En effet, dans la gamme des hautes fréquences, on observe généralement une remontée de cette ligne de base, qu'il faut corriger lors des traitements des

données en l'ajustant localement, raie par raie. Cette contribution provient de la lumière diffusée. Elle est proportionnelle à l'intensité du rayonnement du spectromètre, de la polarisabilité (des atomes de gaz rares et du méthane) et est inversement proportionnelle à la taille de ces molécules (qui sont les diffuseurs du rayonnement). Sur de longues durées (plusieurs jours), la condensation du gaz désorbé des parois (essentiellement H_2O et CO) sur l'échantillon, maintenu à très basse température, est inévitable.

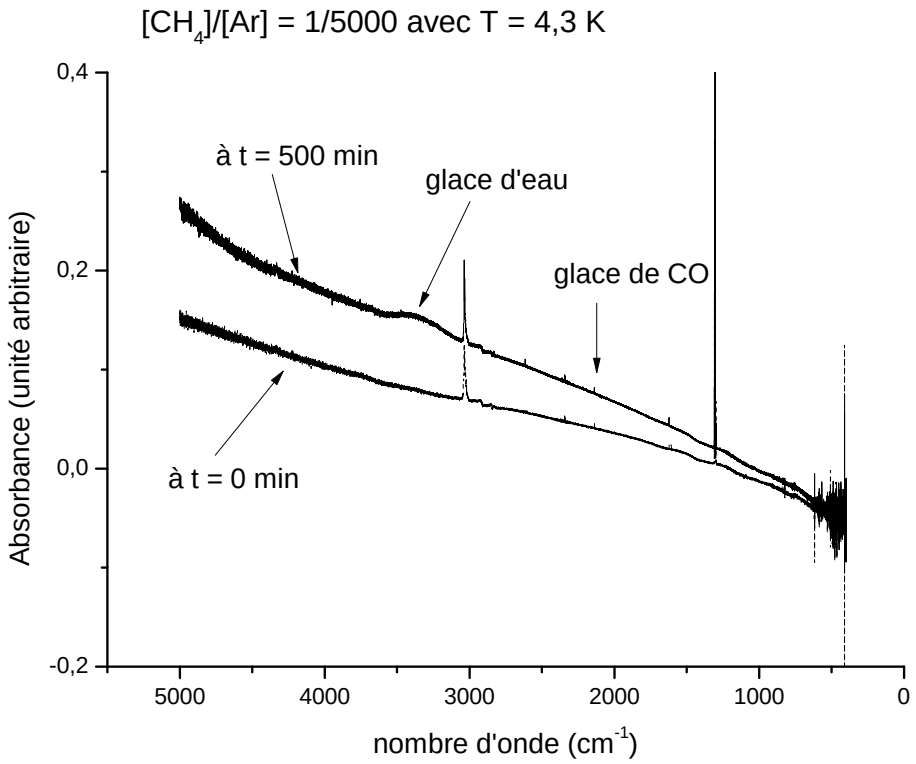

Figure 2.7 *Spectres en absorption d'un échantillon dilué du méthane dans l'argon. Le spectre du haut a été enregistré 500 minutes après le spectre du bas.*

Sur l'exemple présenté figure 2.7 on remarque, sur les deux spectres pris à 500 minutes d'intervalle, l'apparition de plusieurs bandes dont une très visible entre 3000 et 3500 cm^{-1}. Une structure apparaît également dans la région du mode de vibration de CO vers 2140 cm^{-1}. Il s'agit de glace d'eau qui s'est condensé sur l'échantillon. Ce dépôt provient de la désorption des parois de l'enceinte principale et est constitué des molécules fortement polaires que sont l'eau et le monoxyde de carbone. Aucune corrélation n'a été trouvée entre d'éventuelles accélérations du temps de conversion du méthane en matrice d'argon et la croissance du dépôt de glace au cours de l'expérience.

IV Application

IV.1 Contrôle des conditions de dépôt :

La spectroscopie infrarouge permet de contrôler la linéarité du dépôt au moment de la préparation de l'échantillon et de s'assurer que le mélange se dépose bien toujours uniformément en couches poly-cristallines. Dans ce but, on enregistre des spectres rapides à basse résolution, typiquement de 2 scans (24 secondes) tous les 10 Torr de mélange gazeux déposés (correspondant à environ 0,66 mmol en considérant le volume du ballon donné précédemment et un mélange à la température ambiante de 293 K) en choisissant l'une des deux bandes d'absorption vibrationnelle ν_3 ou ν_4. Un dépôt de 10 Torr correspond à une épaisseur d'échantillon e pour la matrice d'Argon de l'ordre de $e \sim 17\ \mu m$ et pour la matrice de Krypton, $e \sim 21\ \mu m$ [3]. On peut vérifier que l'intensité de la bande augmente bien de manière linéaire au cours du dépôt. La figure 2.8 donne un exemple dans le cas de la préparation d'un échantillon de CH_4 dans l'Argon.

IV.2. Mise hors équilibre des populations de spin.

a) Principe de mise hors équilibre des populations d'isomères de spin

Le mélange de méthane et de gaz rare est préparé à température ambiante (293 K). Les isomères de spin sont alors présents dans des proportions correspondant à l'équilibre thermodynamique (voir chapitre III). Après condensation du mélange gazeux sur un doigt froid maintenu à une température de 20-30 K et du fait que la conversion de spin nucléaire est très rapide à 20-30 K, on obtient un nouvel équilibre thermodynamique pour les molécules piégées dans l'échantillon solide. L'état d'équilibre est vérifié par spectroscopie infrarouge (IR). Aucune évolution du spectre n'est observée. Ensuite, on effectue une *trempe thermique,* qui consiste à abaisser brutalement la température. La figure 2.9 montre la dynamique du refroidissement dans le cas où la température est abaissée de 20 K à 4,2 K. La température passe de 20 K à 10 K en 1 min. La température de 5 K est obtenue après 6 min. Nous estimons que la température est stabilisée au bout de 10 min. Les populations rotationnelles s'équilibrent instantanément à cette nouvelle température dans chaque configuration de spin, tandis que les populations de spin gardent quasiment leur rapport initial. On a ainsi créé un

« *déséquilibre de spin* », caractérisé par une *température* T_{spin}, qui correspond à la dernière température avant la trempe thermique (température de dépôt ou bien de recuit le cas échéant).

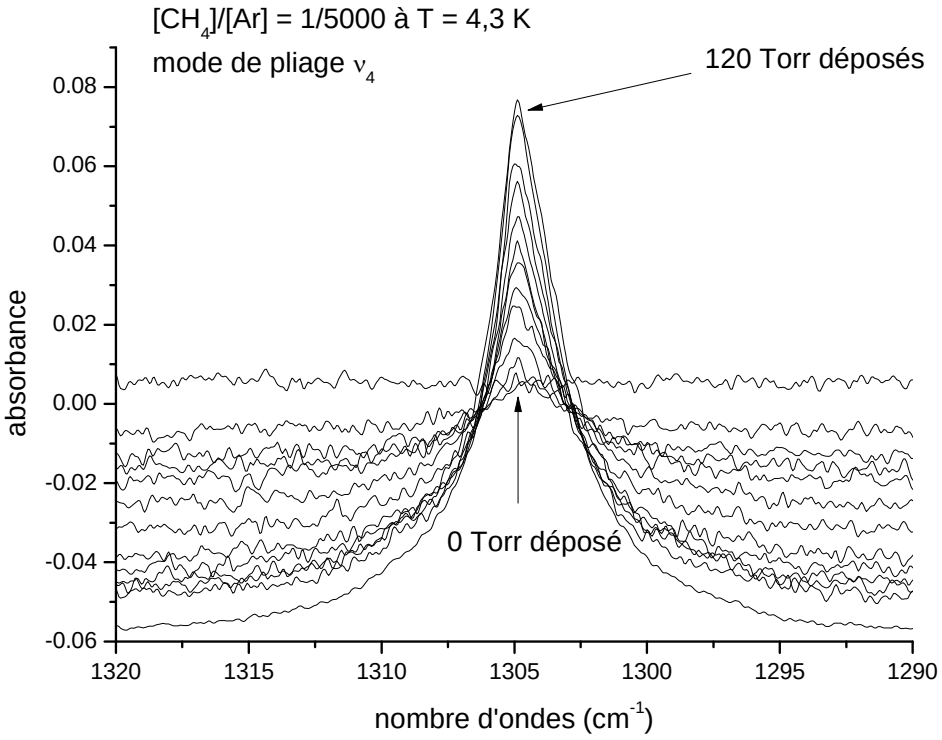

Figure 2.8 *Spectres enregistrés dans la bande de vibration du mode de pliage* ν_4 *durant le dépôt de 120 Torr à une vitesse de dépôt de 3 Torr/minute sur un substrat maintenu à 20 K, échantillon de* $[CH_4]/[Ar] = 1/5000$. *Les spectres sont enregistrés avec une résolution de* $0{,}15\ cm^{-1}$ *toutes les 24 secondes (2 scans). Les spectres sont décalés au fur et à mesure du dépôt du fait de l'évolution de la ligne de base avec le temps.*

b) <u>Principe des cinétiques</u>

Le principe de notre étude consiste à observer le retour à l'équilibre des populations de configuration de spin, après la trempe thermique. Chacune des raies du spectre de rotation-vibration correspond à une espèce de spin donnée. On mesure l'évolution au cours du temps de l'intensité intégrée de chacune des raies de la bande d'absorption étudiée. On enregistre à intervalles réguliers des spectres d'absorption sur une longue durée (typiquement 2 à 3 jours). On étudie l'intensité intégrée de chacune des raies de rotation-vibration en fonction du temps

(*cinétique*). Comme la conversion de spin est un transfert de population, certaines décroissent dans le temps tandis que d'autres croissent simultanément. Un plateau est observé lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint: les populations de spins sont alors rééquilibrées.

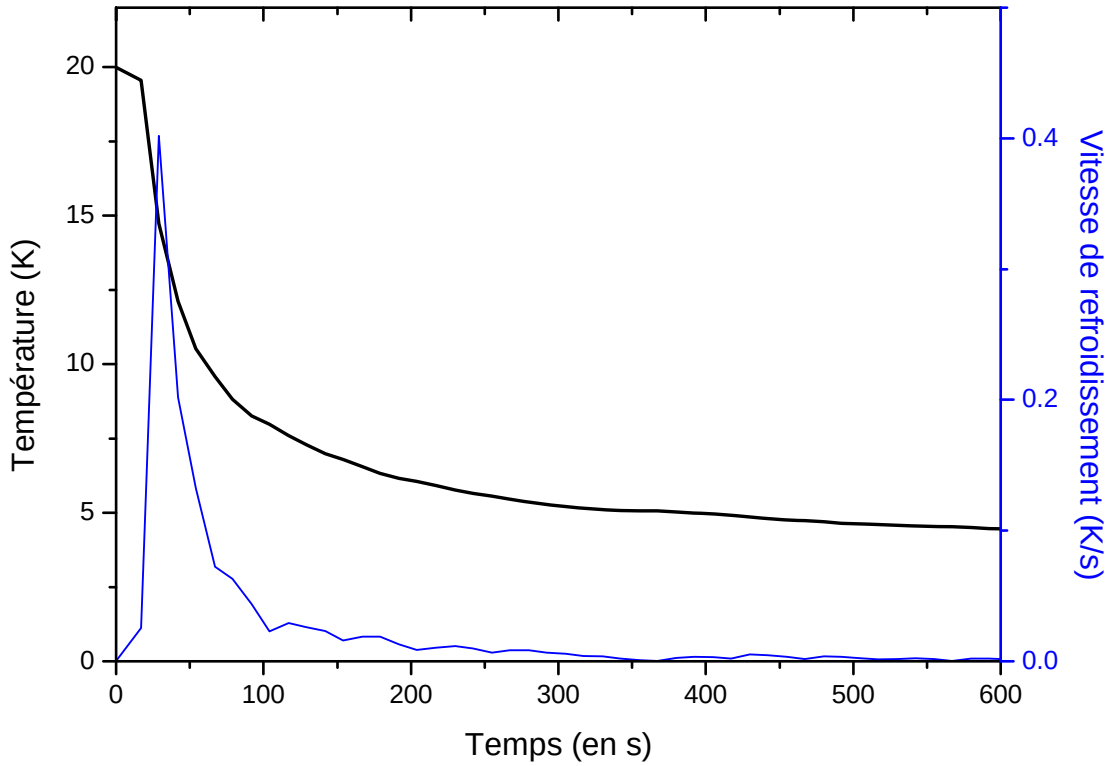

Figure 2.9 *Evolution de la température (trait gras) et de la vitesse de refroidissement (trait fin) de l'échantillon lors d'une trempe thermique de 20 K vers une température finale de 4,2 K.*

La figure 2.10 présente deux spectres dans le cas du méthane en matrice d'argon dilué au 5000ème. Le spectre présentant un seul pic large a été enregistré juste après le dépôt du mélange gazeux à 20 K. A cette température, les raies sont élargies, formant une raie unique. Le second spectre (en pointillés, voir figure) est celui enregistré après une trempe à 4,3 K. Les populations des différents isomères de spin sont déséquilibrées. C'est le spectre initial à partir duquel on va pouvoir étudier la cinétique des raies.

IV.3 Conditions expérimentales et paramètres caractéristiques

a) Conditions d'acquisition :

Les conditions d'acquisition des spectres varient en fonction de la température de l'échantillon. Typiquement, pour un échantillon à 4,2 K, on enregistre des spectres de 40 scans (8 minutes) tous les quarts d'heure. Plus la température augmente, plus le temps d'acquisition et la durée entre deux spectres enregistrés diminuent. Le tableau 2.3 donne les conditions d'acquisition pour les températures étudiées pour un échantillon dilué.

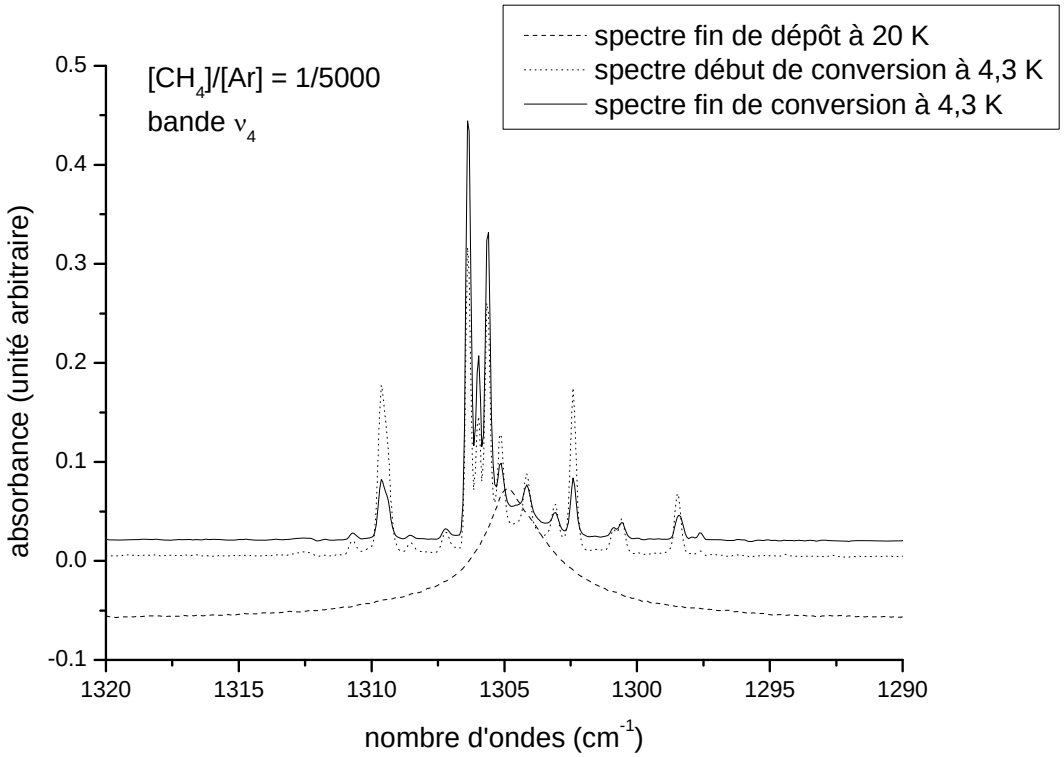

Figure 2.10 *Spectre en tirets : spectre obtenu en fin de dépôt à 20 K. Spectre en pointillés : spectre obtenu en début de conversion à 4,3 K après trempe thermique et mise hors équilibre des populations des isomères de spin. Spectre trait plein : retour à l'équilibre des populations des isomères de spin à 4,3 K. Echantillon de méthane dans l'argon dilué au 5000ème, résolution moyenne* $r = 0{,}15\ cm^{-1}$

Tableau 2.3 *Paramètres d'acquisition pour une expérience de conversion de spin nucléaire du méthane en matrice d'argon, diluée au 5000ème, à différentes températures, avec une résolution de* $r = 0{,}15\ cm^{-1}$*, et un nombre de points pour l'interférogramme de 8549 avec le trou de diamètre 5 mm (trou numéro 2).*

Température (K)	Nombre de scans	Durée de l'enregistrement (s)	Intervalle de temps entre spectres (s)	Nombre de spectres
4,3	40	480	900	200
4,5	40	480	900	220
5	40	480	700	300
5,5	30	360	500	300
6	25	300	350	250
6,5	25	300	350	200
7	20	240	300	150

Pour que le rapport signal sur bruit soit le plus grand possible, il faut que la densité optique de l'échantillon soit assez grande. Afin d'éviter la formation d'un échantillon trop épais, c'est-à-dire correspondant à des spectres trop proches de la saturation en intensité, on vérifie que l'absorbance mesurée est strictement inférieure à 1. Si les spectres sont trop intenses au début de l'expérience, on ne pourra pas bien suivre l'évolution de l'intensité des raies qui croissent, car elles seraient beaucoup trop saturées. Les conditions de dépôt diffèrent d'une concentration à l'autre et d'une matrice à l'autre.

b) Conditions de dépôt

Pour l'Argon, on dépose 120 Torr très rapidement (en général 3 Torr/min ou 0,20 mmol/min) pour un échantillon très dilué ($[CH_4]/[Ar] = 1/5000$). Pour garder la même densité optique avec un échantillon encore plus dilué ($[CH_4]/[Ar] = 1/10000$), on déposera à la même vitesse 2 fois plus de mélange gazeux, à savoir 240 Torr. A l'inverse, pour un échantillon très concentré par exemple, $[CH_4]/[Ar] = 1/50$, on déposera plus lentement (1 Torr/min) et beaucoup moins en quantité (15 Torr). Cette méthode permet de nous préserver de la formation d'agrégats (dimères de la molécule que l'on veut étudier) ou tout simplement de méthane solide se déposant sur l'échantillon poly-cristallin. La présence de dimères et

d'agrégats peut fausser la véritable concentration en méthane monomère. Dans ces conditions, les expériences sont reproductibles pour la plupart.

Concernant le Krypton, les conditions optimales permettant l'obtention d'échantillons homogènes, sans apparition de craquelures après changement de température sont les suivantes:

- vitesse de dépôt entre 2 Torr/min et 1 Torr/min (on privilégiera la plus faible pour la quantité déposée la plus importante)
- température de dépôt comprise entre 30 et 35 K
- quantité de mélange déposée entre 30 Torr et 40 Torr.

Ces conditions sont assez différentes de celles de l'argon. Il semblerait que cela soit dû à la différence de miscibilité du méthane dans les deux matrices, dû à la différence des paramètres de maille entre l'argon et le krypton.

c) Caractéristiques des matrices étudiées (Ar, Kr)

Le Krypton et l'Argon sont deux gaz rares que nous utilisons en matrice, donc sous leur forme solide. Les interactions de Van der Waals sont responsables de la cohésion des atomes au sein du gaz rare sous forme solide (cristal), à basse température. Les interactions entre atomes d'une même maille cristalline de gaz rare sont modélisées par le potentiel de Lennard-Jones $\propto \frac{1}{r^6}$, avec r, la distance interatomique. Les gaz rares cristallisent dans une structure en général, cubique à faces centrées. Les molécules de méthane vont préférentiellement se loger dans les sites simples de substitution de par leurs dimensions. Nous présentons ici quelques caractéristiques à retenir pour ces deux matrices.

Tableau 2.4 *Caractéristiques principales pour l'Argon et le Krypton. [3, 4]*

	double coté maille élémentaire a_0	Dimension site substitution	Fréquence Debye ω_D à T= 0 K	Température de dépôt	Polarisabilité
Ar	5,31 Å	3,75 Å	60 cm^{-1}	20 K	1,63 $Å^3$
Kr	5,68 Å	4,01 Å	48 cm^{-1}	30 - 40 K	2,46 $Å^3$

VI.4. Discussion sur le protocole de dépôt :

Selon une proposition donnée dans la thèse de Luce Abouaf-Marguin [4], la qualité de la matrice d'argon serait reliée à la vitesse de dépôt de l'échantillon. Cependant, d'autres travaux expérimentaux, confortés par des simulations (Cruz & Lopez) [5], montrent à l'inverse que pour un système à l'équilibre thermodynamique, l'échantillon cristallin se forme en couches identiques indépendamment de la vitesse de dépôt. Il n'y aurait donc pas de corrélation entre la vitesse de dépôt et la qualité de l'échantillon. On peut noter néanmoins que leurs échantillons de matrice d'argon se cristallise sous la structure HCP (hexagonale compacte), alors qu'en général on pensait qu'il s'agissait d'une structure CFC (cubique à faces centrées). Il n'y a donc pas de consensus sur la structure cristalline des gaz rares solides. Cependant, de récentes simulations de Haas et Schweke [6] ont montré que le facteur entropique doit être pris en compte et l'existence de minima locaux d'énergie peuvent expliquer la formation de plusieurs sites de piégeage possibles, qui contribuent ainsi à un certain désordre du système.

Références du Chapitre II

[1] C. Pardanaud, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (2007)
[2] R. Poilblanc and F. Crasnier, Spectroscopies infrarouge et Raman, EDP SCIENCES, 2006.
[3] H. Chabbi, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (2000)
[4] L. Abouaf-Marguin, Thèse d'état, Université Paris 6 (1973)
[5] Cruz A. and L. G. E., Journal of Chemical Physics 104 (1996) 4294.
[6] Y. Haas and D. Schweke, J. Indian. Inst. Sci. 85 (2005) 319.

Chapitre III

Eléments de théorie sur la spectroscopie du méthane isolé et en matrice de gaz rare

La molécule de méthane est tétraédrique régulière. Les opérations de symétrie appartiennent au groupe ponctuel de symétrie T_d. La molécule de méthane forme un rotateur sphérique et ne possède pas de moment dipolaire permanent. Par conséquent, on ne s'attend pas à observer un spectre rotationnel pur, mais un spectre de ro-vibration. Néanmoins, la rotation autour des axes C_3 (axes contenant la liaison C-H) entraine une distorsion centrifuge qui induit un moment dipolaire et un spectre rotationnel de faible intensité.

Les propriétés de symétrie des fonctions d'onde de spin et de ro-vibration doivent être combinées de manière à ce que la fonction d'onde totale soit antisymétrique pour un nombre impair de permutations des particules identiques (ici les atomes d'H). Ceci conduit à des règles de sélection sur les transitions permises, pour chacune des configurations de spin.

Nous verrons dans ce chapitre qu'il est nécessaire de prendre en compte certains termes de perturbation dans l'expression de l'Hamiltonien de la molécule, pour décrire correctement les transitions observées. Parce que la molécule ne peut pas être considérée comme isolée dans notre étude en matrice, il faut tenir compte de termes de perturbations spécifiques, qui induisent des couplages entre niveaux rotationnels et lèvent les dégénérescences des niveaux sous-magnétiques. Pour les deux structures cristallines dans lesquelles le méthane peut se retrouver piégé dans notre étude (HCP et CFC) en gaz rare, des spectres de rotation-vibration, distincts de ceux en phase gaz, sont donc observés. Il est donc nécessaire d'étudier ces derniers, avant d'analyser nos données et de préciser les étiquetages utilisés pour les états propres du système dans les niveaux vibrationnels de base et excités.

Dans un premier paragraphe, nous présenterons la spectroscopie du méthane en phase gazeuse. La molécule isolée est également considérée afin d'en déduire son spectre de ro-vibration, et de rotation. Les règles de sélection nécessaires pour obtenir le spectre de ro-vibration pour chacune des espèces de spin sont explicitées.

Dans un second paragraphe, nous analysons la spectroscopie du méthane en matrice. Une méthode de calcul du potentiel induit par le champ cristallin, selon la structure de ce dernier, est présentée. Enfin nous expliquons ce qu'induisent ces potentiels cristallins sur le spectre de rotation-vibration du méthane et nous explicitons les règles de sélection pour les transitions théoriques permises dans les deux sites simples de substitution : HCP et CFC. Cette étude spectroscopique vient en amont du travail d'analyse de données, afin d'aider à l'attribution des raies observées du méthane en matrice de gaz rare par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

I. Spectroscopie du méthane en phase gaz

Pour simplifier l'expression de l'Hamiltonien de vibration-rotation, rendant compte de toutes les interactions entre atomes de la molécule de méthane, on fait l'approximation de Born-Oppenheimer. On considère que le mouvement des noyaux et des électrons peuvent se traiter séparément. Cette approximation est basée sur l'hypothèse selon laquelle, on peut considérer les noyaux comme fixes durant le déplacement des électrons (approximation de Born-Oppenheimer) puisque les électrons sont plus légers que les noyaux mais sont soumis à des forces d'intensité comparable. Ils créent un champ moyen dans lequel se déplacent les noyaux. L'Hamiltonien décrivant le mouvement des noyaux s'écrit comme la somme d'un terme d'énergie cinétique et d'un terme d'énergie potentielle. On ne considère par la suite que l'état électronique fondamental.

I.1. Représentations irréductibles du groupe T_d et table de caractères

Le groupe ponctuel de recouvrement de la molécule est le groupe T_d. Les opérations de symétries qui laissent inchangée la configuration de la molécule, mais permutent les positions des protons dans le repère de la molécule, sont de 4 types :

- rotations propres de $2\pi/3$ ou $4\pi/3$ autour d'un axe : il existe 4 axes d'ordre 3 C_3 qui correspondent aux diagonales du cube représenté figure 3.1

- rotations propres de π autour d'un axe : ces 3 axes C_2 correspondent aux axes du repère cartésien x, y et z indiqué sur la figure 3.1
- rotations impropres $2\pi/4$ ou $6\pi/4$ autour d'un axe : ces 3 axes S_4 sont orientés dans les directions des axes x, y et z sur la figure 3.1
- plans de symétrie : 6 plans σ_d perpendiculaires aux faces du cube et les coupant en diagonale.

On peut faire une correspondance entre les opérations de symétrie du groupe ponctuel T_d et les opérations du groupe de permutation inversion G_{24}.

$$\mathbf{E} \leftrightarrow \mathbf{E},\ \mathbf{C_3} \leftrightarrow (123), \mathbf{C}_2 \leftrightarrow (14)(23),\ \mathbf{S}_4 \leftrightarrow (1243)^*,\ \sigma_d \leftrightarrow (13)^*$$

Selon la notation usuelle, les chiffres entre parenthèses désignent une permutation circulaire entre les atomes H numérotés comme sur la figure 3.1. L'astérisque indique une inversion de l'ensemble des coordonnées.

La théorie des groupes montre que les vecteurs propres ro-vibroniques, décrivant l'état quantique de la molécule, forment une représentation réductible du groupe T_d. On peut construire des matrices à partir de ces vecteurs qui sont des représentations des opérations de symétrie. Les relations obtenues en multipliant les opérations de symétrie entre elles, peuvent se retrouver en multipliant les matrices associées. On peut montrer qu'en effectuant les changements de base appropriés, on peut réduire la représentation en une somme de représentations dites irréductibles. La nouvelle base ainsi créée, appelée parfois « base symétrisée » a l'intérêt de pouvoir diagonaliser par bloc l'Hamiltonien associé à la molécule. Les projections du moment dipolaire, du moment angulaire de la molécule dans le repère associé à la molécule ou dans le repère du laboratoire, forment également une base de représentation du groupe T_d. La symétrisation selon les représentations irréductibles est donc largement utilisée pour obtenir les moments de transition, pour déduire les règles de sélection des transitions autorisées ou pour définir les états quantiques de spin nucléaire à partir des états rovibrationnels.

La technique de calcul utilise la table de caractères 3.1, qui donne pour chaque représentation irréductible la trace des matrices unitaires associées à chacun des éléments du groupe considéré (opération de symétrie spatiale ou opération de permutation dans le cas de l'isomorphisme $G_{24} = T_d$). Dans le cas du groupe T_d, il existe 5 représentations irréductibles nommées A_1, A_2, E, F_1 et F_2 qui sont souvent appelées « symétries », par abus de langage.

Tableau 3.1 *Table des caractères du groupe ponctuel* T_d [1].

T_d	E	(123)	$(14)(23)$	$(1423)^*$	$(23)^*$
	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F_1	3	0	-1	1	-1
F_2	3	0	-1	-1	1

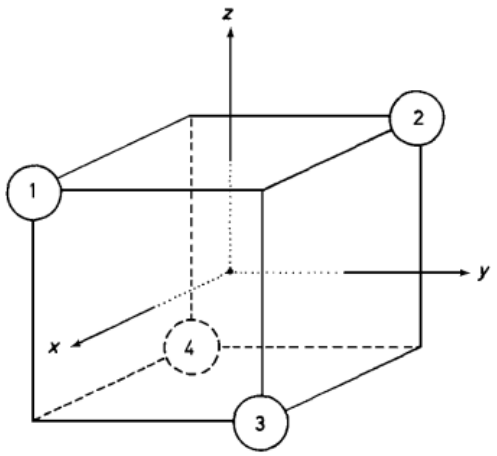

Figure 3.1 *Numérotation des atomes d'hydrogène et orientation de la molécule de méthane dans le repère lié à la molécule. Figure extraite de* [2]

I.2. <u>Modes normaux de vibration du méthane</u>

La molécule de méthane est une molécule constituée d'un atome de carbone et de quatre protons, avec une distance à l'équilibre de la liaison $\mathrm{r(C\text{-}H)} = 1{,}086 \pm 0{,}001\ \mathring{A}$. Elle possède donc cinq atomes et a $d = 3N - 6 = 9$ degrés de liberté [1]. Ces degrés de liberté se répartissent en 4 modes normaux, dont deux sont dégénérés :

- Le mode d'élongation symétrique des liaisons C-H, $\nu_1 = 2916{,}50\ \mathrm{cm}^{-1}$, actif en Raman, non dégénéré et de symétrie A_1.
- Le mode d'élongation asymétrique des liaisons C-H, $\nu_3 = 3019{,}49\ \mathrm{cm}^{-1}$, actif en Infrarouge, triplement dégénéré et de symétrie F_2.
- Le mode de pliage asymétrique des angles H-C-H, $\nu_2 = 1533{,}33\ \mathrm{cm}^{-1}$, actif en Raman, doublement dégénéré et de symétrie E
- Le mode de pliage symétrique des angles H-C-H, $\nu_4 = 1310{,}76\ \mathrm{cm}^{-1}$, actif en Infrarouge, triplement dégénéré et de symétrie F_2.

Les configurations correspondantes sont données dans la figure 3.2.

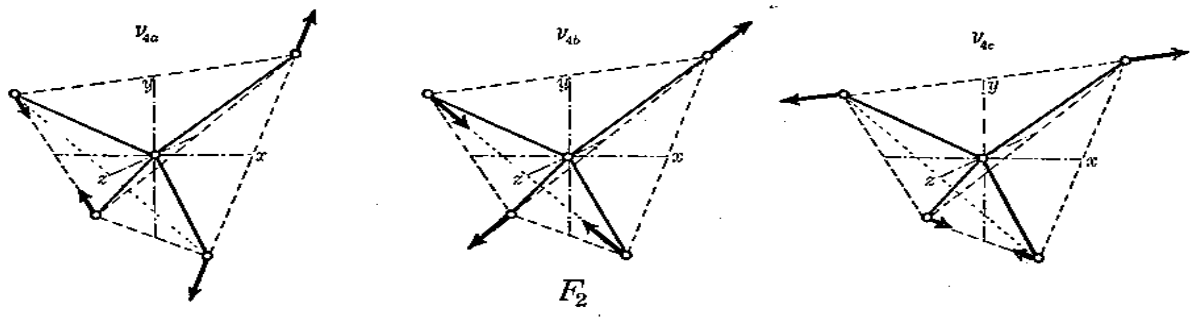

Figure 3.2. *Les différentes configurations pour le mode de pliage triplement dégénéré. Les trois configurations sont de symétrie F_2 [3]. Les pliages s'effectuent selon l'un des trois axes du repère, lié à la configuration d'équilibre de la molécule.*

On peut remarquer que $\nu_1 \approx \nu_3 \approx 2\nu_2 \approx 2\nu_4$ [4]. Les états vibrationnels du méthane sont, par conséquent, regroupés par paquets appelés polyades. Les interactions entre états vibrationnels au sein d'une polyade sont généralement à prendre en compte.

D'après la table des caractères du groupe ponctuel, une fonction d'onde totale pour le méthane, de symétrie A_1, a une parité négative, alors qu'une fonction d'onde de symétrie A_2 a une parité positive [2]. La symétrie des modes normaux du méthane se note : $\Gamma\left(\nu_1,\nu_2,\nu_3,\nu_4\right) = \left[A_1^{\nu_1}\right]\times\left[E^{\nu_2}\right]\times\left[F_2^{\nu_3}\right]\times\left[F_2^{\nu_4}\right]$ où (v_i = 1 à 4 sont les nombres quantiques vibrationnels). Le type de symétrie pour les niveaux vibrationnels excités sont répertoriés dans le tableau 3.2 pour les modes dégénérés.

***Tableau 3.2**. : Symétrie des modes de vibration doublement dégénéré et triplement dégénérés [5]*

v	$\left[E^v\right]$	$\left[F_2^v\right]$
1	E	F_2
2	$A_1 + E$	$A_1 + E + F_2$
3	$A_1 + A_2 + E$	$A_1 + F_1 + 2F_2$

I.3. Niveau vibrationnel fondamental

I.3.1 Vibration

Le niveau fondamental électronique et de vibration est de symétrie A_1. On note, comme dans le cas d'une toupie symétrique, la fonction d'onde vibrationnelle, dans l'approximation de l'oscillateur harmonique :

$$\Psi_0^0 = N \exp\left(-\sum_{k=1}^{3N-6} \gamma_k \, {Q_k}^2 \big/ 2 \right)$$

N est une constante de normalisation, les Q_k sont les coordonnées normales et $\gamma_k = \dfrac{4\pi^2 \nu_k}{h}$ avec h, la constante de Planck. Cette fonction d'onde est invariante par toute opération de symétrie.

I.3.2 Rotation

L'Hamiltonien de la molécule de méthane dans son état électronique et vibrationnel fondamental peut s'écrire $H = H_I + H_{II} + H_{III}$. La première composante est l'énergie rotationnelle associée à la molécule, la seconde composante représente l'interaction spin-rotation et la troisième composante explicite l'interaction dipôle-dipôle entre les protons [6],[7]. On peut dissocier les mouvements de vibration et la rotation de la molécule afin de les étudier séparément. L'Hamiltonien de rotation s'écrit $H_{rot}^0 = \dfrac{{J_x}^2}{2I_{xx}} + \dfrac{{J_y}^2}{2I_{yy}} + \dfrac{{J_z}^2}{2I_{zz}}$, avec égalité

entre les trois moments d'inertie *I*, reliés aux trois axes principaux d'inertie, pour un rotateur sphérique [1].

$$I_{xx}{}^{0} = I_{yy}{}^{0} = I_{zz}{}^{0} = I_a = I = \frac{\hbar^2}{2B}$$

L'axe a est celui pris le long d'une liaison C-H et *I*, le moment d'inertie. Les fonctions d'onde rotationnelles sont de la forme :

$$\left|kJm\right\rangle = \left[\frac{(2J+1)}{8\pi^2}\right]^{\frac{1}{2}} D_{km}^{(J)}\left(\{\chi\theta\phi\}\right)$$

Où $D_{km}^{(J)}\left(\{\chi\theta\phi\}\right)$ représente la fonction de rotation de Wigner exprimée en fonction des angles d'Euler $\{\chi\theta\phi\}$ (convention z-y-z, interprétation active). Pour un nombre quantique rotationnel J, on a $(2J+1)$ états dans le repère moléculaire ($k = J, J-1, ..., -J+1, -J$) et $(2J+1)$ états dans le repère du laboratoire (M, avec $M = J, J-1, ..., -J+1, -J$). De fait, la dégénérescence (ou poids statistique) des niveaux rotationnels du méthane de l'état fondamental non dégénéré est $g_J = (2J+1)^2$ pour un rotateur sphérique pur. La symétrie des fonctions d'ondes rotationnelles est donnée dans le tableau 3.3 pour les premiers niveaux rotationnels.

Tableau 3.3. : *Symétries des niveaux d'énergie rotationnelle du méthane pour les valeurs de J intéressantes pour notre étude. Tableau extrait de la référence [5]*

J	Symétrie du niveau rotationnel
0	A_1
1	F_1
2	$F_2 + E$
3	$F_1 + F_2 + A_2$

On a pour un rotateur sphérique rigide, le seul élément de matrice non nul (diagonal) suivant [5]:

$$\left\langle kJm\left|H_{rot}^{0}\right|kJm\right\rangle = BJ(J+1)$$

L'énergie rotationnelle ne dépend donc que du nombre quantique de rotation J comme dans le cas d'une molécule linéaire et vaut $E_{rot}^{0}(J) = BJ\left(J+1\right)$. Nous limiterons notre description de la rotation à cet ordre, les effets de distorsion centrifuge étant extrêmement fins et observables seulement en phase gazeuse par spectroscopie haute résolution.

I.4. Structure rotationnelle dans les niveaux vibrationnels dégénérés : $v_3 = 1, v_4 = 1$

En matrice de gaz rare, les effets de distorsion dans le niveau vibrationnel de base ou le niveau vibrationnel excité sont négligeables. Cependant, pour rendre compte complètement de la spectroscopie, il faut prendre en compte les forces de Coriolis qui apparaissent pour les modes de vibration dégénérés. L'Hamiltonien peut s'écrire :

$$H = H_{vib} + H_{rot} + H_{Cor}$$

Le terme d'interaction provient du couplage entre le moment angulaire vibrationnel et le moment angulaire total de la molécule $\vec{J} = \vec{R} + \vec{\ell}$. Pour zéro ou un quantum de vibration dans un état triplement dégénéré, la perturbation peut s'écrire en première approximation : $H_{cor} = -2B\zeta_s \vec{\ell}.\vec{J}$ (s = 3 ou 4), avec $\ell_x = Q_y P_z - Q_z P_y$, $\ell_y = Q_z P_x - Q_x P_z$, $\ell_z = Q_x P_y - Q_y P_x$, les coordonnées du moment angulaire vibrationnel, qui dépendent des coordonnées normales de vibrations et de leurs conjugués [8]. ζ_s est lié à l'amplitude du moment angulaire vibrationnel. Par exemple, pour un quantum de vibration dans un mode dégénéré, on a $\ell = 1$ et donc R = J - 1, R = J ou R = J + 1. Les termes diagonaux de l'Hamiltonien rotationnel sont donnés par le facteur $B\zeta\left[R\left(R+1\right) - J\left(J+1\right) - l\left(l+1\right)\right]$. On appelle les niveaux de Coriolis (ou ζ -**l**evels en anglais) les trois sous niveaux suivants avec les énergies (répertoriées par Herzberg [9] et introduites par Teller):

$$F_{\nu}^{(+)}\left(J\right) = B_{v_s} J\left(J+1\right) + 2B_{v_s}\zeta_s\left(J+1\right) \quad \text{(R = J + 1)}$$

$$F_{\nu}^{(0)}\left(J\right) = B_{v_s} J\left(J+1\right) \quad \text{(R = J)}$$

$$F_{\nu}^{(-)}\left(J\right) = B_{v_s} J\left(J+1\right) - 2B_{v_s}\zeta_s J \quad \text{(R = J - 1)}$$

Avec J, le nombre quantique rotationnel, ζ_s, un paramètre dépendant des masses des atomes et dépendant du mode de vibration, enfin B_{v_s}, la constante rotationnelle du niveau vibrationnel étudié. Pour les deux modes actifs en infrarouge, de symétrie F_2 et triplement dégénérés [10], on a les relations suivantes [10] :

$$\zeta_3 = \frac{\left\{xQ_{3y}, Q_{3z}\right\}}{m} \; ; \; \zeta_4 = \frac{\left\{xQ_{4y}, Q_{4z}\right\}}{m}$$

Ces relations peuvent être simplifiées et l'on retrouve la relation de Teller $\zeta_3 + \zeta_4 = \frac{1}{2}$, avec :

$$\zeta_3 = \frac{4m}{3m_0 + 4m} \; ; \; \zeta_4 = \frac{3m_0 - 4m}{2\left(3m_0 + 4m\right)}$$

où m_0 représente la masse du Carbone et m, celle de l'hydrogène.

On a avec les valeurs théoriques des masses des constituants du méthane, $\zeta_3 = 0{,}10$ et $\zeta_4 = 0{,}40$ ([10]), de manière expérimental ou $\zeta_3 = 0{,}05$ et $\zeta_4 = 0{,}45$ (par des calculs théoriques [9], [6], [10]). Les fonctions d'ondes [2] sont alors des combinaisons des fonctions produit $\left|kJm\right\rangle\left|\ell k_\ell\right\rangle$ avec $\vec{\ell}^2\left|\ell k_\ell\right\rangle = \ell(\ell+1)\left|\ell k_\ell\right\rangle$ et $\ell_z\left|\ell k_\ell\right\rangle = k_\ell\left|\ell k_\ell\right\rangle$. Notons que les couplages de Coriolis induisent aussi des couplages inter-modes et sont responsables d'un déplacement global de la fréquence de vibration associée au mode normal considéré [6, 11].

I.5. Fonctions d'onde de spin pour les différents isomères du méthane

Les fonctions d'onde de spin dépendent de l'espèce de spin considérée. Pour chacune des configurations de spin, on considère la projection du moment de spin sur l'axe Z du repère du laboratoire [2] [5]. On note le spin nucléaire total de la molécule I et la fonction d'onde de spin moléculaire, en prenant en compte les protons uniquement, $\left|I, M_I\right\rangle = \left(\left|I_1, M_1\right\rangle; \left|I_2, M_2\right\rangle; \left|I_3, M_3\right\rangle; \left|I_4, M_4\right\rangle\right)$, avec les I_i, le spin nucléaire du proton considéré ; M_i, la projection du spin nucléaire pour un proton ; M_I, la projection du spin nucléaire total. On a alors les valeurs suivantes, entières, pour cette dernière : $-I \le M_I \le +I$. On peut appliquer, dans le repère de la molécule, les opérations de permutation et d'inversion sur les fonctions d'onde de spin, mais également sur les projections du moment de spin pour chaque proton. La première fonction d'onde, pour l'espèce de spin $I = 2$ de symétrie A_1 se note $\left|I = 2, M_I = -2\right\rangle = \left|\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}\right\rangle\left|\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}\right\rangle\left|\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}\right\rangle\left|\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}\right\rangle$. Pour passer à la fonction d'onde de spin $\left|I = 2, M = -1\right\rangle$, on utilise l'opérateur de composition de moments cinétiques de création, I^+, en utilisant la relation suivante [12]:

$$I^{\pm}\left|I,M_I\right\rangle = \hbar\sqrt{I\left(I+1\right)-M_I\left(M_I\pm 1\right)}\left|I,M_I\pm 1\right\rangle$$

On utilise cette relation pour passer d'une fonction d'onde à l'autre. On obtient donc (tableau 3.4), les fonctions d'onde pour chacune des espèces de spin différentes du méthane. La notation α correspond à la projection sur l'axe Z du spin du proton ($\frac{1}{2}$) et la notation β, à la projection sur l'axe Z du spin ($-\frac{1}{2}$). Les expressions des fonctions d'onde de spin symétrisées dans le groupe T_d sont reportées dans le tableau 3.4 et sont normalisées. Les espèces de spin nucléaires *para (I = 0)*, *ortho (I = 1)* et *meta (I = 2)* ont des fonctions d'onde qui sont complètement décrites par les représentations irréductibles A_1, F_2 et E du groupe T_d respectivement.

On peut ensuite combiner chacune des fonctions de spin avec les fonctions ro-vibrationnelles de symétries appropriées pour construire une fonction d'onde totale antisymétrique par un nombre impair de permutations de protons et symétrique par toute permutation paire. La fonction d'onde totale dans le repère de la molécule doit donc être de symétrie A_1 ou A_2. A l'aide du tableau de multiplication des caractères (tableau 3.5), il est possible de déterminer la représentation produite par la combinaison des fonctions rovibrationnelles et fonctions de spin. Comme on ne retient que les termes A_1 ou A_2 qui vont satisfaire au postulat d'antisymétrisation, les fonctions rovibrationnelles de type $A_{1\text{ ou }2}$, E ou $F_{1\text{ ou }2}$, ne se combinent qu'avec les fonctions de spin ayant les symétries A_1, E ou F_2 respectivement. Les états de spin nucléaire *para*, *ortho* et *meta* sont complètement définis par le caractère E, F et A de la fonction rovibrationnelle. L'indice peut être omis lorsqu'on évoque les états de spin. Par contre, nous le conserverons pour donner la symétrie des fonctions d'onde rovibrationnelles. La combinaison de la dégénérescence de spin due aux différentes projections du spin nucléaire total sur l'axe Z du laboratoire et le nombre de fonctions d'onde satisfaisant la procédure d'antisymétrisation, donne des poids statistiques dans le repère de la molécule. Il y en a 5 pour les espèces de type A, 2 pour le type E et 3 pour le type F (tableau 3.6). En prenant en compte la dégénérescence dans le repère du laboratoire (2J+1) on obtient les poids statistiques des différentes fonctions rovibrationnelles, reportés dans le tableau 3.7.

Tableau 3.4. *Fonctions d'onde de spins en fonction de l'espèce de spin et de la symétrie de celle-ci. Les fonctions d'onde indexées par x, y, z pour l'espèce F_2, sont orthogonales entre elles [7]. Les fonctions d'onde sont normalisées.*

1	$I=2$	A_1	$M_I=2$	$\lvert\alpha,\alpha,\alpha,\alpha\rangle$
2	$I=2$	A_1	$M_I=1$	$\frac{1}{2}\lvert(\beta,\alpha,\alpha,\alpha)+(\alpha,\beta,\alpha,\alpha)+(\alpha,\alpha,\beta,\alpha)+(\alpha,\alpha,\alpha,\beta)\rangle$
3	$I=2$	A_1	$M_I=0$	$\left(1/\sqrt{6}\right)\left\lvert\begin{matrix}(\alpha,\alpha,\beta,\beta)+(\beta,\beta,\alpha,\alpha)+(\alpha,\beta,\beta,\alpha)+\\(\beta,\alpha,\alpha,\beta)+(\beta,\alpha,\beta,\alpha)+(\alpha,\beta,\alpha,\beta)\end{matrix}\right\rangle$
4	$I=2$	A_1	$M_I=-1$	$\frac{1}{2}\lvert(\alpha,\beta,\beta,\beta)+(\beta,\alpha,\beta,\beta)+(\beta,\beta,\alpha,\beta)+(\beta,\beta,\beta,\alpha)\rangle$
5	$I=2$	A_1	$M_I=-2$	$\lvert\beta,\beta,\beta,\beta\rangle$
1	$I=1$	F_2,x	$M_I=1$	$\frac{1}{2}\lvert((\beta,\alpha,\alpha,\alpha)-(\alpha,\alpha,\alpha,\beta))-((\alpha,\beta,\alpha,\alpha)-(\alpha,\alpha,\beta,\alpha))\rangle$
2	$I=1$	F_2,x	$M_I=0$	$\left(1/\sqrt{2}\right)\lvert(\beta,\alpha,\beta,\alpha)-(\alpha,\beta,\alpha,\beta)\rangle$
3	$I=1$	F_2,x	$M_I=-1$	$\frac{1}{2}\lvert((\alpha,\beta,\beta,\beta)-(\beta,\beta,\beta,\alpha))-((\beta,\alpha,\beta,\beta)-(\beta,\beta,\alpha,\beta))\rangle$
4	$I=1$	F_2,y	$M_I=1$	$\frac{1}{2}\lvert((\alpha,\beta,\alpha,\alpha)+(\alpha,\alpha,\beta,\alpha))-((\beta,\alpha,\alpha,\alpha)+(\alpha,\alpha,\alpha,\beta))\rangle$
5	$I=1$	F_2,y	$M_I=0$	$\left(1/\sqrt{2}\right)\lvert(\alpha,\beta,\beta,\alpha)-(\beta,\alpha,\alpha,\beta)\rangle$
6	$I=1$	F_2,y	$M_I=-1$	$\frac{1}{2}\lvert((\beta,\beta,\beta,\alpha)+(\alpha,\beta,\beta,\beta))-((\beta,\alpha,\beta,\beta)+(\beta,\beta,\alpha,\beta))\rangle$
7	$I=1$	F_2,z	$M_I=1$	$\frac{1}{2}\lvert((\beta,\alpha,\alpha,\alpha)-(\alpha,\alpha,\alpha,\beta))+((\alpha,\beta,\alpha,\alpha)-(\alpha,\alpha,\beta,\alpha))\rangle$
8	$I=1$	F_2,z	$M_I=0$	$\left(1/\sqrt{2}\right)\lvert(\beta,\beta,\alpha,\alpha)-(\alpha,\alpha,\beta,\beta)\rangle$
9	$I=1$	F_2,z	$M_I=-1$	$\frac{1}{2}\lvert((\alpha,\beta,\beta,\beta)-(\beta,\beta,\beta,\alpha))+((\beta,\alpha,\beta,\beta)-(\beta,\beta,\alpha,\beta))\rangle$
1	$I=0$	E_a	$M_I=0$	$\frac{1}{2}\lvert((\beta,\alpha,\alpha,\beta)+(\alpha,\beta,\beta,\alpha))-((\beta,\beta,\alpha,\alpha)+(\alpha,\alpha,\beta,\beta))\rangle$
2	$I=0$	E_b	$M_I=0$	$\frac{1}{2}\lvert((\beta,\alpha,\alpha,\beta)+(\alpha,\beta,\beta,\alpha))-((\beta,\alpha,\beta,\alpha)+(\alpha,\beta,\alpha,\beta))\rangle$

Tableau 3.5. *Tableau de multiplication des caractères pour le groupe* T_d [2]. *Les espèces dans les crochets sont les produits antisymétriques.*

	A_1	A_2	E	F_1	F_2
A_1	A_1	A_2	E	F_1	F_2
A_2	A_2	A_1	E	F_2	F_1
E	E	E	$A_1+\{A_2\}+E$	F_1+F_2	F_1+F_2
F_1	F_1	F_2	F_1+F_2	$A_1+E+\{F_1\}+F_2$	$A_2+E+F_1+F_2$
F_2	F_2	F_1	F_1+F_2	$A_2+E+F_1+F_2$	$A_1+E+\{F_1\}+F_2$

Tableau 3.6*. Symétries des fonctions d'onde rovibrationnelles, de spin et totale ainsi que le poids statistique de cette dernière* [5] [2].

Symétrie de la fonction d'onde rovibrationnelle	Symétrie fonction d'onde de spin	Symétrie fonction d'onde totale	Poids Statistique de la fonction d'onde totale
A_1	$A_1\ (I=2)$	A_1	$2I+1=5$
A_2	$A_1\ (I=2)$	A_2	$2I+1=5$
E	$E\ (I=0)$	A_1+A_2	$2(2I+1)=2$
F_1	$F_2\ (I=1)$	A_2	$2I+1=3$
F_2	$F_2\ (I=1)$	A_1	$2I+1=3$

Tableau 3.7. *Dégénérescence des niveaux rotationnels par espèce de spin [9].*

J	Espèce de spin A (quintet)	Espèce de spin E (singulet)	Espèce de spin F (Triplet)
0	$5\times1=5$	$0\times1=0$	$0\times1=0$
1	$0\times3=0$	$0\times3=0$	$3\times3=9$
2	$0\times5=0$	$2\times5=10$	$3\times5=15$
3	$1\times7=7$	$0\times7=0$	$6\times7=42$

On peut faire le même travail dans un état vibrationnel excité, en tenant compte de l'interaction de Coriolis, ainsi que de la symétrie des fonctions d'onde rovibrationnelles selon les valeurs de J. On ne développera pas cette structure ici.

I.6. Règles de sélection : niveaux d'énergie peuplés et transitions permises

I.6.1 Transitions permises

Les composantes du moment dipolaire électrique dans le repère du laboratoire sont de symétrie A_2. Par conséquent les transitions dipolaires électriques ro-vibrationelles, rigoureusement permises, sont telles que le produit des fonctions d'ondes contienne la symétrie A_2, d'où $\Gamma(\psi'_{ElecVibRot})\times\Gamma(\psi''_{ElecVibRot}) \in A_2$. Les transitions ne peuvent coupler des configurations de spin différentes et se font donc entre niveaux de même symétrie A, E ou F.

Dans le niveau vibrationnel fondamental de symétrie A_1, la symétrie de la fonction d'onde est déterminée par la partie rotationnelle. D'après le tableau 3.3, on voit qu'il n'y a pas d'espèce A pour J = 1 et J = 2, pas d'espèce E pour J = 0 et J = 1 ni d'espèce F pour J = 0. Pour les modes excités de pliage symétrique et d'élongation asymétrique, de symétrie F_2, connaissant le lien établi entre la fonction d'onde de spin et la symétrie des fonctions d'onde rovibrationnelles, on peut connaître la symétrie des niveaux rovibrationnels pour chaque état de spin en fonction de J.

$$\text{Pour } J=0 \Rightarrow F_2 \times A_1 = F_2$$

$$\text{Pour } J=1 \Rightarrow F_2 \times F_1 = A_2 + E + F_1 + F_2$$

$$\text{Pour } J=2 \Rightarrow F_2 \times (E + F_2) = F_1 + F_2 + A_1 + E$$

Les transitions possibles qui nous intéressent sont celles qui relient un niveau rotationnel du niveau vibrationnel fondamental à un autre niveau vibrationnel de symétrie F_2, soit le mode de pliage soit le mode d'élongation asymétrique, tel que :

$$\Delta v_\alpha = 1,\ \alpha = \{3;4\}$$

Le spectre de ro-vibration du méthane dans ces deux modes normaux actifs en infrarouge, c'est-à-dire les modes ν_3 et ν_4, possède trois branches avec les règles de sélection suivantes :

$$\Delta v = +1 \text{ avec } \Delta J = 0, \pm 1$$

La branche R avec $\Delta J = +1$; la branche Q avec $\Delta J = 0$ et la branche P avec $\Delta J = 0$.

On peut donc en déduire les niveaux J couplés par une transition dipolaire électrique. Le résultat est donné sous forme de diagramme pour les premiers niveaux rotationnels dans la figure 3.3.

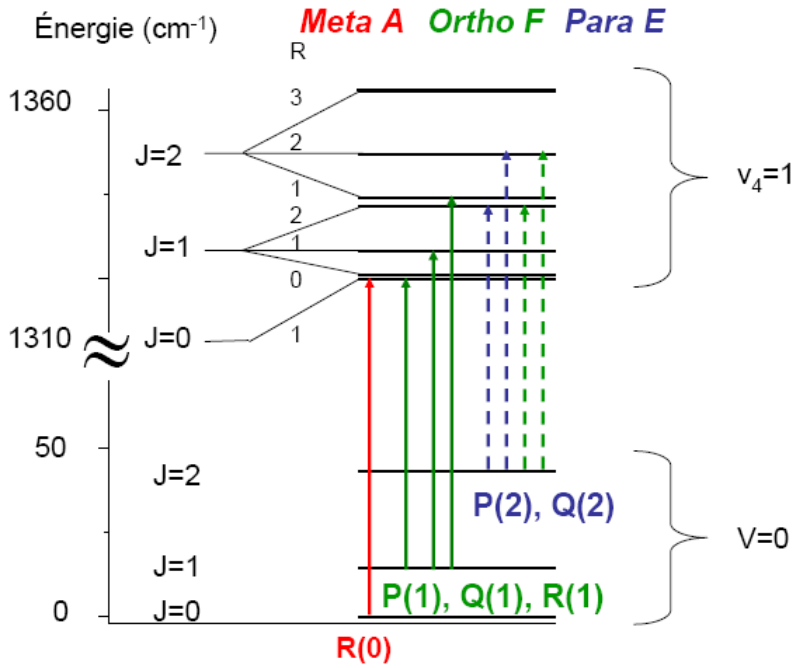

Figure 3.3 *Niveaux d'énergie possibles et transitions permises en phase gaz pour le mode de pliage ν_4 de la molécule de méthane et ses différents isomères de spin. Les flèches en pointillés sont des transitions permises mais non observées à nos températures.*

I.6.2 <u>Spectre théorique du méthane pour le mode de pliage en phase gazeuse à 4,3 K</u>

Pour pouvoir interpréter les spectres en matrice, on s'appuie sur un spectre synthétique que l'on simule à partir des données HITRAN [13] pour la phase gazeuse. Les énergies utilisées des niveaux rotationnels de l'état fondamental sont données dans le tableau 3.8. L'intérêt est ici de pouvoir simuler un spectre hors-équilibre du point de vue du spin, qui reproduit nos conditions expérimentales, lors d'un piégeage d'un déséquilibre entre configurations de spin, caractéristique d'une température de spin de 20 K. Pour calculer un

spectre à l'équilibre à une température donnée, on calcule d'abord la fonction de partition à la température cinétique, donnée par : $Z_{tot}(T) = Z_A(T) + Z_E(T) + Z_F(T)$, avec $Z_A(T) = \sum g_A(2J+1)\exp\left(\frac{-1,44E_A}{T}\right)$, $Z_E(T) = \sum g_E(2J+1)\exp\left(\frac{-1,44E_E}{T}\right)$ et $Z_F(T) = \sum g_F(2J+1)\exp\left(\frac{-1,44E_F}{T}\right)$. Où g_A, g_E et g_F sont les poids statistiques des niveaux d'énergies rotationnelles considérés (tableau 3.6).

Tableau 3.8. *: Niveaux d'énergie ro-vibrationnels (vibrationnel fondamental et premiers niveaux rotationnels qui nous intéressent) pour la molécule de méthane isolée.*

Nombre rotationnel J	$E(J) = BJ(J+1)$ en cm^{-1}
0	0
1	10,48
2	31,44
3	62,87

La fraction de population sur un état d'énergie donnée E_i est donc donnée par $n_i = \frac{g_{CS}(2J+1)\exp\left(\frac{-1,44E_i}{T}\right)}{Z_{Tot}}$. Pour calculer un spectre hors-équilibre avec une température de spin T_{spin}, on calcule pour chacune des espèces de spin les fonctions de partition $Z_A(T_{spin})$, $Z_E(T_{spin})$ et $Z_F(T_{spin})$ à la température de spin. On calcule les mêmes fonctions de spin $Z_A(T)$, $Z_E(T)$ et $Z_F(T)$ à la température T. La fraction de population sur un état donné est alors obtenue en multipliant le poids statistique g_{CS} (avec CS = A,E ou F selon la symétrie du niveau E_i) de l'espèce considérée par la quantité $Z_i(T_{spin})$ x $Z(T)$ / ($Z_i(T)$ x $Z(T_{spin})$). Le spectre calculé à partir des données HITRAN avec une température de spin de 20 K et une température rotationnelle de 4,3 K est représenté sur la figure 3.4. Les transitions rovibrationnelles sont indiquées et nous verrons dans le chapitre IV qu'une partie du spectre observé en matrice de gaz rare à 4,3 K, juste après un refroidissement de 20 K, est très ressemblant. Cela confirme la possibilité de créer des déséquilibres des populations de spin nucléaire en matrice de gaz rare.

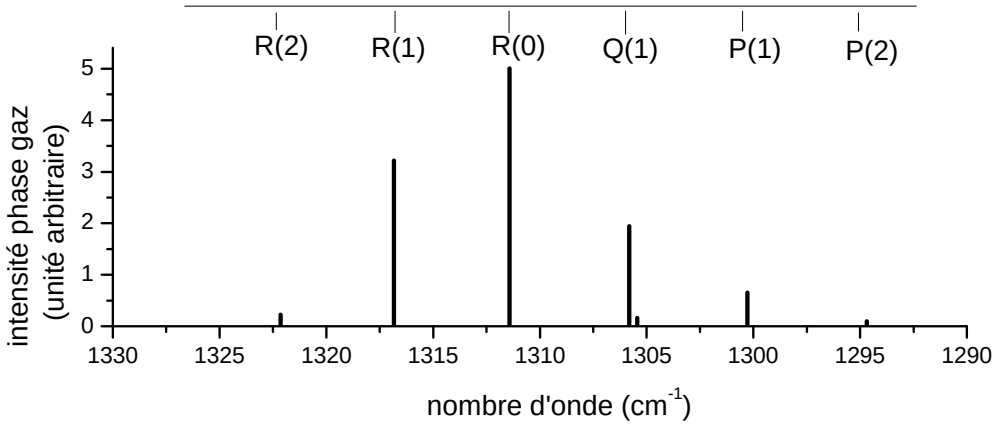

Figure 3.4 *Spectre barres obtenu pour la molécule de méthane en phase gazeuse grâce aux données HITRAN. La température rotationnelle ici est de 4,3 K après un déséquilibre de spin créé à la température de spin de 20 K. En abscisse : le nombre d'onde pour le mode de pliage.*

II. Spectroscopie du méthane piégé en matrice

Dans le cas de la molécule piégée dans une cage, l'interaction entre la molécule et les atomes du réseau cristallin est également caractérisée par un Hamiltonien d'interaction, qui est considéré comme un terme de perturbation pour l'Hamiltonien d'ordre 0 : la rotation de la molécule dans ces cages est gênée (voir chapitre IV). La molécule au centre du site simple de substitution de la structure cristalline est entourée de 12 proches voisins (chaque atome est sur une arrête du cube). La conséquence du terme de perturbation est la levée de dégénérescence des niveaux sous-magnétiques, qui pour la plupart sont multipliés (pour le site HCP).

Dans cette partie, on étudie la symétrie du site simple de substitution de la cage en question en même temps que la symétrie des niveaux ro-vibrationnels de la molécule elle-même. On introduit un groupe de symétrie G, regroupant toutes ces opérations et on regarde la forme du potentiel d'interaction créé par le champ cristallin, afin d'en déduire et d'étiqueter les niveaux d'énergie du méthane en matrice pour les deux sites.

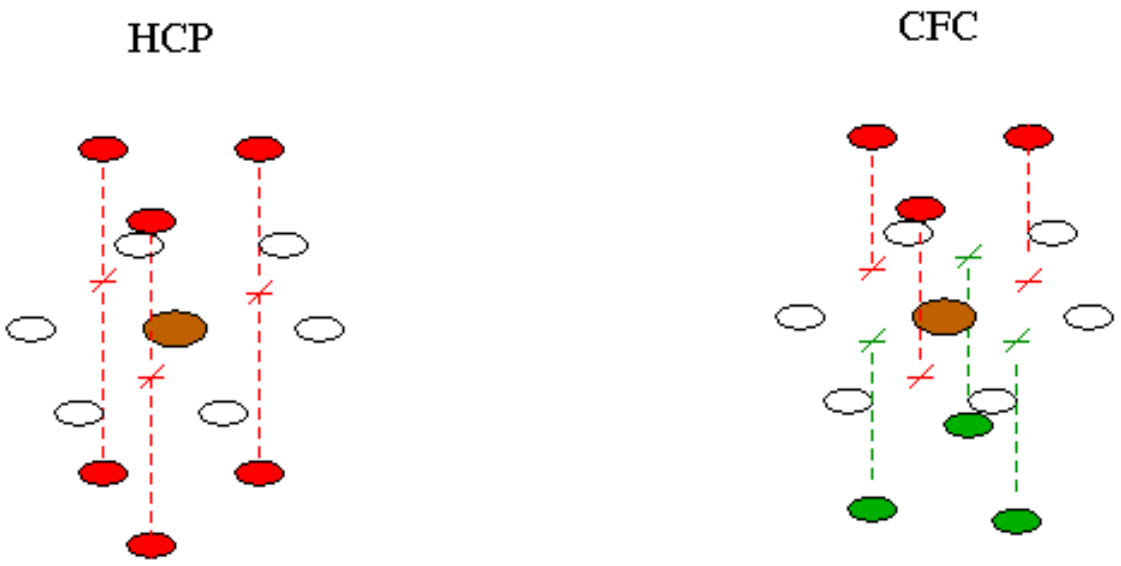

Figure 3.5 *Différence entre les structures cubique à faces centrées (CFC) et hexagonale compacte (HCP). La molécule de méthane est schématisée au centre de ces douze premiers voisins selon le site de cristallisation possible.*

II.1. Méthode de calcul

Plusieurs auteurs présentent les méthodes de calcul [8, 14-16] possibles. On suppose que le centre de masse de la molécule coïncide avec l'origine du potentiel de champ cristallin. L'Hamiltonien de la molécule piégée dans un site simple de substitution d'un cristal s'écrit (si l'on suppose que l'on est dans le niveau électronique fondamental) :

$$H = H_{vib-rot} + V_{cristal}$$

Avec $H_{vib-rot}$, l'Hamiltonien de la molécule isolée ou en phase gaz, que l'on peut trouver dans la partie I de ce chapitre ; avec $V_{cristal}$, le potentiel ressenti par la molécule et dû au cristal, ou « potentiel de champ cristallin ». Ce potentiel a deux composantes : une isotrope et l'autre anisotrope par rapport à l'orientation de la molécule dans le repère du cristal (ou du site simple de substitution). La première n'induit pas d'effet sur la molécule, on ne s'occupe que de la seconde [17].

Pour déduire l'expression du champ cristallin et sa symétrie, il faut tenir compte des symétries de la molécule et du cristal hôte. Le nouveau groupe de symétrie auquel appartient la molécule piégée est un sous groupe du produit direct des groupes de symétries de la molécule isolée et du site simple de substitution du cristal. La restriction que donne Momose

[14, 17-19] est qu'il faut tenir compte uniquement des opérations de symétries possibles lors du laps de temps que dure l'expérience. On en déduit la symétrie du potentiel du cristal, les niveaux d'énergie, ainsi que les règles de sélection. On étudie par la suite le cas du méthane dans les sites simples de substitution que possèdent l'Argon et le Krypton : il s'agit du site CFC et HCP.

II.2 Site de cristallisation cubique à faces centrées CFC :

II.2.1 Groupe de symétrie

On considère une molécule de méthane, molécule tétraédrique pouvant être modélisée par un rotateur sphérique en première approximation. Les opérations de permutation-inversion pour cette molécule, appartiennent au groupe G_{24}, isomorphe au groupe ponctuel de symétrie T_d. La molécule est piégée dans un site simple de substitution CFC d'une matrice de gaz rare (Ar, Kr). La symétrie de ce site, où peut se retrouver piégée la molécule, appartient au groupe O_h. Le groupe G^{cfc}, groupe répertoriant toutes les opérations de permutations inversions et de symétrie de la molécule tétraédrique dans un site cubique, est isomorphe au produit direct des deux groupes précédents [20]. Les représentations irréductibles du groupe G^{cfc} sont notées $\Gamma\overline{\Gamma}'$ avec Γ, la représentation irréductible dans O_h et $\overline{\Gamma}'$ la représentation appartenant au groupe $G_{24}\left(T_d\right)$.

II.2.2 Fonctions d'ondes rotationnelles

Les fonctions d'ondes rotationnelles sont obtenues en appliquant les opérations de symétrie du groupe G^{cfc}, dans le repère moléculaire, sur la fonction d'onde d'une toupie sphérique $\left|kJm\right\rangle = \left[\frac{\left(2J+1\right)}{8\pi^2}\right]^{\frac{1}{2}} D^J_{k,m}\left(\left\{\chi\theta\varphi\right\}\right)$, où les $D^J_{k,m}\left(\left\{\chi\theta\varphi\right\}\right)$ sont fonctions de la matrice de rotation de Wigner. La base dans laquelle ([20], [8]) sont effectuées ces opérations de symétrie est dans le repère de la molécule. On associe à chaque axe un vecteur unitaire $\mathbf{i} \leftrightarrow x$, $\mathbf{j} \leftrightarrow y$, $\mathbf{k} \leftrightarrow z$. Chacun des atomes de la cage se trouve dans le site de substitution à la position $\mathbf{R}_l = l_1 \frac{R_0}{\sqrt{2}}\left(\mathbf{i}+\mathbf{j}\right) + l_2 \frac{R_0}{\sqrt{2}}\left(\mathbf{k}+\mathbf{j}\right) + l_3 \frac{R_0}{\sqrt{2}}\left(\mathbf{i}+\mathbf{k}\right)$, avec R_0 la distance entre deux

proches voisins et les l_i sont les indices références pour chacune des cellules (cage) sur un plan n du cristal. Dans le tableau 3.9, Tam, Fajardo [20] et collaborateurs ont répertorié les fonctions d'onde rotationnelles pour les premiers niveaux rotationnels.

Tableau 3.9. *Tableau issu de l'article de Tam & collaborateurs [20] Les fonctions d'onde rotationnelles du méthane dans un site de substitution CFC (ici une matrice de para-H_2) sont référencées ainsi que leur représentation dans le groupe G^{cfc}. Les fonctions d'onde sont écrites dans la base $|kJm\rangle$. La représentation avec la barre correspond à celle de la molécule, tandis que celle sans barre est celle du niveau rotationnel pour le site de substitution.*

$J=0$	$A_1\overline{A_1}$	$\|0,0,0\rangle$
$J=1$	$F_1\overline{F_1}$	$\|0,1,0\rangle$, $\|\pm1,1,0\rangle$, $\|0,1,\pm1\rangle$, $\|\pm1,1,-1\rangle$, $\|\pm1,1,1\rangle$
$J=2$	$E\overline{E}$	$\frac{1}{2}[\|-2,2,-2\rangle+\|2,2,-2\rangle+\|-2,2,2\rangle+\|2,2,2\rangle]$, $\frac{1}{\sqrt{2}}[\|0,2,-2\rangle+\|0,2,2\rangle]$, $\frac{1}{\sqrt{2}}[\|-2,2,0\rangle$ $+\|2,2,0\rangle]$, $\|0,2,0\rangle$
	$E\overline{F_2}$	$\frac{1}{2}[\|-2,2,-2\rangle-\|2,2,-2\rangle+\|-2,2,2\rangle-\|2,2,2\rangle]$, $\frac{1}{\sqrt{2}}[\|-2,2,0\rangle-\|2,2,0\rangle]$, $\|\pm1,2,0,\rangle,\|\pm1,2,2\rangle$
	$F_2\overline{E}$	$\frac{1}{2}[\|-2,2,-2\rangle+\|2,2,-2\rangle-\|-2,2,2\rangle-\|2,2,2\rangle]$, $\frac{1}{\sqrt{2}}[\|0,2,-2\rangle-\|0,2,2\rangle]$, $1\sqrt{2}[\|-2,2,\pm1\rangle+\|2,2,\pm1\rangle]$, $\|0,2,\pm1\rangle$
	$F_2\overline{F_2}$	$\frac{1}{2}[\|-2,2,-2\rangle-\|2,2,-2\rangle-\|-2,2,2\rangle+\|2,2,2\rangle]$, $\frac{1}{\sqrt{2}}[\|\pm1,2,-2\rangle-\|\pm1,2,2\rangle]$, $\frac{1}{\sqrt{2}}[\|-2,2,\pm1\rangle-\|2,2,\pm1\rangle]$, $\|\pm1,2,-1\rangle$, $\|\pm1,2,1\rangle$

II.2.3 Potentiel d'interaction dû au champ cristallin

Le potentiel d'interaction est invariant par toute opération de symétrie du groupe G^{cfc}. Il ne dépend que de la particule en mouvement. Nishiyama & collaborateurs [8] introduisent un potentiel de la forme (Ω est la notation générique pour les 3 angles d'Euler) :

$$V(\Omega) = \beta_4 B\mathbf{V_4}(\Omega) + \beta_6 B\mathbf{V_6}(\Omega)$$

Tam et collaborateurs [20] explicitent la forme du premier terme dans le membre de droite, il s'agit du premier ordre qui est anisotrope et qui dépend des matrices de Rotation de Wigner :

$$V(\Omega) = \varepsilon_4^{cfc}\frac{1}{24}\begin{bmatrix} \sqrt{70}\left\{\left\{D_{4,0}^{(4)}(\Omega) + D_{0,4}^{(4)}(\Omega) + D_{-4,0}^{(4)}(\Omega) + D_{0,-4}^{(4)}(\Omega)\right\}\right\} \\ +14D_{0,0}^{(4)}(\Omega) + 5\begin{Bmatrix} D_{4,4}^{(4)}(\Omega) + D_{-4,4}^{(4)}(\Omega) + D_{4,-4}^{(4)}(\Omega) \\ +D_{-4,-4}^{(4)}(\Omega) \end{Bmatrix} \end{bmatrix}$$

Avec $\varepsilon_4^{cfc} = \frac{6}{\sqrt{21}} S_0^{(4)} a_4(R_0)$ et S, qui est un paramètre dépendant des distances atomes-méthane et entre 2 plus proches voisins. Le paramètre a_4 est un paramètre qui dépend des propriétés de polarisabilité du méthane. Les auteurs estiment le paramètre $\varepsilon^{cfc} = 6{,}2\ cm^{-1}$ dans le cas du *para*-H_2 [20].

II.2.3.a Diagrammes énergétiques

On s'intéresse aux transitions dans le mode de vibration ν_4. Les couplages entre la rotation de la molécule et « l'onde de matière », produite par le déplacement des atomes de la cage, qui suivent la rotation de la molécule, induisent un changement dans les constantes rotationnelles. Ce changement est caractérisé par un abaissement de la constante rotationnelle $B = B_{effectif}$. Pour ν_3, cette variation, inférieure à $0{,}05\ cm^{-1}$, est négligeable pour notre étude [8].

Momose et ses collaborateurs [19],[14] ont étudié les spectres de rotation-vibration des deux modes de vibration actifs dans l'infrarouge du méthane : ν_3 et ν_4. Sur la figure 3.6, on représente les niveaux d'énergie rotationnels, pour l'état fondamental électronique et le premier niveau vibrationnel, dans le mode ν_4.

Les niveaux d'énergie ro-vibrationnels sont étiquetés avec les notations suivantes [14], [17]:

- Le nombre quantique vibrationnel : v
- Le nombre quantique rotationnel : J
- Le moment angulaire lié à l'interaction de Coriolis : $J-1 \leq R \leq J+1$
- m, la projection du moment cinétique sur l'axe Z du repère du laboratoire. C'est également le paramètre correspondant à l'étiquetage des sous-niveaux magnétiques lors de la levée de dégénérescences des niveaux sous-magnétiques par l'interaction avec le potentiel cristallin.
- $\Gamma\overline{\Gamma}$ est la notation pour la symétrie du niveau sous magnétique, avec le premier terme qui correspond à la symétrie du niveau rotationnel par rapport au site cristallin, appartenant au groupe ponctuel O_h. Le second terme correspond à la symétrie du niveau rotationnel de la molécule, caractère du groupe ponctuel T_d.

Sur la partie gauche de la figure 3.6, les niveaux rotationnels possibles de la molécule, dite « isolée », sont représentés. L'éclatement des niveaux en sous-niveaux avec des composantes étiquetées par R, traduit les couplages de Coriolis dans le niveau vibrationnel considéré. On retrouve bien la structure en 3 sous-niveaux. Sur la partie droite de la figure, qui correspond au spectre en matrice, on observe un abaissement global de la structure, lié à une gêne à la rotation de la molécule dans sa cage (constante rotationnelle effective plus faible que dans le cas isolé). On constate une levée de dégénérescence supplémentaire des sous-niveaux magnétique à partir de J = 2, qui traduit l'effet du champ cristallin de la matrice.

Les transitions ro-vibrationnelles autorisées sont marquées par des flèches (ici en absorption). Seuls les niveaux rotationnels jusque J = 2 sont représentés. En effet, dans un cristal quantique comme le $p-H_2$ ou bien dans nos expériences dans l'Ar ou le Kr, les mesures spectroscopiques s'effectuent à très basse température. Le spectre de rotation-vibration du méthane piégé dans un site de substitution cubique à faces centrées, présente les trois branches P, Q, R. Les raies associées aux transitions P(1), Q(1) et R(0) sont observables. La raie R(1), quant à elle, devrait apparaître sous la forme d'un doublet. Dans le cas des matrices de gaz rare, les calculs similaires menés par Nishiyama et al [8] montrent la même structure avec des déplacements en énergie beaucoup plus important du fait des interactions avec les atomes de la cage. Remarquons finalement que les calculs réalisés par Nishiyama et

al [8] ne prennent pas en compte l'abaissement effectif de la constante rotationnelle dans la cage.

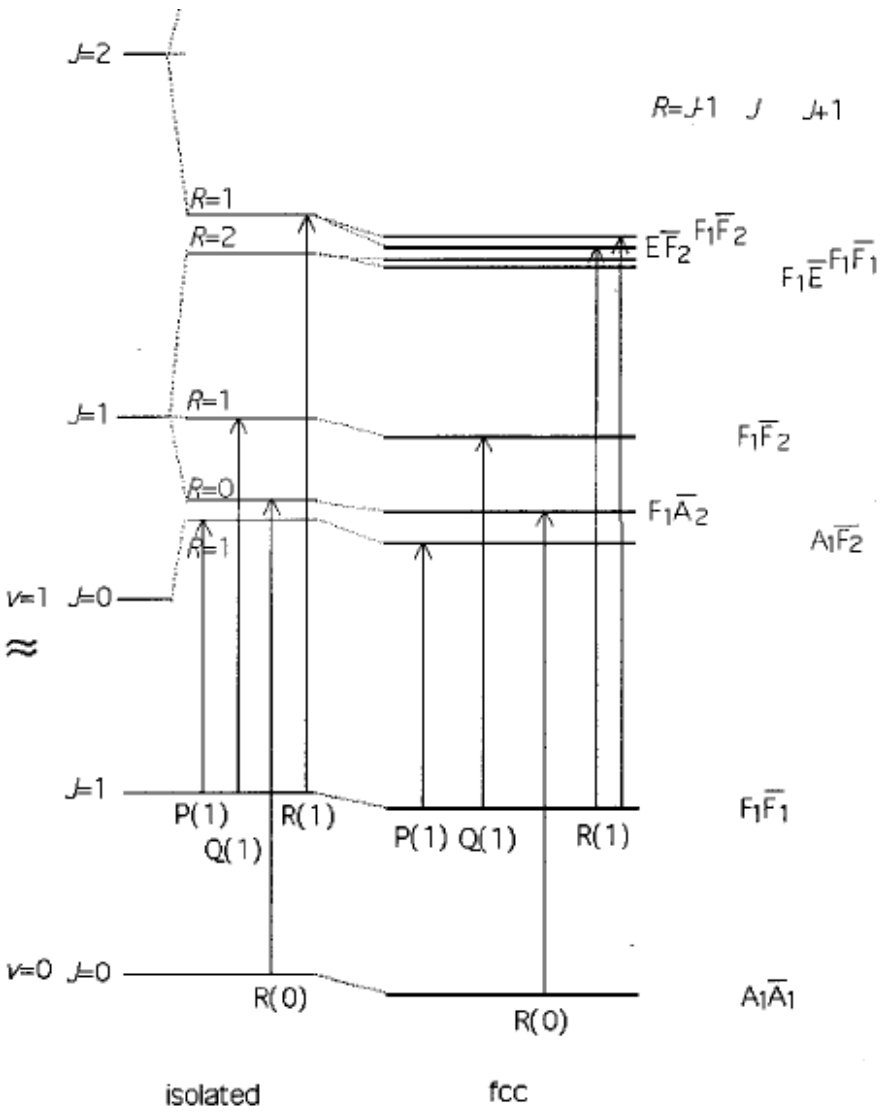

Figure 3.6 *Niveaux d'énergie dans le niveau vibrationnel de base $v_4 = 0$ et excité $v_4 = 1$ dans le mode de pliage v_4, de la molécule de méthane isolée, et isolée dans un site simple de substitution CFC [20]. Les flèches indiquent les transitions dipolaires électriques autorisées.*

II.3. <u>Site de cristallisation hexagonal-compact HCP</u>

Takamasa Momose et ses collaborateurs [14, 18, 19], en 1997, ont modélisé puis observé, par spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier, les niveaux d'énergie ro-vibrationnels et les raies ro-vibrationnelles du méthane en matrice de para-hydrogène. Le rayon (rayon issu du calcul du volume de la sphère où les interactions de Van der Waals,

induites par les atomes environnants, se font ressentir par un atome dans la molécule) du méthane est de r = 1,62 Å. C'est suffisamment petit par rapport à la distance intermoléculaire dans le cristal de para-hydrogène pour que la rotation de la molécule piégée ne soit que peu gênée. La distance entre deux atomes d'hydrogène est également de cet ordre de grandeur $R_{H\text{-}H} = 1{,}79$ Å.

La structure de cristallisation la plus stable pour le para-hydrogène est la structure hexagonale compacte (HCP). De fait, le méthane ressent un potentiel électrostatique de symétrie D_{3h}, dû au cristal. La molécule de méthane occupe un site simple de substitution. Comme dans le cas précédent, le champ cristallin lève des dégénérescences des niveaux sous-magnétiques ro-vibrationnels pour le méthane. On obtient des niveaux d'énergie très proches les uns des autres, augmentant les probabilités de couplage entre niveaux rotationnels d'espèces de spin différentes.

II.3.1 Groupe de symétrie de la molécule, piégée dans le site HCP

Les opérations de permutations du méthane appartiennent au groupe ponctuel de symétrie T_d, dont on a déjà donné la table de caractères au I. Il s'agit d'un sous groupe d'un plus grand groupe qu'utilise Momose dans ses calculs : $G_{24} = \left\{E, 8(123), 3(12)(34), 6(1234)^*, 6(12)^*\right\}$ avec une opération identité, des permutations cycliques et des permutations cycliques suivies d'une symétrie axiale (avec l'astérisque).

Le site HCP de substitution, quant à lui, appartient au groupe D_{3h} de symétrie avec $D_{3h} = \left\{E, 2C_3, 3C_2, \sigma_h, 2S_3, 3\sigma_v\right\}$, où l'on distingue les opérations de symétries faisant intervenir des rotations impropres (opération combinée, composée d'une rotation selon un axe d'ordre n, suivie d'une réflexion par rapport à un plan perpendiculaire à cet axe) et des rotations propres. Les produits directs de groupes de symétries possibles sont les produits : $S \otimes M$ et $S^* \otimes M^*$, avec S, l'ensemble excluant les opérations d'inversion pour la molécule de méthane, S^* celui incluant les opérations d'inversion. De même, M est le sous groupe contenant les rotations propres pour le site de substitution, et le sous groupe M^* contenant les rotations impropres. Le bon groupe de symétrie pour la molécule de méthane dans un site HCP est le groupe de 144 éléments G, sous groupe du produit direct $D_{3h} \otimes T_d$ [17].

II.3.2 Potentiel du champ cristallin $V_{cristal}$

La composante anisotrope du potentiel d'interaction dans la cage HCP est donnée par :

$$V(\Omega) = \varepsilon_3^{hcp} \frac{1}{2}\left[D^3_{-2,-3}(\Omega) - D^3_{2,-3}(\Omega) + D^3_{-2,3}(\Omega) - D^3_{2,3}(\Omega) \right]$$
$$+\varepsilon_4^{hcp} \frac{1}{2\sqrt{6}}\left[\sqrt{5}\left(D^4_{4,0}(\Omega) + D^4_{-4,0}(\Omega) \right) + \sqrt{14} D^4_{0,0}(\Omega) \right]$$

dans le cas où l'axe Z du repère correspond à l'axe c du cristal et l'un des axes C_2 correspond à l'axe Y du repère du laboratoire. Par ailleurs, un des axes C_2 de la molécule correspond à l'axe z.

II.3.3 Niveaux d'énergie ro-vibrationnels

Dans le tableau 3.10, on répertorie les niveaux observables avec leur énergie, leur symétrie et leur fonction d'onde. Les fonctions d'onde sont des combinaisons linéaires des fonctions d'onde d'un rotateur sphérique $|kJm\rangle$ avec m, expliqué plus haut et k la projection du moment angulaire de rotation sur l'axe z de la molécule. On ne fait apparaître que les niveaux d'énergie qui sont susceptibles d'exister aux températures utilisées pour nos expériences. Pour les deux niveaux vibrationnels excités, triplement dégénérés, on peut également faire un tableau de la même manière, en prenant en compte le terme d'interaction de Coriolis R, et les différentes valeurs de M.

Tableau 3.10 *Tableau regroupant les nombres quantiques utiles pour étiqueter les niveaux rotationnels du niveau fondamental du méthane en matrice HCP de gaz rare. Données du tableau extraites de [14].*

	Fonction d'onde, base $\lvert kJM \rangle$	Symétrie $\Gamma\overline{\Gamma}$
$J=0$	$\lvert 0,0,0 \rangle$	$A_1\overline{A}_1$
$J=1$	$\lvert 0,1,0 \rangle$	$A_2\overline{F}_1$
$J=2$	$\lvert 0,2,0 \rangle$	$A_1\overline{E}$
$J=2$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\{\lvert 2,2,0 \rangle + \lvert -2,2,0 \rangle\}$	$A_1\overline{E}$

II.3.4 Diagrammes énergétiques

Les diagrammes énergétiques sont représentés dans les figures 3.7 et 3.8 pour les modes ν_4 et ν_3 respectivement. Sont représentés par des flèches, les transitions ro-vibrationnelles permises entre le niveau vibrationnel fondamental et le premier niveau excité de la molécule. La partie gauche du diagramme correspondant à la phase gazeuse comme dans les figures précédentes et la partie droite à la structure énergétique dans la matrice HCP. Les transitions représentées avec des traits pleins sont les transitions parallèles par rapport à l'axe c du cristal, tandis que les transitions en pointillés correspondent aux transitions dites « perpendiculaires » (moment dipolaire de transition perpendiculaire à l'axe c). Les règles de sélection pour obtenir le spectre de ro-vibration sont les suivantes : la transition P(1) a deux composantes dans le cristal, la transition Q(1) en a quatre [17]. La règle de sélection $\Delta R = 0$ n'est pas respectée pour la molécule de méthane en matrice. Seule la transition R(0) y obéit. La règle n'est pas respectée, car il existe beaucoup trop de couplages entre niveaux proches mais de R différents, dûs à l'action du potentiel du champ cristallin. La conséquence est que des transitions interdites, en théorie, deviennent observables et actives dans le cristal HCP. On peut constater sur le diagramme l'importance des interactions avec les atomes de la cage pour le niveau v = 1 pour J = 1 et J = 2.

Tableau 3.11 *Tableau contenant les fonctions d'ondes rotationnelles des niveaux vibrationnels excités (mode de pliage et d'élongation). La première colonne correspond au nombre quantique avec le paramètre R (moment angulaire* $R = J + \tilde{l}$ *avec* $J - 1 \leq \tilde{l} \leq J + 1$*), utile pour étiqueter les niveaux de Coriolis. Ensuite, les auteurs explicitent la fonction d'onde en termes de combinaisons linéaires de* $\left|kJm\right\rangle\left|\tilde{l}\tilde{k}_l\right\rangle$*. Les termes 1 et 2 avec les barres correspondent aux opposés, il s'agit de simplifier les notations au mieux.* [14].

	Wavefunction	Representation		
		$m=0$	$m=\pm 1$	$m=\pm 2$
$J=0,\ R=1$	$\lvert 0011k_R\rangle = \lvert 000\rangle \lvert 1k_R\rangle\ (k_R=0,\pm 1)$	$A_1\overline{F_2}$		
$J=1,\ R=0$	$\lvert 1m100\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\{\lvert\overline{11}m\rangle\lvert 11\rangle - \lvert 01m\rangle\lvert 10\rangle + \lvert 11m\rangle\lvert 1\overline{1}\rangle\}$	A_2A_2	$E\overline{A_1}$	
$J=1,\ R=1$	$\lvert 1m111\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{-\lvert 01m\rangle\lvert 11\rangle + \lvert 11m\rangle\lvert 10\rangle\}$	$A_2\overline{F_2}$	$E\overline{F_1}$	
	$\lvert 1m110\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{-\lvert\overline{11}m\rangle\lvert 11\rangle + \lvert 11m\rangle\lvert 1\overline{1}\rangle\}$	$A_2\overline{F_2}$	$E\overline{F_1}$	
	$\lvert 1m11\overline{1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{-\lvert\overline{11}m\rangle\lvert 10\rangle + \lvert 01m\rangle\lvert 1\overline{1}\rangle\}$	$A_2\overline{F_2}$	$E\overline{F_1}$	
$J=1,\ R=2$	$\lvert 1m120\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}\{\lvert\overline{11}m\rangle\lvert 11\rangle + 2\lvert 01m\rangle\lvert 10\rangle + \lvert 11m\rangle\lvert 1\overline{1}\rangle\}$	$A_2\overline{E}$	$E\overline{E}$	
	$\lvert 1m12+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\lvert 11m\rangle\lvert 11\rangle + \lvert\overline{11}m\rangle\lvert 1\overline{1}\rangle\}$	$A_2\overline{E}$	$E\overline{E}$	
	$\lvert 1m121\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\lvert 01m\rangle\lvert 11\rangle + \lvert 11m\rangle\lvert 10\rangle\}$	$A_2\overline{F_1}$	$E\overline{F_2}$	
	$\lvert 1m12\overline{1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\lvert\overline{11}m\rangle\lvert 10\rangle + \lvert 01m\rangle\lvert 1\overline{1}\rangle\}$	$A_2\overline{F_1}$	$E\overline{F_2}$	
	$\lvert 1m12-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\lvert 11m\rangle\lvert 11\rangle - \lvert\overline{11}m\rangle\lvert 1\overline{1}\rangle\}$	$A_2\overline{F_1}$	$E\overline{F_2}$	
$J=2,\ R=1$	$\lvert 2m111\rangle = \frac{1}{\sqrt{10}}\{\lvert 02m\rangle\lvert 11\rangle - \sqrt{3}\lvert 12m\rangle\lvert 10\rangle + \sqrt{6}\lvert 22m\rangle\lvert 1\overline{1}\rangle\}$	$A_1\overline{F_2}$	$E\overline{F_1}$	$E\overline{F_2}$
	$\lvert 2m11\overline{1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{10}}\{\sqrt{6}\lvert\overline{22}m\rangle\lvert 11\rangle - \sqrt{3}\lvert\overline{12}m\rangle\lvert 10\rangle + \lvert 02m\rangle\lvert 1\overline{1}\rangle\}$	$A_1\overline{F_2}$	$E\overline{F_1}$	$E\overline{F_2}$
	$\lvert 2m110\rangle = \frac{1}{\sqrt{10}}\{\sqrt{3}\lvert\overline{12}m\rangle\lvert 11\rangle - 2\lvert 02m\rangle\lvert 10\rangle + \sqrt{3}\lvert 12m\rangle\lvert 1\overline{1}\rangle\}$	$A_1\overline{F_2}$	$E\overline{F_1}$	$E\overline{F_2}$
$J=2,\ R=2$	$\lvert 2m120\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{-\lvert\overline{12}m\rangle\lvert 11\rangle + \lvert 12m\rangle\lvert 1\overline{1}\rangle\}$	$A_1\overline{E}$	$E\overline{E}$	$E\overline{E}$

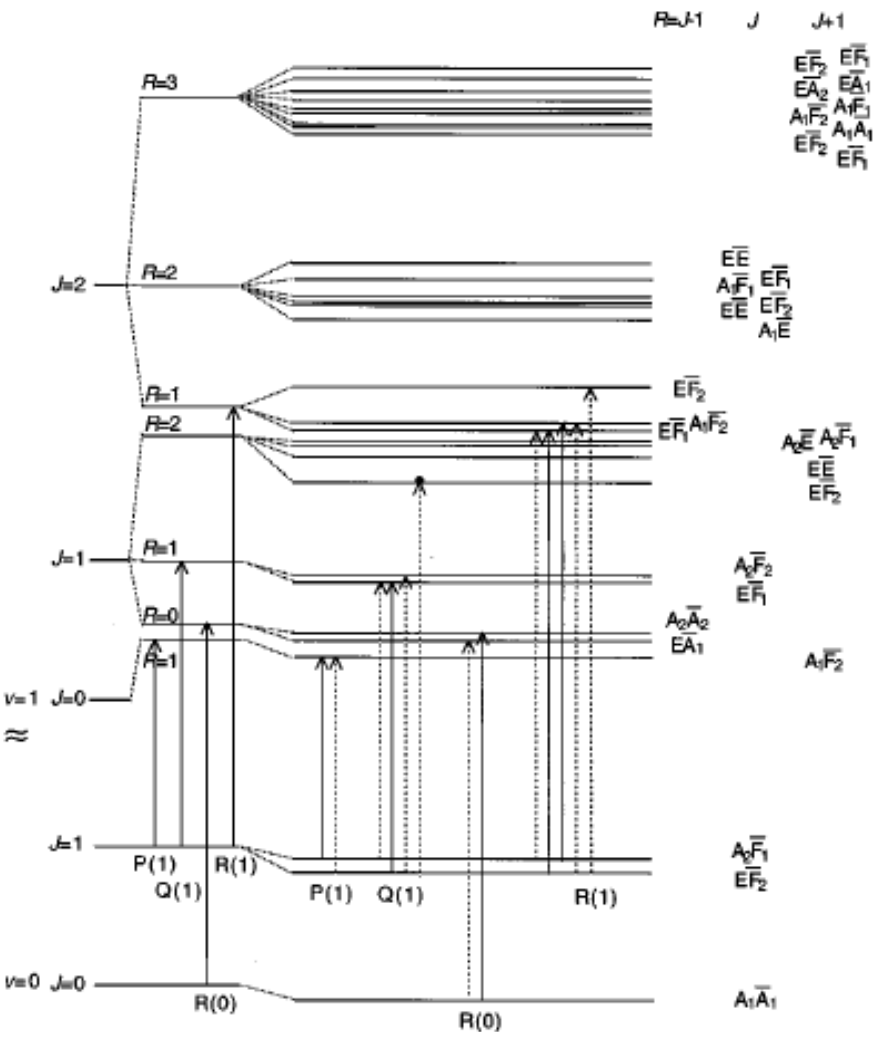

***Figure 3.**7 Niveaux d'énergie du mode de pliage $\nu_4 \sim 1300\ cm^{-1}$ du méthane, piégé dans un site simple de substitution HCP de para-hydrogène [14]. Les transitions dipolaires permises sont indiquées par des flèches. Les flèches en pointillées indiquent les transitions dites « perpendiculaires » à l'axe c du cristal HCP.*

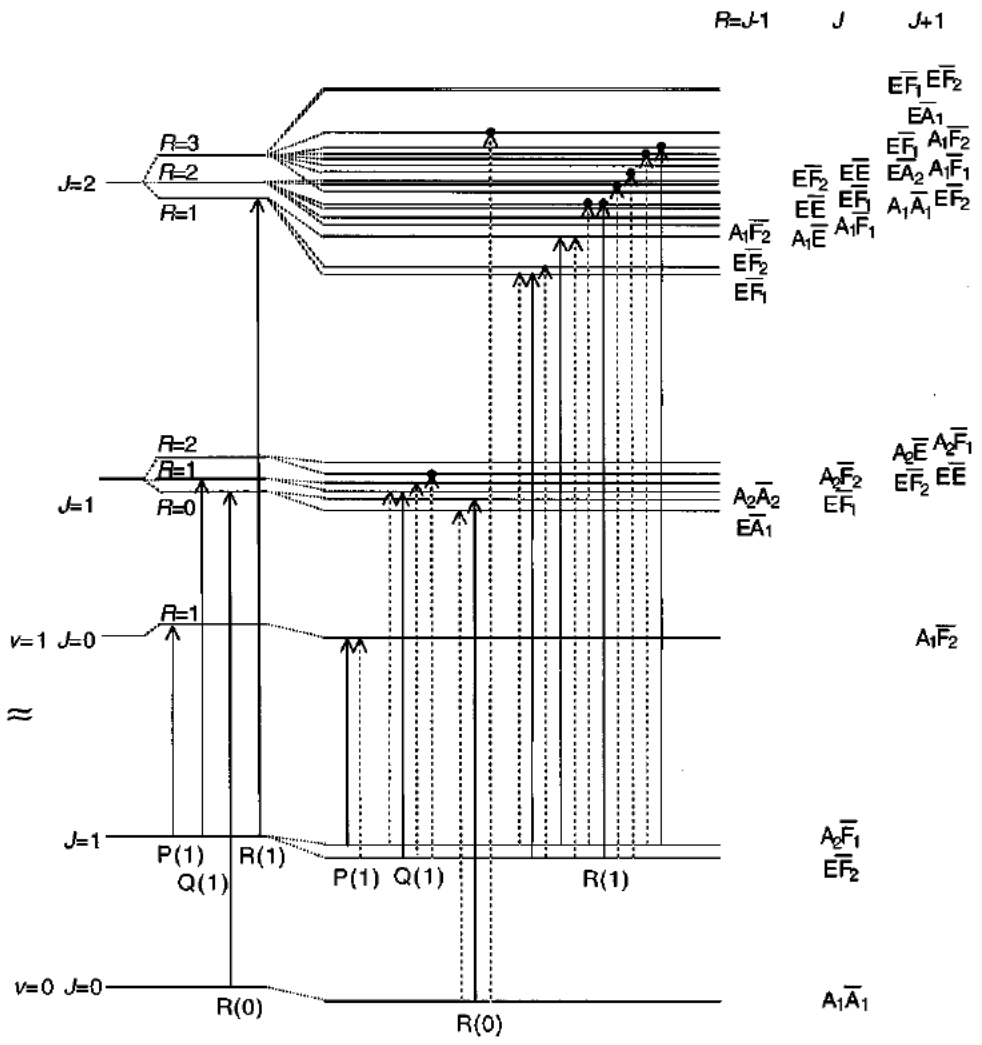

Figure 3.8 *Niveaux d'énergie du mode d'élongation* $\nu_3 \sim 3000\ cm^{-1}$ *du méthane, piégé dans un site simple de substitution HCP de para-hydrogène* [14]. *Les transitions dipolaires permises sont indiquées par des flèches. Les flèches en pointillées indiquent les transitions dites « perpendiculaires » à l'axe c du cristal HCP.*

III. Conclusion

La spectroscopie rovibrationnelle de la molécule de méthane dans les régions des modes de pliage ν_4 et d'élongation ν_3 peut être obtenue en symétrisant les fonctions d'onde à partir des représentations irréductibles du groupe du tétraèdre T_d. La dégénérescence de ces modes induit un couplage de Coriolis qu'il est possible de modéliser en couplant le moment angulaire de rotation à un moment angulaire de vibration. Les symétries E, F et A des fonctions d'onde rovibrationnelles permettent d'identifier sans ambiguïté les transitions moléculaires associées aux différentes espèces de spin nucléaire *para*, *ortho* et *meta* respectivement. Finalement, nous avons répertorié les méthodes de calcul qui ont été utilisées pour décrire la spectroscopie de la molécule piégée dans une cage de type Cubique à faces Centrées et Hexagonale Compacte. Les étiquetages des transitions proposés dans ces études, notamment lorsque la cage induit des levées de dégénérescences, seront utilisés pour l'analyse des spectres expérimentaux (chapitre IV) et de la conversion de spin nucléaire (chapitre V).

Références du Chapitre III

[1] R. Poilblanc and F. Crasnier, Spectroscopies infrarouge et Raman, EDP SCIENCES, 2006.

[2] J. T. Hougen, MTP International Reviews of Science, Physical Chemistry, edited by D. A. Ramsay (Butterworth, London, 1976) 3 (1976) 75.

[3] G. Herzberg, Molecular spectra and molecular structure. I. Spectra of diatomic molecules, D. Van Nostrand Compagny, Inc., Princeton, New Jersey, 1967.

[4] C. Boursier, Habilitation à diriger des Recherches, Université Pierre et Marie Curie, (2007) .

[5] D. Papousek and M. R. Aliev, Molecular Vibrationat-Rotational Spectra, No. 17 of Studies in Physical and Theoretical Chemistry (Elsevier, Amsterdam, 1982) (1982)

[6] A. G. Robiette, D. L. Gray, and F. W. Birss, Molecular Physics 32 (1976) 1591.

[7] C. H. Anderson and N. F. Ramsey, Physical Review 149 (1966) 14.

[8] K. Nishiyama and T. Yamamoto, Journal of Chemical Physics 58 (1973) 1001.

[9] G. Herzberg, Molecular spectra and molecular structure II. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules, D. Van Nostrand Compagny, Inc., Princeton, New Jersey, 1967.

[10] H. A. Jahn, Proc.R.Soc.Lond. A. 168 (1938) 469.

[11] A. G. Robiette, Journal of molecular spectroscopy 86 (1981) 143.

[12] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloe Mécanique quantique II, Hermann, 1977.

[13] L. S. Rothman, et al., Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 96 (2005) 139.

[14] T. Momose, Journal of Chemical Physics 107 (1997) 7695.

[15] Y. Ozaki, Journal of the Physical Society of Japan 59 (1990) 1277.

[16] D. Smith, The Journal of Chemical Physics 66 (1977) 4587.

[17] T. Momose, H. Hoshina, M. Fushitani, and H. Katsuki, Vibrational Spectroscopy 34 (2004) 95.

[18] T. Momose, H. Katsuki, H. Hoshina, N. Sogoshi, T. Wakabayashi, and T. Shida, J.Chem.Phys 107 (1997) 7717.

[19] T. Momose, M. Miki, T. Wakabayashi, T. Shida, M. C. Chan, S. S. Lee, and T. Oka, Journal of Chemical Physics 107 (1997) 7707.

[20] S. Tam, M. E. Fajardo, H. Katsuki, H. Hoshina, T. Wakabayashi, and T. Momose, Journal of Chemical Physics 111 (1999) 4191.

Chapitre IV

Spectroscopie du méthane en matrice d'Argon et de Krypton

La spectroscopie infrarouge du méthane et de ses espèces deutérées CD_4 et CH_3D, isolées en matrices de gaz rare, a largement été étudiée depuis les années 60 [1 , 2 , 3 , 4 , 5 , 6 , 7 , 8 , 9]. Avec l'amélioration des techniques expérimentales, aussi bien pour la production de solides de gaz rares de bonne qualité optique, que pour l'augmentation de la résolution spectrale, les études [6] ont pu se raffiner au point de montrer que le méthane peut stabiliser autour de sa position dans deux structures cristallines compactes : la structure Cubique à Faces Centrées (CFC) et la structure Hexagonale Compacte (HCP). Phénomène qui fut par la suite observé par diffusion inélastique de neutron [10],[11] ou par spectroscopie infrarouge dans les matrices de *para*-H_2 [12 , 13 , 14 , 15 , 16].

Dans ce chapitre, nous présentons les spectres du méthane en matrice. Les absorbances des raies sont mesurées par spectroscopie infrarouge par Transformée de Fourier (spectroscopie IRTF) dans la gamme spectrale 500-5000 cm^{-1}. Nous avons accès aux modes de vibration ν_3 (mode d'élongation antisymétrique) et de pliage ν_4 (mode de pliage). Dans une première section, nous présentons une étude détaillée du spectre de rotation-vibration enregistré dans la région du mode de pliage ν_4 pour le méthane en matrice d'argon. A l'aide de la littérature et de l'évolution temporelle des spectres à basse température après un refroidissement rapide, nous proposerons une attribution des raies ro-vibrationnelles et notamment celles associées au méthane piégé dans les deux sites de cristallisation CFC et HCP. Dans le site CFC, nous comparerons deux modélisations possibles de la structure énergétique rotationnelle. La première se base sur l'ajustement des positions des raies à partir de paramètres spectroscopiques effectifs qui prennent en compte un décalage global de la bande de vibration et une constante rotationnelle réduite, induits par les interactions avec les

atomes de la cage. Dans cette modélisation, la gêne à la rotation est induite par une augmentation de l'inertie effective de la molécule, créée par le couplage de la rotation de la molécule et le mode de roton des atomes (pseudo-rotation due au déplacement des atomes par rapport à leur position d'équilibre). La deuxième approche se base sur une analyse des résultats théoriques obtenus par Nishiyama *et al.* [4], en supposant que la rotation-vibration de la molécule dans la cage est décrite par une interaction avec des atomes dans leur position d'équilibre. A partir des intensités mesurées pendant la conversion de spin nucléaire, nous montrerons comment nous avons obtenu expérimentalement les rapports de force de raies que nous comparerons aux données théoriques de Nishiyama *et al*. [4]. Nous comparons également les positions des raies. Finalement, en appliquant la même procédure, nous proposerons une attribution des raies rovibrationelles du mode ν_4 du méthane piégé en matrice de krypton.

Dans une seconde section, nous analyserons le spectre obtenu dans la région spectrale du mode d'élongation antisymétrique ν_3 du méthane en matrice d'argon et de krypton.

I. Mode de pliage ν_4

I.1. Attribution des raies d'absorption du méthane en matrice d'argon

I.1.1 Evolution temporelle du spectre après un refroidissement rapide depuis 20 K

La figure 4.1 présente un spectre typique à 4,3 K, obtenu dans une matrice d'argon avec une concentration de méthane faible ($[CH_4]/[Ar]=1/5000$) dans la région du mode de pliage ν_4. Ce spectre est enregistré juste après un refroidissement relativement rapide (vitesse de 1,5 K/min de 20 K à 8 K puis vitesse de 0,75 K/min de 8 K jusque 4 K). Il présente une structure relativement complexe, composée de plusieurs raies fines. Nous avons, dans un premier temps, numéroté ces raies dans le sens des nombres d'onde décroissants. Lorsqu'on laisse évoluer le système, on observe un changement dans le spectre. La figure 4.2 montre cette évolution en comparant un spectre juste après une trempe depuis 20 K et après un temps d'attente d'environ 62 h. L'évolution est attribuée à la conversion de spin nucléaire des espèces F (*ortho*) qui peuplent le premier état rotationnel (J = 1) vers les espèces A (*meta*) qui peuplent l'état fondamental (J = 0).

Grâce à la mesure des cinétiques de l'intensité des raies (cf. chapitre V), nous avons pu vérifier qu'il existe deux temps de conversion distincts [6]. Le plus long est de l'ordre de $\tau_1 = 450 \pm 10$ min, tandis que le second est presque 4 fois plus court $\tau_2 = 100 \pm 10$ min. On retrouve le facteur 4 observé à 5 K par Jones *et al.* [6] entre les sites libellés « R » (temps caractéristique 87 min) et « A, B » (26 min). L'explication proposée par Jones *et al.* [6] est que les deux temps de conversion sont associés à deux sites simples de substitution. Le paramètre de maille ne change pas, la molécule étant dans la même matrice mais dans deux sites de symétries différentes. Ce phénomène est confirmé par Prager & Langel [10] par diffusion inélastique de neutrons, qui arrivent à en déterminer la nature. Le méthane est piégé dans l'argon dans deux sites simples de substitution de type *CFC* (configuration appartenant au groupe O_h) et de type *HCP* (configuration appartenant au groupe D_{3h}).

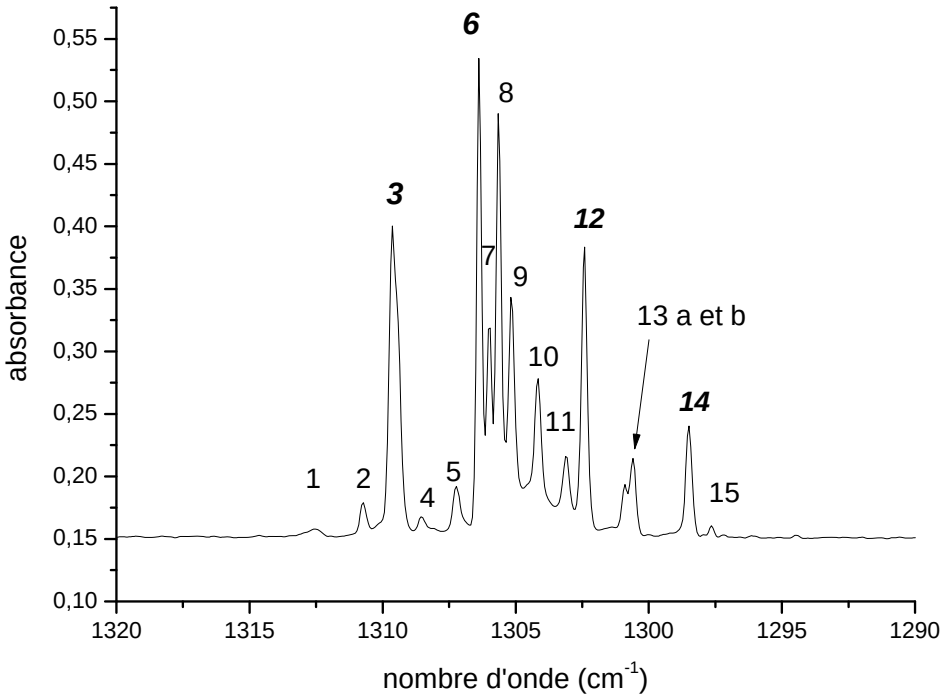

Figure 4.1 *Numérotation des raies du mode de pliage ν_4 (échantillon de méthane dans l'argon au 5000ème à 4,2 K) à une résolution moyenne $\delta\sigma = 0{,}15$ cm^{-1}. Les numéros en gras italiques correspondent aux raies du site CFC (voir I.1.3)*

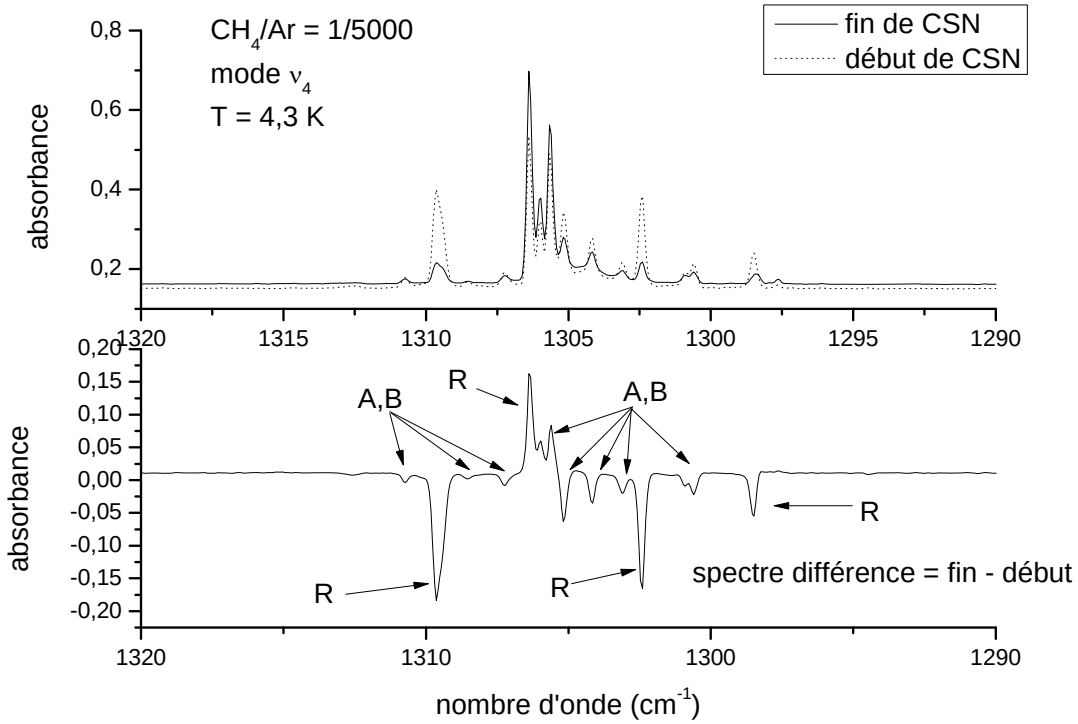

Figure 4.2 *Spectres du mode de pliage du méthane en matrice d'argon pour un échantillon au 5000ème. Le spectre en pointillés est mesuré en début d'expérience, tandis que le spectre en traits pleins est mesuré en fin d'expérience après 62 h. La figure du bas montre le spectre différence entre la fin et le début de l'expérience : il y a évolution au cours du temps des raies, attribuée à la conversion de spin des espèces ortho en espèces meta (passage de J = 1 à J = 0). Sur le spectre de différence, la notation R correspond au site lent, décrit par Jones et al [6] et la notation A, B au site de temps court.*

I.1.2. Mesure des fréquences de transition

Nous avons enregistré nos spectres avec une résolution moyenne ($\delta\sigma = 0{,}15\ \text{cm}^{-1}$). Il existe un effet de pondération optique qui induit un décalage de la fréquence d'une raie du méthane en matrice par rapport à sa fréquence « réelle ». Ce décalage est quasiment constant dans la région spectrale considérée, de sorte que $\sigma_{\text{réelle}} = \sigma_{\text{mesurée}} + 0{,}04\ \text{cm}^{-1}$. Pour obtenir la fréquence réelle de la raie considérée, on doit d'abord connaître la fréquence mesurée par le spectromètre et corriger celle-ci. Pour ce faire, on pointe les raies d'une bande de vibration à l'aide du logiciel OPUS (développé par la société Bruker) qui traite les données expérimentales collectées par le spectromètre. La technique de déconvolution des spectres

(voir ci-après) par des profils lorentziens prédéfinis et dont les paramètres sont modifiables (largeur à mi hauteur, hauteur du profil), permet d'obtenir la fréquence mesurée sur le spectre avec précision. Les valeurs mesurées sont reportées dans le tableau 4.1 et sont comparés aux mesures les plus récentes par Jones *et al.* [6].

I.1.3. Attribution des raies dans le site CFC

Les raies de la structure CFC sont celles qui ne sont pas dédoublées et ont une fréquence décalée d'environ $-6\ \mathrm{cm}^{-1}$ par rapport au spectre en phase gazeuse. Cette proposition d'attribution est faite grâce à celles faites pour ce mode de vibration par Govender [8], Nelander [5] et Jones [6] et grâce à l'étude cinétique de la conversion de spin nucléaire. Il s'agit donc des raies numéros : 3, 6, 12, 14.

- La raie numéro 3 est la raie R(1) du site CFC. Elle décroît au cours du temps. Il y a conversion. Il s'agit d'une raie de l'espèce F partant du niveau J = 1 qui se dépeuple au profit du niveau J = 0. Il est à noter que la raie R(1) est en fait un doublet (étiqueté 3a et 3b dans le tableau 4.1). En enregistrant un spectre de 80 scans à haute résolution $\delta\sigma = 0,03\ \mathrm{cm}^{-1}$, on peut s'en assurer. Théoriquement [4], il existe 4 raies R(1) dans le site CFC, mais les deux autres sont situées à beaucoup plus hautes fréquences et n'ont pas été détectées au cours de nos expériences.
- La raie numéro 6 correspond à la raie R(0) du site CFC. En effet, c'est celle qui croît au cours du temps. Il s'agit d'une raie associée à l'espèce A.
- Les raies numéro 12 et 14 correspondent aux Q(1) et P(1) respectivement.

I.1.4. Attribution des raies dans le site HCP

D'après les travaux théoriques d'Ozaki [11] et les travaux expérimentaux de Prager *et al.* [10], un autre site de substitution est surement le site *HCP*. La structure en branche P, Q, R est la même avec, des raies de site HCP qui se retrouvent à coté des raies de la même branche dans le site CFC. Le site simple de substitution dans un cristal HCP possède un degré de symétrie moins élevé (symétrie de type D_{3h}) que celle d'un site simple de piégeage de structure CFC (symétrie O_h). L'interaction entre la molécule et sa cage lève des dégénérescences notamment pour les sous-niveaux magnétiques associés aux différentes valeurs de M, la projection du moment angulaire sur l'axe du laboratoire. Dans le chapitre III,

on présente les niveaux et transitions visibles à nos températures et qui sont possibles (donc transitions non interdites). Cependant, certaines raies ne sont pas visibles dans les spectres enregistrés. On peut citer par exemple le cas de la transition R(0) HCP qui existe à 4 fréquences distinctes, du fait de la levée de dégénérescence. Or, on n'en observe que deux. Il est fort probable que ces deux autres raies se trouvent masquées par ces deux raies plus intenses. Cependant, elles jouent un rôle important en accroissant la vitesse de conversion de ces raies R(0). Le seul moyen d'observer leur comportement est de déconvoluer chacun des spectres d'une conversion afin de les distinguer.

- Les deux raies numéros 7 et 8 font partie du triplet R(0) HCP. En effet, ce sont les deux seules raies qui croissent, elles sont caractéristiques de l'espèce de spin A et leur accroissement correspond au peuplement du niveau J = 0 par les molécules de méthane qui se sont converties. Il y a eu retour à l'équilibre au bout d'environ 100 minutes (pour un échantillon de méthane dans l'argon dilué au 5000ème et à 4,2 K).
- Les raies numérotées de 9 à 11 font partie du triplet de la branche Q, après levée de dégénérescence à cause de l'interaction de la cage HCP avec la molécule de méthane.
- La raie 13 est en réalité un doublet. Il a été mis en évidence par les expériences notamment de Momose et de Tam & Fajardo en matrice de $p-H_2$ [14]. L'une des composantes est une composante dite « perpendiculaire » car le moment dipolaire autorisant cette transition est perpendiculaire à l'axe c du cristal HCP de para-hydrogène, l'autre est dite « parallèle ». Ces deux raies sont bien issues du niveau J = 1 car elles décroissent également.
- Les raies 1, 2 et 5 correspondent certainement à des transitions R(1) du site HCP.
- La raie 4 est probablement associée au site HCP. De part sa position, elle fait sûrement partie d'un triplet de raies R(1) de l'autre site de cristallisation, même si son temps de conversion est légèrement supérieur à celui observé dans le site HCP (200 min au lieu de 100 min). A nos températures, les raies partant de J = 2 ne représentent qu'une très faible fraction de population. Il est donc improbable que cette raie soit issue du niveau J = 2.

I.1.5. Attribution des autres structures observées dans le spectre

L'étude réalisée par Joël Stienlet lors de son stage de master 2ème année en 2007 a montré que la raie numéro 15 est attribuée à la raie R(0) de l'isotope $^{13}CH_4$.

Tableau 4.1 *Récapitulatif des attributions par auteur et proposition d'attribution des raies du mode de pliage du méthane en matrice d'argon. Les attributions des raies du site HCP ont été faites grâce aux données de Tam & Fajardo [14]. La notation HF correspond à « haute fréquence » et BF « basse fréquence ». Les nombres quantiques J, R, et M sont donnés pour le niveau de base et le niveau vibrationnel excité. x représente n'importe quelle valeur de M. La représentation irréductible associée à l'état considéré est donnée par* $\Gamma\overline{\Gamma}$ *où* Γ *indique la représentation dans le repère du laboratoire et* $\overline{\Gamma}$*, la représentation dans le repère de la molécule (voir texte et référence [14]).*

Raie N°	Jones (cm^{-1})	Ce travail (cm^{-1})	Transition $(J',R',M',\Gamma') \leftarrow (J'',M'',\Gamma'')$	Attribution et Proposition de site	
1		1312,50	$(2,1,\pm1,E\overline{F}_1) \leftarrow (1,0,A_2\overline{F}_1)$	R'(1) HF	(HCP)
2	1310,74	1310,79	$(2,1,0,A_1\overline{F}_2) \leftarrow (1,\pm1,E\overline{F}_2)$	R''(1) HF	(HCP)
3a, 3b	1309,67 1309,46	1309,66 1309,47	$(2,1,\pm1,F_1\overline{F}_2) \leftarrow (1,x,F_1\overline{F}_1)$ $(2,1,0,E\overline{F}_2) \leftarrow (1,x,F_1\overline{F}_1)$	R(1) et R'(1) (doublet)	CFC
4	1308,58	1308,55	$(2,1,0,A_1\overline{F}_2) \leftarrow (1,0,A_2\overline{F}_1)$	R'(1) BF	(HCP)
5	1307,22	1307,28	$(2,1,\pm2,E\overline{F}_2) \leftarrow (1,\pm1,E\overline{F}_2)$	R''(1) BF	(HCP)
6	1306,39	1306,41	$(1,0,x,F_1\overline{A}_2) \leftarrow (0,x,A_1\overline{A}_1)$	R(0)	CFC
7	1305,98	1306,03	$(1,0,0,E\overline{A}_1) \leftarrow (0,0,A_1\overline{A}_1)$	R'(0)	(HCP)
8	1305,67	1305,68	$(1,0,\pm1,A_2\overline{A}_2) \leftarrow (0,0,A_1\overline{A}_1)$	R''(0)	(HCP)
9	1305,12	1305,19	$(1,1,0,A_2\overline{F}_2) \leftarrow (1,\pm1,E\overline{F}_2)$	Q'(1)	(HCP)
10	1304,10	1304,21	$(1,1,\pm1,E\overline{F}_1) \leftarrow (1,\pm1,E\overline{F}_2)$	Q''(1)	(HCP)
11	1303,1	1303,17	$(1,1,\pm1,E\overline{F}_1) \leftarrow (1,0,A_2\overline{F}_1)$	Q'''(1)	(HCP)
12	1302,38	1302,46	$(1,1,x,F_1\overline{F}_2) \leftarrow (1,x,F_1\overline{F}_1)$	Q(1)	CFC
13 a	1300,87	1300,95	$(0,1,0,A_1\overline{F}_2) \leftarrow (1,0,A_2\overline{F}_1)$	P(1)	(HCP)
13 b	1300,55	1300,64	$(0,1,0,A_1\overline{F}_2) \leftarrow (1,\pm1,E\overline{F}_2)$	P(1)	(HCP)
14	1298,47	1298,54	$(0,1,x,A_1\overline{F}_2) \leftarrow (1,x,F_1\overline{F}_1)$	P(1)	CFC
15		1297,68		$^{13}CH_4$	CFC

I.2. Modélisation de la structure rovibrationnelle du méthane en matrice d'argon

I.2.1 Modélisation à partir de constantes spectroscopiques effectives en matrice d'argon

Lors de sa rotation, la molécule pousse les atomes de la cage qui vont donc effectuer des oscillations autour de leur position d'équilibre. Ce phénomène produit une onde de matière qui « tourne » en même temps que la molécule et qui a pour conséquence de augmenter la résistance de la molécule à cette rotation [17]. Il est donc possible de modéliser la rotation de la molécule en utilisant une constante rotationnelle effective. Dans le même temps, les interactions avec la cage produisent un déplacement de la fréquence vibrationnelle. Il est donc possible de modéliser la spectroscopie à partir de constantes spectroscopiques effectives. La symétrie de la cage doit être le plus proche possible d'une symétrie sphérique car cette modélisation ne peut pas rendre compte de la levée de dégénérescence des sous-niveaux magnétiques, c'est pourquoi nous n'appliquerons cette modélisation qu'au cas du méthane piégé dans le site CFC.

La bande de vibration ν_4 est de symétrie F_2. On étudie le premier état excité $\nu_4 = 1$ de cette bande de vibration $\nu_4 = 1310{,}76\ \mathrm{cm}^{-1}$ [18]. Ce mode normal étant triplement dégénéré, on obtient les valeurs des trois niveaux d'énergie possibles [19], on les appelle les modes de Coriolis :

$$F_\nu^{(+)}(J) = B_{\nu_4=1} J(J+1) + 2B_{\nu_4=1}\zeta_4 (J+1)$$

$$F_\nu^{(0)}(J) = B_{\nu_4=1} J(J+1)$$

$$F_\nu^{(-)}(J) = B_{\nu_4=1} J(J+1) - 2B_{\nu_4=1}\zeta_4 J$$

Avec J, le nombre quantique rotationnel, $B_{\nu_4=1}$ la constante rotationnelle pour le premier niveau excité, $B_{\nu_4=1}\zeta_4$ un terme de couplage dû à l'interaction de Coriolis. On note que pour les deux niveaux actifs en infrarouge on a : $\zeta_3 + \zeta_4 = \frac{1}{2}$ [19], $\zeta_3 = 0{,}05$ et $\zeta_4 = 0{,}45$ (voir Chapitre III) avec les deux indices 3 et 4 correspondant aux modes d'élongation et de pliage, respectivement.

On considère une transition entre le niveau vibrationnel fondamental $\nu_4 = 0$ de symétrie A_1 et le niveau vibrationnel excité de symétrie F_2. D'après Teller [19], pour la règle

de sélection $\Delta J = +1$, il existe un moment dipolaire de transition $\mu_{F_2}^{\nu_4}$ entre l'état d'énergie $F^{(-)}$ et l'état fondamental ; pour $\Delta J = 0$ (branche R), l'état d'énergie $F^{(0)}$ se combine avec le fondamental et enfin, pour $\Delta J = -1$ (branche Q), l'état $F^{(+)}$ est relié au fondamental (branche P). On obtient pour chacune des branches du spectre de vibration possible les relations usuelles suivantes :

- $\nu_4\left(R(J)\right) = \nu_4 + 2B_{\nu_4} - 2B_{\nu_4}\zeta_4 + \left(3B_{\nu_4} - B_0 - 2B_{\nu_4}\zeta_4\right)J + \left(B_{\nu_4} - B_0\right)J^2$
- $\nu_4\left(Q(J)\right) = \nu_4 + \left(B_{\nu_4} - B_0\right)J + \left(B_{\nu_4} - B_0\right)J^2$
- $\nu_4\left(P(J)\right) = \nu_4 - \left(B_{\nu_4} + B_0 - 2B_{\nu_4}\zeta_4\right)J + \left(B_{\nu_4} - B_0\right)J^2$

Pour chacune des raies du spectre de ro-vibration des espèces de spin du méthane dans un site CFC, on peut écrire ces relations.

Pour la raie P(1) : $P(1) = \nu_4 - 2B_0 + 2B_{\nu_4}\zeta_4$ avec $B_0 = B_{\nu_{4=0}}$ et $B_4 = B_{\nu_{4=1}}$

Pour la raie R(0) : $R(0) = \nu_4 + 2B_4 - 2B_{\nu_4}\zeta_4$;

Pour la raie R(1) : $R(1) = \nu_4 + 6B_4 - 2B_0 - 4B_{\nu_4}\zeta_4$;

Pour la raie Q(1) : $Q(1) = \nu_4 - 2B_0 + 2B_{\nu_4}$

Les valeurs données en phase gazeuse sont les suivantes B_4=5,239824 cm^{-1}, $B_4\zeta_4$= 2,44044 cm^{-1} [20]. On va chercher à partir des fréquences des transitions, mesurées dans le site CFC, à déterminer les constantes spectroscopiques effectives.

Dans le tableau 4.2, on détaille les valeurs des nombres d'onde pour chacune des raies, mesurées en matrice d'Argon à 4,2 K pour un échantillon dilué, par spectroscopie d'absorption IRTF.

Tableau 4.2 *Fréquences mesurées en laboratoire du mode de pliage du méthane en matrice d'Argon, par spectroscopie d'absorption IRTF.*

raie	Fréquence en matrice d'Argon à 4,2 K (cm^{-1})
R(1)	1309,62
R(0)	1306,41
Q(1)	1302,46
P(1)	1298,50

La fréquence de vibration effective $\nu_{4_{eff}}$ est donnée par : $\nu_{4_{eff}} = R(0) + P(1) - Q(1) = 1302,5 \text{ cm}^{-1} \approx Q(1)$ et $(B_4 - B_0) = -\frac{1}{2}\left(\nu_{4_{eff}} - Q(1)\right) = -0,02 \text{ cm}^{-1}$. On peut dire que $B_4 \approx B_0$.

On obtient donc des expressions simplifiées pour les raies :

$$P(1) = \nu_4 - 2B_0 + 2B_0\zeta_4$$

$$R(0) = \nu_4 + 2B_0 - 2B_0\zeta_4$$

$$R(1) = \nu_4 + 4B_0(1 - \zeta_4)$$

$$Q(1) = \nu_{4_{eff}}$$

D'où

$$R(0) - P(1) = 4B_0(1 - \zeta_4)$$

En prenant $\zeta_4 = 0,466$ [20] on obtient une valeur de la constante rotationnelle $B_0 \approx B_4^{Matrice} \approx 3,69 \text{ cm}^{-1} \approx 0,71 \times B_4^{Gaz}$. La valeur de la constante rotationnelle en matrice d'argon est de l'ordre de 70% de celle en phase gazeuse, le moment d'inertie en matrice est donc plus grand qu'en phase gazeuse. On peut comparer ces valeurs à d'autres, calculées avec la constante effective rotationnelle du méthane en matrice de $p-H_2$ [21] qui vaut $B_{4eff} = 4,79 \text{ cm}^{-1}$. La gêne à la rotation est donc très forte en matrice d'argon.

On peut maintenant calculer les valeurs des énergies de rotation et les comparer à d'autres calculs dans le site CFC par Nishiyama *et al.* [4]. Dans le tableau 4.3 sont répertoriées les valeurs des niveaux rotationnels bas, dans deux unités différentes, obtenues grâce à la relation $F(J) = B_{4eff} J(J+1)$ en utilisant la constante effective calculée précédemment.

Tableau 4.3 *Energie rotationnelle de la molécule de méthane en matrice d'Argon dans le niveau vibrationnel de base exprimée en cm^{-1} et en K.*

Niveau rotationnel	Nombre d'onde (cm^{-1})	Energie (K)
$J = 0$	0	0
$J = 1$	7,37	10,62
$J = 2$	22,12	31,86
$J = 3$	44,25	63,72

Notre écart en énergie ($\omega_{01} = 10,62$ K) entre les deux premiers niveaux rotationnels J = 0 et J = 1, calculé grâce au modèle simple de gêne à la rotation, est proche des valeurs données par Nishiyama (9,54 K) [4] et par D. Smith [22]. En revanche, l'écart entre les niveaux J = 1 et J = 2 et l'écart entre J = 2 et J = 3 que nous trouvons, ne sont pas les mêmes. D'une part, notre modèle ne tient pas compte du potentiel d'interaction ressenti par la molécule. D'autre part, le fait que la raie R(1) dans le site cubique à faces centrées soit dédoublée n'est pas pris en compte dans notre calcul simple. Une modélisation plus poussée comme celle de Nishiyama *et al.* [4] est nécessaire.

I.2.2 Comparaison des données expérimentales aux calculs théoriques

I.2.2.a Comparaison de la position et de l'intensité des raies

Nishiyama *et al.* [4] ont calculé la position des raies et leur intensité, pour le mode de pliage du méthane isolé en matrice d'argon. Ils utilisent le potentiel d'interaction ou « champ cristallin » calculé par Yasuda *et al.* [23]), ressenti par la molécule de méthane dû à la cage de symétrie O_h (site *cfc*). Le potentiel est de la forme $V(\omega) = \beta_4 BV_4(\omega) + \beta_6 BV_6(\omega)$ avec $\beta_4 = 13,2$ et $\beta_6 = -16,1$ deux paramètres sans dimensions ; avec B la constante rotationnelle en phase gazeuse ; ω les angles d'Euler et $V_4(\omega)$ et $V_6(\omega)$, des combinaisons des matrices de rotation de Wigner [24]. Afin de pouvoir comparer nos spectres expérimentaux aux spectres barres calculés par Nishiyama *et al.* [4] pour le site CFC, nous utilisons les spectres barres calculés pour des températures de spin de $T_{spin} = 20$ K et de $T_{spin} = 5$ K. Ces deux derniers peuvent être comparés à nos spectres en début et fin de conversion respectivement. On donne dans le tableau 4.4 les valeurs des intensités calculées par Nishiyama *et al.* [4].

Tableau 4.4 *Nombres d'onde et intensités relatives des raies du mode de pliage du méthane dans l'argon (site CFC) pour deux températures de spin différentes. Calcul de Nishiyama [4] avec le potentiel de Yasuda [23].*

Raie et nombre d'onde (cm^{-1})	Intensités relatives à T_{spin} = 20 K (sans unité)	Intensités relatives à T_{spin} = 5 K (sans unité)
$\nu(P(1))$=1298,70	0,33	0,33
$\nu(Q(1))$=1302,46	1	1
$\nu(R(0))$=1306,20	3,09	20,2
$\nu(R'(1))$=1308,90	0,65	0,65
$\nu(R(1))$=1309,70	0,97	0,97
$\nu(R''(1))$=1324,70	0,01	0,01
$\nu(R'''(1))$=1348,90	0,01	0,01

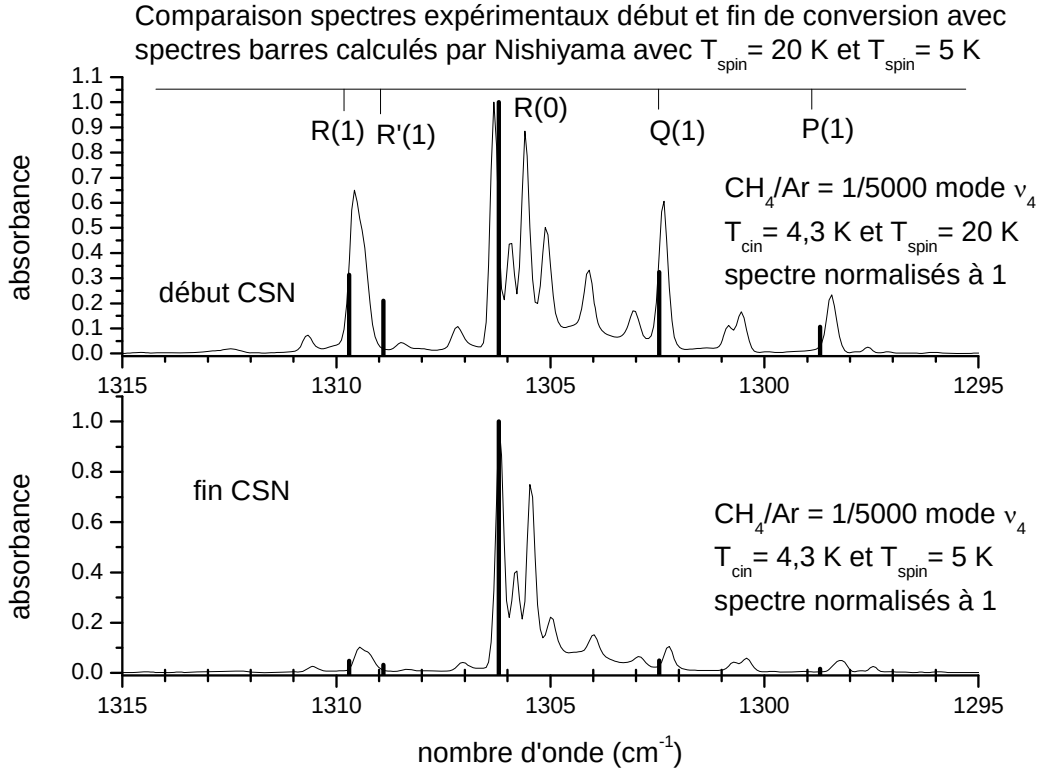

Figure 4.3 *Comparaison des spectres barres de Nishiyama avec nos spectres expérimentaux en début et fin de conversion d'un échantillon dilué de méthane en matrice d'argon à 4,3 K pour le mode de pliage. Spectres normalisés et lignes de base corrigées.*

La figure 4.3 représente les spectres barres calculés avec les données de Nishiyama *et al.* [4] comparés à nos spectres expérimentaux. Nous avons normalisé les intensités par rapport à l'intensité maximale de la raie R(0) qui vaut 1. La position calculée des raies du site CFC correspond assez bien à la position de nos raies expérimentales. On peut noter que le calcul surestime l'écart en fréquence des raies R(1) et R'(1) par rapport à notre spectre (raies non résolues). Les calculs de Nishiyama font apparaître un éclatement du niveau J = 2 en plusieurs niveaux distincts dans le mode vibrationnel excité comme dans le niveau vibrationnel fondamental (voir figure 5.9 du Chapitre V). Cette structure éclatée donne lieu à deux raies R(1), moins intenses, listées dans le tableau 4.4 et non observées dans nos spectres expérimentaux.

I.2.2.b Notion de force de raie

Au cours de la conversion de spin nucléaire, on peut mesurer l'intensité d'une raie associée à une transition ro-vibrationnelle. Celle-ci est reliée à la fraction de population sur le niveau initial de la transition par la relation :

$$I_{v'',R''\to v',R'} = F_{v'',R''\to v',R'} n_{v'',R''}$$

Avec $F_{v'',R''\to v',R'} = \frac{8\pi^3}{3hc}\nu_{v'',R''\to v',R'}\left(R_{v'',R''\to v',R'}\times 10^{-36}\right)\frac{N_x n_{v'',R''}}{\ln(10)}\eta$, que l'on appelle la force de raie. La force de raie est proportionnelle à : $R_{v'',R''\to v',R'}$, le carré du moment de transition (exprimé en debye^2) ; $n_{v'',R''}$ la fraction de population de l'état initial, $\nu_{v'',R''\to v',R'}$, la fréquence de la transition, $\eta = \frac{1}{n}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2$ ($\eta = 1{,}14$ pour l'Ar), un facteur de correction qui rend compte de l'influence du champ cristallin local (fonction de l'indice n de réfraction du milieu) et Nx, le nombre de molécules par unité de volume. Pour la matrice d'Argon, à basse température (typiquement de l'ordre de 4,2 K) seuls les deux niveaux rotationnels-vibrationnels les plus bas sont peuplés [25] ce qui veut dire que $n_{J=0,A_1} + n_{J=1,F_1} = 1$. On peut réécrire cette équation sous la forme :

$$\frac{I_{v=0,J=0,A_1\to v=1,J=1,F_1}}{F_{v=0,J=0,A_1\to v=1,J=1,F_1}} + \frac{I_{v=0,J=1,F_1\to v=1,J=2,F_2}}{F_{v=0,J=1,F_1\to v=1,J=2,F_2}} = \frac{I_{R(0)}}{F_{R(0)}} + \frac{I_{R(1)}}{F_{R(1)}} = 1$$

D'où $I_{R(1)} = F_{R(1)}\left(1-\left(\frac{I_{R(0)}}{F_{R(0)}}\right)\right) = -\frac{F_{R(1)}}{F_{R(0)}} I_{R(0)} + F_{R(1)}$.

Si l'on trace l'intensité de la raie R(1) en fonction de la raie R(0), on doit trouver une droite dont la pente représente le rapport entre les forces de raies. L'ordonnée à l'origine correspond à la valeur de la force de raie pour la raie R(1). On peut également représenter l'intensité de la raie R(1) en fonction des raies Q(1) et P(1) partant du même niveau J = 1, dont le terme de population s'écrit $n_{J=1}$. On a les relations suivantes : $I_{R(1)} = F_{R(1)} \times n_{J=1}$, $I_{Q(1)} = F_{Q(1)} \times n_{J=1}$ et $I_{P(1)} = F_{P(1)} \times n_{J=1}$ respectivement pour les raies R(1), Q(1) et P(1). On en déduit que les droites d'équations $I_{P(1)} = f(I_{Q(1)})$ et $I_{R(1)} = f(I_{Q(1)})$ passent par l'origine et leur pente respective représente le rapport des forces de raies entre ces transitions.

Pour connaître ce rapport des forces de raies, il faut d'abord connaître l'intensité absolue des raies correspondant aux transitions étudiées. Elle est obtenue grâce à la déconvolution des spectres enregistrés, par des raies de profils lorentziens. La ligne de base de chaque spectre enregistré dans l'intervalle spectral $\left[400\ \text{cm}^{-1};5000\ \text{cm}^{-1}\right]$ est déterminée par une correction élastique. Le principe est le suivant : on corrige la ligne de base par des segments de droites dont les bords sont calculés. On peut fixer le nombre d'intervalles donnés pour la zone spectrale à corriger : pour notre étude, ce nombre est fixé à 64. Le logiciel détermine le minimum d'absorbance pour chaque intervalle et relie ensuite les 64 minima. Au final, il obtient la nouvelle ligne de base corrigée en soustrayant le spectre corrigé au spectre initial. Cette correction est donc nécessaire au préalable. L'algorithme utilisé par OPUS, en appliquant la méthode des moindres carrés, est celui de Levenberg-Marquardt. On ajuste chacune des raies par une lorentzienne dont on peut faire varier la hauteur et la largeur à mi-hauteur. Après avoir effectué cette opération sur toutes les raies, on lance un ajustement des raies synthétiques lorentziennes au spectre enregistré expérimentalement. Ensuite, on rentre manuellement les valeurs trouvées de l'intensité absolue, par déconvolution des spectres, en fonction du temps d'enregistrement du fichier traité.

I.2.2.c Rapport des forces de raies dans le site CFC

L'étude du rapport des forces de raies est ici présentée pour un échantillon de méthane en matrice d'Argon dilué au 5000ème. On représente l'intensité absolue obtenue par déconvolution de chacune des raies du site CFC en fonction de la raie Q(1). L'avantage de prendre la raie Q(1) comme référence est double : elle est l'une des deux raies les moins

perturbées par d'autres raies et n'est pas dédoublée ; elle est prise comme référence par Nishiyama [4] pour ses calculs théoriques.

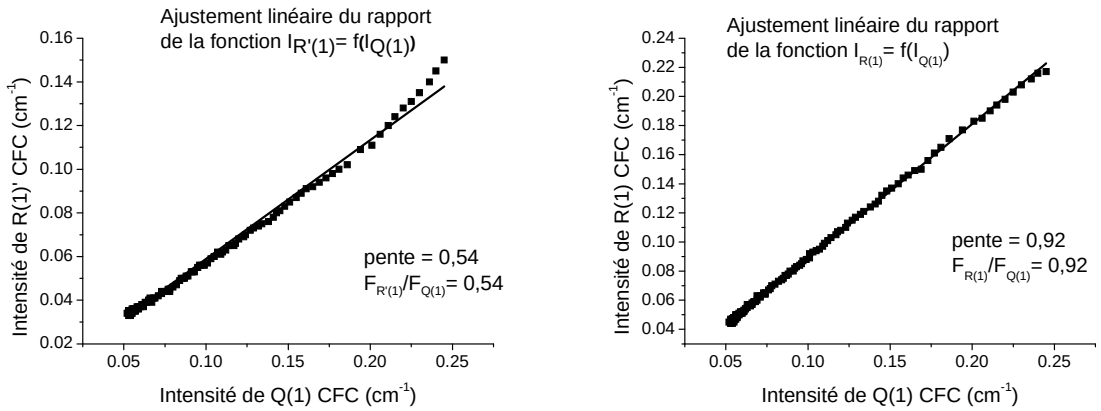

Figure 4.4 *Intensité absolue des raies R(1) et R'(1) (doublet) en fonction de celle de la raie Q(1) CFC, obtenue à partir des spectres déconvolués. A gauche, la raie la moins intense et à droite la raie la plus intense. Les rapports des forces de raies sont proches de ceux calculés théoriquement par Nishiyama et al[4].*

On doit prendre en compte la contribution du doublet R(1). En effet, la raie R(1) du site CFC, non résolue, est en réalité un doublet constitué de la raie R(1) CFC Haute Fréquence et la seconde raie R'(1) du site CFC à plus basse fréquence mais se situant dans les pieds de la précédente. Les deux ajustements linéaires de la figure 4.4 donnent des rapports de forces de raies entre les raies du doublet R(1) et la raie Q(1), différents de la phase gazeuse mais proches de ceux obtenus théoriquement par Nishiyama *et al.* [4] : $\frac{F_{R(1)}}{F_{Q(1)}} = 0,92$ et $\frac{F_{R'(1)}}{F_{R(0)}} = 0,54$.

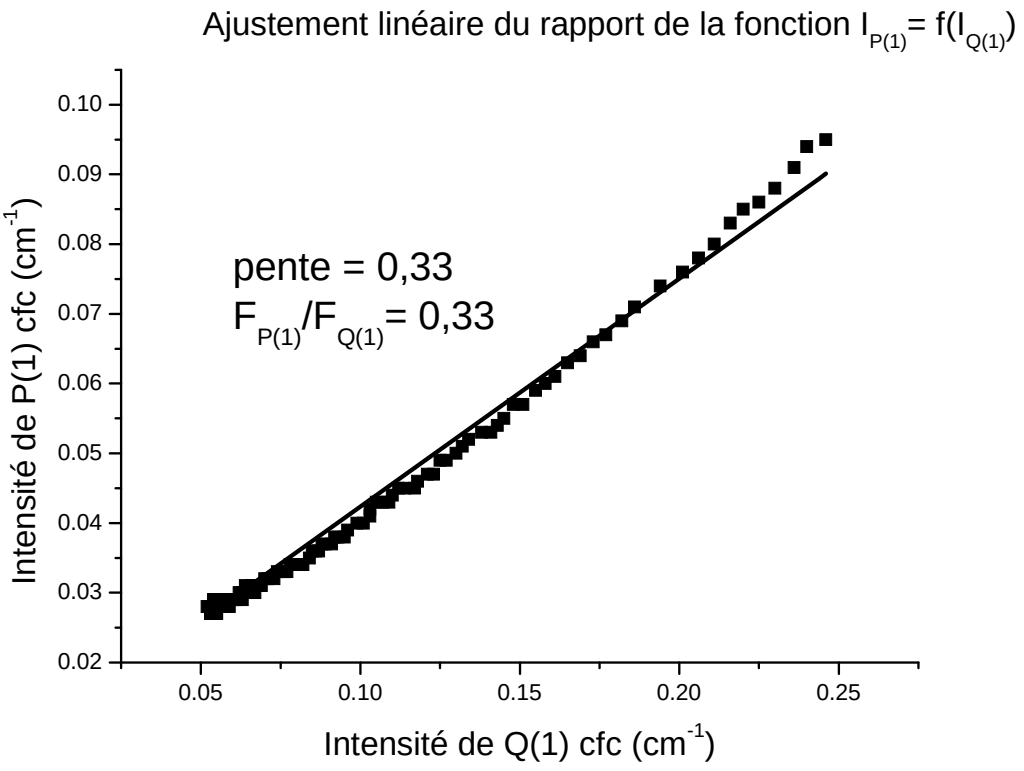

Figure 4.5 *Intensité absolue de la raie P(1) en fonction de celle de la raie Q(1). La pente représente le rapport des forces de raies.*

De même, on trouve un rapport des forces de raies $\frac{F_{P(1)}}{F_{Q(1)}} = 0,33$ (figure 4.5) égal à celui trouvé par Nishiyama *et al.* [4]. Il n'y a quasiment aucune différence entre le calcul théorique et l'expérience ici car les deux raies P(1) et Q(1) sont assez isolées et ne sont pas perturbées par d'autres raies. Les moments de transitions sont ceux prédits théoriquement. Les résultats de ces ajustements sont présentés dans le tableau 4.5.

La même analyse pour la raie R(0) dans le site CFC est plus difficile. La raie R(0) CFC se trouve dans les ailes des raies R'(0) et R''(0) HCP. Elle est donc perturbée au cours du temps par celles-ci. Sur la figure 4.6, on représente l'intensité de la raie R(0) CFC en fonction de l'intensité absolue de la raie Q(1) CFC. La raie Q(1) décroît dans le temps (évolution temporelle de la droite vers la gauche sur la figure 4.6). Sur cette même figure, on représente également les intensités absolues des deux raies R(0) du site HCP en fonction de celle de la Q(1) CFC.

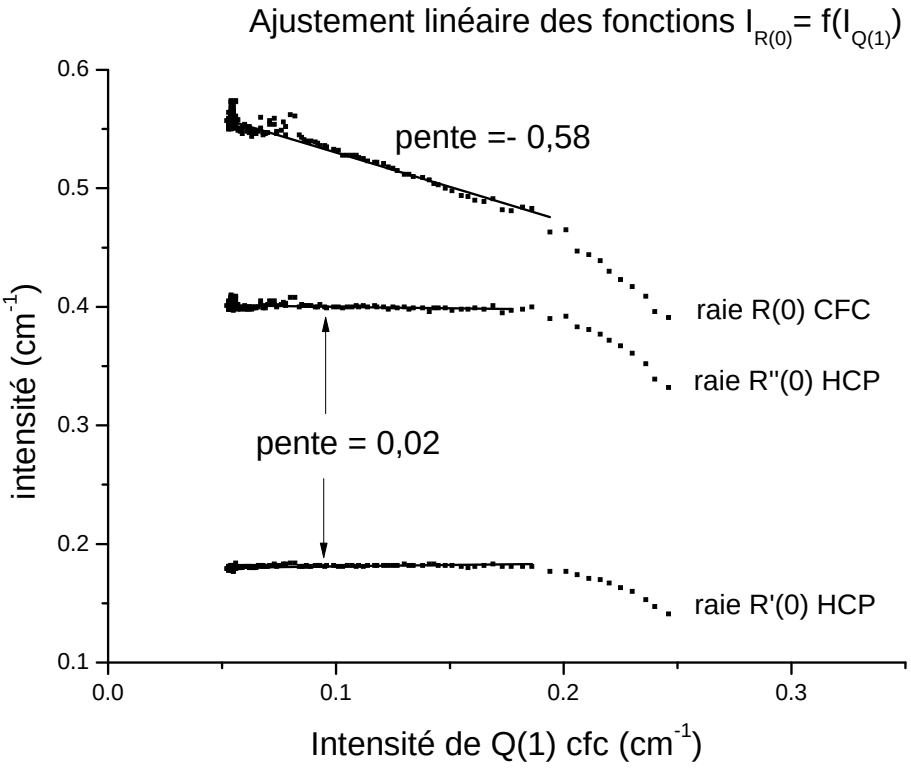

Figure 4.6 *Intensités absolues des raies R(0) CFC et des deux raies R(0) HCP, en fonction de celle de la raie Q(1). La valeur absolue de la pente représente le rapport des forces de raies.*

Les deux courbes sont constituées de deux régions, la partie gauche ($I_{Q(1)} < 0{,}2$ cm^{-1}) est une droite de pente quasi nulle et celle de droite ($I_{Q(1)} > 0{,}2$ cm^{-1}) avec une pente non nulle. La première pente est quasi nulle puisque les raies du site HCP se sont converties plus rapidement et ne dépendent pas de l'évolution de l'intensité de la raie Q(1) de l'autre site de cristallisation CFC. L'absence de corrélation entre ces raies valide notre proposition d'attribution. Pour la raie R(0) CFC, la contribution des raies R(0) du site HCP devient négligeable aux faibles intensités de la raie Q(1) CFC. La première pente de la courbe $I_{R(0)\ CFC} = f\left(I_{Q(1)\ CFC}\right)$ nous renseigne donc sur le rapport des forces de raies : $\frac{F_{R(0)}}{F_{Q(1)}} = 0{,}58$ pour le site CFC. La seconde partie de la courbe correspond à la contribution des autres raies R(0) HCP, proches de la raie R(0) CFC.

On compare le rapport entre forces de raies des raies R(0) CFC et Q(1) CFC obtenu par ajustement des données expérimentales, avec la théorie. D'après Nishiyama *et al.* [4], pour une température de spin de 5 K on a $\frac{I_{Q(1)}}{I_{R(0)}} = \frac{1{,}00}{20{,}2} = \frac{F_{Q(1)}}{F_{R(0)}} \times \frac{9}{5} \times \mathrm{e}^{\left(-9{,}54/5\right)}$ d'où

$\frac{F_{Q(1)}}{F_{R(0)}} = \frac{1}{e^{\left(-9,54/5\right)}} \times \frac{1,00}{20,2} \times \frac{5}{9} = 0,1854$, d'où $\frac{F_{R(0)}}{F_{Q(1)}} = 5,4$ d'après Nishiyama [4]. Cependant, expérimentalement, on a obtenu $\frac{F_{R(0)}}{F_{Q(1)}} = 0,58$. Il y a donc un facteur 10 entre l'expérience et la théorie pour le rapport de forces de raies $\frac{F_{R(0)}}{F_{Q(1)}}$. Cette différence est surprenante étant donné le bon accord obtenu pour les autres transitions.

I.2.2.d Rapport des forces de raies dans le site HCP

Cette étude pour le site CFC peut également être menée pour le site de cristallisation, HCP. Cependant, les résultats sont à prendre avec précaution car l'on a beaucoup moins de valeurs à ajuster, l'erreur sur le rapport de forces de raies est donc plus importante. On reporte dans le tableau 4.5 les forces de raies pour certaines raies du site HCP.

Les rapports de forces de raies obtenus par ajustement linéaire ne sont ni proches de ceux en phase gazeuse, ni proches de ceux obtenus pour le site CFC. Le potentiel d'interaction induit par la cage CFC et la cage HCP n'étant pas le même, les forces de raies pour les raies du site CFC et HCP sont différentes de facto. Une modélisation de la spectroscopie du méthane dans l'argon dans un site HCP pourrait sans doute permettre de comprendre les différences observées.

I.2.2.e Comparaison des forces de raies expérimentales et théoriques

Dans le tableau 4.5, on répertorie par site, la valeur des rapports de force de raies du méthane en matrice pour un échantillon dilué au 5000ème. Ces données sont également comparées aux données du gaz répertoriées dans la base de données HITRAN [26]. Les forces de raies sont les suivantes : $f_{Q(1)} = 1,75 \times 10^{-18}$ u.a., $f_{R(0)} = 5,26 \times 10^{-18}$ u.a., $f_{R(1)} = 2,90 \times 10^{-18}$ u.a. et $f_{P(1)} = 0,588 \times 10^{-18}$ u.a.

Tableau 4.5 *Tableau comparatif des rapports de forces de raies des transitions ro-vibrationnelles du méthane pour le mode de pliage en phase gazeuse et en matrice d'argon (pour CFC et HCP) obtenus expérimentalement et par le calcul par Nishiyama. L'échantillon est un dilué au 5000ème.*

Rapport de force de raie	Méthane en matrice d'argon CFC (expérimental)	données théoriques CFC Nishiyama [4]	Phase gazeuse (HITRAN)	Méthane en matrice d'argon HCP (expérimental)
$\frac{F_{R(1)}}{F_{Q(1)}}$	0,92	0,97	1,66	$\frac{F_{R(1)_{BF}}}{F_{Q(1)_{BF}}} = 0,80$
$\frac{F_{R'(1)}}{F_{Q(1)}}$	0,54	0,65	/	/
$\frac{F_{P(1)}}{F_{Q(1)}}$	0,33	0,33	0,34	$\frac{F_{P(1)_{BF}}}{F_{Q(1)_{BF}}} = 1,09$
$\frac{F_{R(0)}}{F_{Q(1)}}$	0,58	5,4	3	/

L'étude des rapports de forces de raies est utile pour montrer que la matrice agit sur la spectroscopie du méthane. Les moments de transitions en matrice d'argon sont modifiés par rapport à ceux prédits en phase gazeuse. Nos rapports de forces de raies dans le site CFC sont conformes à ceux calculés théoriquement par Nishiyama [4]. En revanche, nous ne pouvons pas conclure sans une modélisation des niveaux d'énergie et des probabilités de transition entre niveaux pour le méthane en matrice, dans un site simple de substitution HCP.

I.3. Attribution des raies d'absorption du méthane en matrice de krypton

I.3.1 Evolution du spectre au cours du temps

On étudie dans cette partie le mode de pliage ν_4 d'un échantillon dilué au 5000ième de méthane en matrice de Krypton à 4,3 K. Sur la figure 4.7, on représente deux spectres, l'un en début d'expérience et l'autre après 22 h. En calculant le spectre de différence entre la fin de l'expérience et le début de celle-ci, on se rend compte qu'il y a eu évolution de l'intensité des raies : certaines sont plus intenses et d'autres le sont moins qu'au début. Il y a eu, comme en

matrice d'argon conversion de spin nucléaire du méthane en matrice de krypton. Le niveau J = 1 s'est dépeuplé au profit du niveau J = 0. Une attribution des raies est proposée dans le paragraphe suivant.

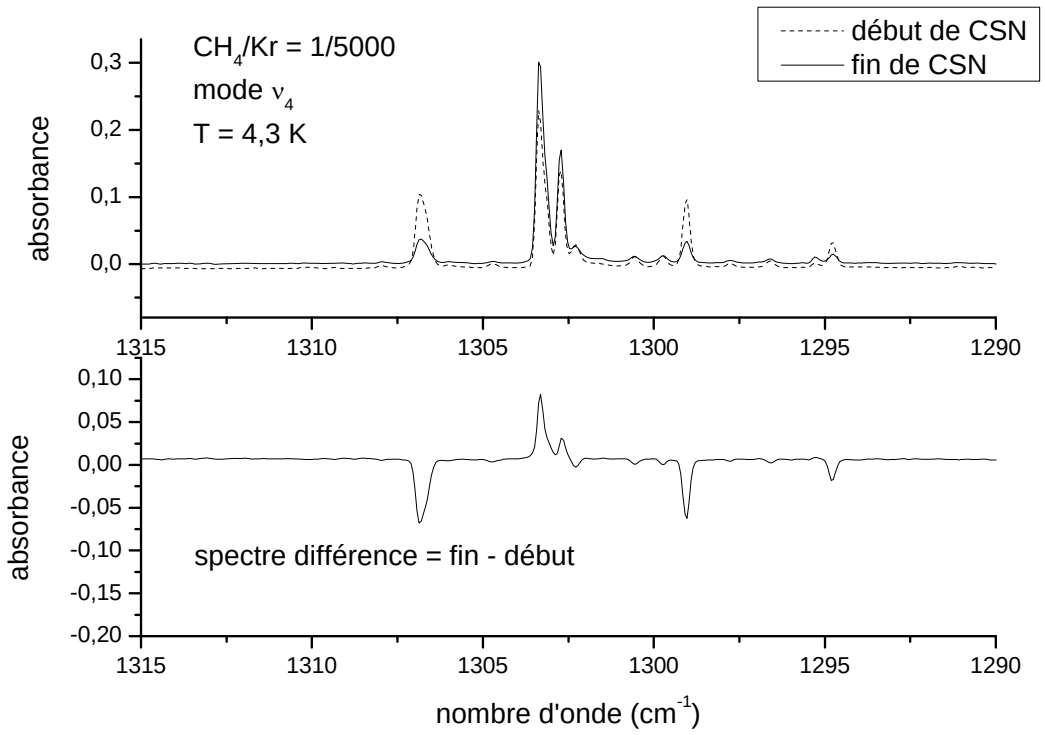

Figure 4.7 *Spectres du mode de pliage du méthane en matrice de krypton pour un échantillon au 5000ème. Le spectre en pointillés est mesuré en début d'expérience, tandis que le spectre en traits pleins est mesuré en fin d'expérience après 22 h. La figure du bas montre le spectre différence entre la fin et le début de l'expérience : il y a évolution au cours du temps de l'intensité des raies. On mesure ainsi la conversion de spin des espèces ortho en espèces meta (passage de J = 1 à J = 0).*

I.3.2 Etiquetage des niveaux et proposition d'attribution des raies

Le spectre du méthane en matrice de krypton est décalé de presque 4 cm^{-1} vers les basses fréquences par rapport au même spectre pour le mode de pliage du méthane en matrice d'argon. Cela est dû au fait que la dimension du site simple de substitution du krypton est plus grande que celle de l'argon (voir chapitre II) : la molécule a plus de place pour tourner, sa rotation est moins gênée dans le krypton qu'en matrice d'argon. Malgré cette différence, on observe des similitudes entre les spectres du méthane dans les deux matrices. Les deux structures cristallines HCP et CFC sont visibles sur le spectre du méthane en matrice de

krypton. Par ailleurs, le potentiel d'interaction de la cage sur la molécule n'est pas le même pour les deux matrices. La conséquence en est que par exemple les composantes du doublet P(1) HCP en matrice d'argon sont séparées en matrice de krypton. On observe également que les raies du triplet Q(1) HCP sont moins intenses qu'en matrice d'argon et sont plus écartées les unes des autres en matrice de krypton.

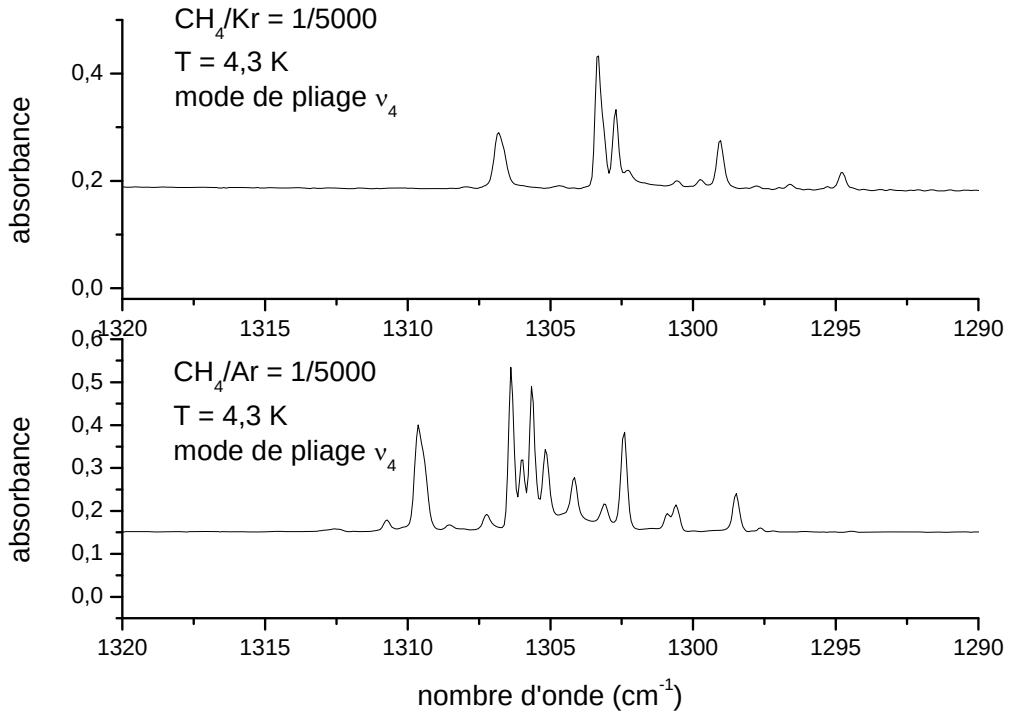

Figure 4.8 *Comparaison entre un spectre de méthane en matrice d'Argon (en bas) et un spectre en matrice de Krypton (en haut) à la même température 4,3 K et à la même concentration. On constate un décalage vers les basses fréquences du mode de pliage, lorsque l'on passe du méthane dans l'argon au méthane en matrice de krypton. Certaines raies disparaissent sous les ailes d'autres (cas de R(0) HCP) et d'autres sont beaucoup trop faibles en intensité pour être détectables (troisième composante du triplet R(1) HCP). Concernant le doublet P(1) HCP, celui-ci devient mieux résolu en matrice de krypton et les raies sont plus espacées. En règle générale, les intensités sont plus faibles qu'en matrice d'argon.*

En étudiant les spectres à haute résolution ($\delta\sigma = 0,03\ \mathrm{cm}^{-1}$) (figure 4.9) du méthane en matrice de krypton, on se rend compte que la raie R(1) du site CFC est également un doublet résolu, comme en matrice d'argon. En revanche, les deux autres raies R(1) CFC, prédites à haute fréquence par Nishiyama sont de nouveau peu intenses pour être observées.

De fait, nous proposons la même attribution qu'en matrice d'argon, pour les raies du mode de pliage du méthane en matrice de krypton.

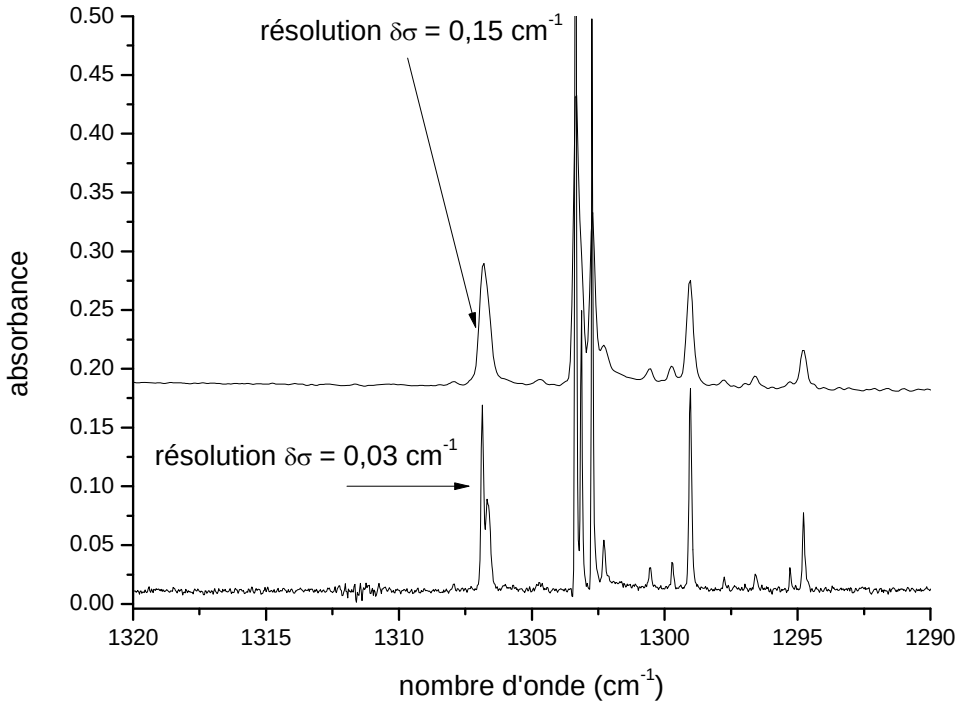

Figure 4.9 *Comparaison entre spectre du méthane en matrice de Krypton à haute résolution (en bas) et à moyenne résolution (en haut). On remarque que le doublet R(1) CFC est résolu à haute résolution et on distingue bien les deux raies tandis que dans le spectre en haut, les deux raies R(0) des deux sites CFC et HCP (raie du milieu) sont coalescées.*

On récapitule dans le tableau 4.6 les attributions pour le méthane dans la matrice de krypton, semblables à celles dans l'argon. On reprend les mêmes notations que dans l'argon et la même numérotation par analogie.

Tableau 4.6 *Récapitulatif des attributions par auteur et proposition d'attribution des raies du mode de pliage du méthane en matrice de krypton. Les numérotations des raies sont les mêmes que dans l'argon. Les transitions sont également les mêmes que pour le cas de l'argon et les notations sont les mêmes que pour le tableau 4.1. La notation ND signifie que la raie est non détectée dans notre étude expérimentale.*

N° raie	Jones [6] fréquence (cm^{-1})	Notre étude fréquence (cm^{-1})	Transition $(J',R',M',\Gamma') \leftarrow (J'',M'',\Gamma'')$	Proposition d'attribution	Proposition de site de cristallisation
1		ND	$(2,1,\pm1,E\bar{F}_1) \leftarrow (1,0,A_2\bar{F}_1)$	R'(1) HF	HCP
2	1308,0	1307,95	$(2,1,0,A_1\bar{F}_2) \leftarrow (1,\pm1,E\bar{F}_2)$	R''(1) HF	HCP
3a, 3b	1306,90 1306,70	1306,84 1306,69	$(2,1,\pm1,F_1\bar{F}_2) \leftarrow (1,x,F_1\bar{F}_1)$ $(2,1,0,E\bar{F}_2) \leftarrow (1,x,F_1\bar{F}_1)$	R(1) et R'(1) (doublet)	CFC
4	1305,6	ND	$(2,1,0,A_1\bar{F}_2) \leftarrow (1,0,A_2\bar{F}_1)$	R'(1) BF	HCP
5	1304,78	1304,65	$(2,1,\pm2,E\bar{F}_2) \leftarrow (1,\pm1,E\bar{F}_2)$	R''(1) BF	HCP
6	1303,38 R(0)	1303,34	$(1,0,x,F_1\bar{A}_2) \leftarrow (0,x,A_1\bar{A}_1)$	R(0)	CFC
7	1303,16	ND	$(1,0,0,E\bar{A}_1) \leftarrow (0,0,A_1\bar{A}_1)$	R'(0)	HCP
8	1302,76	1302,71	$(1,0,\pm1,A_2\bar{A}_2) \leftarrow (0,0,A_1\bar{A}_1)$	R''(0)	HCP
9	1302,30	1302,30	$(1,1,0,A_2\bar{F}_2) \leftarrow (1,\pm1,E\bar{F}_2)$	Q'(1)	HCP
10	1300,58	1300,57	$(1,1,\pm1,E\bar{F}_1) \leftarrow (1,\pm1,E\bar{F}_2)$	Q''(1)	HCP
11	1299,70	1299,77	$(1,1,\pm1,E\bar{F}_1) \leftarrow (1,0,A_2\bar{F}_1)$	Q'''(1)	HCP
12	1299,06	1299,07	$(1,1,x,F_1\bar{F}_2) \leftarrow (1,x,F_1\bar{F}_1)$	Q(1)	CFC
13 a	1297,80	1297,79	$(0,1,0,A_1\bar{F}_2) \leftarrow (1,0,A_2\bar{F}_1)$	P(1)	HCP
13 b	1296,60	1296,62	$(0,1,0,A_1\bar{F}_2) \leftarrow (1,\pm1,E\bar{F}_2)$	P(1)	HCP
14	1294,79	1294,82	$(0,1,x,A_1\bar{F}_2) \leftarrow (1,x,F_1\bar{F}_1)$	P(1)	CFC
15		ND		R(0) $^{13}CH_4$	CFC

I.4. Modélisation de la structure rovibrationnelle du méthane en matrice de krypton

I.4.1 Modélisation à partir de constantes spectroscopiques effectives en matrice de krypton

Grâce à l'attribution effectuée pour le spectre du méthane en matrice de krypton, nous pouvons calculer la constante rotationnelle effective dans le site CFC. Les approximations sont les mêmes que dans le cas de l'argon. On prend les valeurs suivantes des nombres d'onde, pour le site CFC : $\nu(\mathrm{R}(0))$=1303,337 cm^{-1} et $\nu(\mathrm{P}(1))$=1294,815 cm^{-1}. Comme vu précédemment dans le cas de l'argon $B_4 \approx B_0$. On a la valeur de la constante rotationnelle qui se calcule comme suit, avec $\zeta_4 = 0,466$: $R(0) - P(1) = 4B_0(1-\zeta_4)$.

On obtient une valeur de la constante rotationnelle $B_0 \approx B_4^{Matrice} \approx 3,99$ cm^{-1} $\approx 0,77 \times B_4^{Gaz}$. L'écart en énergie entre le niveau J = 0 et J = 1 est égale à $\omega_{01} = E_{J=1} - E_{J=0} = E_{J=1} = B_4^{Matrice} J(J+1) = 3,99 \times 2 = 8\ cm^{-1} = 11,49\ K$, valeur proche de celle de Nishiyama *[4]* pour le krypton (11,89 K). Cette valeur est égale à celle, calculée théoriquement par Smith (11,5 K) [22]. La constante rotationnelle effective en matrice de krypton est plus grande qu'en matrice d'argon. C'est visible sur le spectre également : les raies sont moins resserrées en matrice de krypton.

Le modèle de rotation gênée et l'utilisation de la constante rotationnelle effective fonctionne également pour la détermination de l'écart en énergie entre les niveaux J = 0 et J = 1 du méthane dans le krypton (site CFC), mais pas pour des J au-delà de 1.

I.4.2 Comparaison des données expérimentales aux calculs théoriques

I.4.2.a Comparaison de la position et de l'intensité des raies

La comparaison de nos données expérimentales pour le méthane en matrice de krypton avec les positions et intensités des raies du site CFC calculées par Nishiyama [4] donne un bon résultat. On note en revanche que la position de notre raie R(1) est décalée vers les basses fréquences par rapport à celle prédite pour le doublet par Nishiyama [4]. Cela ne remet pas en cause l'attribution des raies.

Tableau 4.7 *Nombres d'onde et intensités relatives des raies du mode de pliage du méthane dans le krypton (site CFC) pour deux températures de spin différentes. Calcul de Nishiyama [4] avec potentiel de Yasuda [23].*

Transition (cm^{-1})	Intensités relatives à $T_{spin} = 20$ K	Intensités relatives à $T_{spin} = 5$ K
$\nu(P(1))$=1294,50	0,33	0,33
$\nu(Q(1))$=1299,08	1	1
$\nu(R(0))$=1303,70	3,02	18,0
$\nu(R'(1))$=1307,10	0,66	0,66
$\nu(R(1))$=1308,20	0,96	0,96
$\nu(R''(1))$=1325,90	0,01	0,01
$\nu(R'''(1))$=1346,40	0,01	0,01

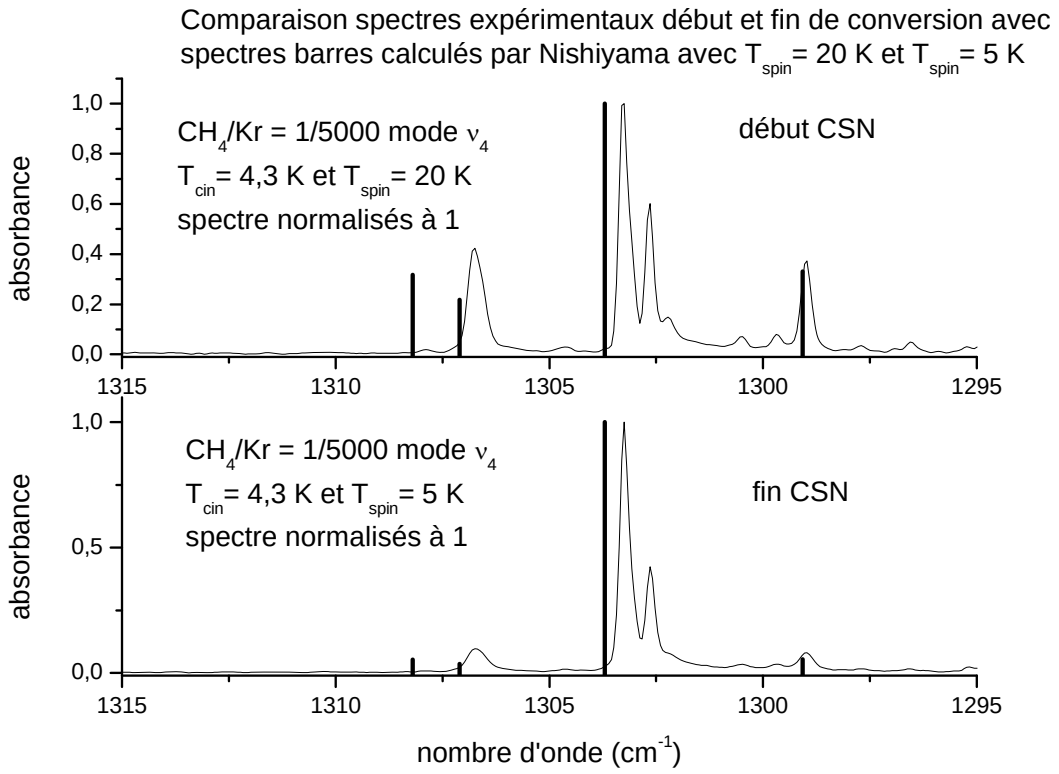

Figure 4.10 *Comparaison des spectres barres de Nishiyama et al. [4] avec nos spectres expérimentaux, en début et fin de conversion, d'un échantillon dilué de méthane en matrice de krypton à 4,3 K pour le mode de pliage. Mêmes attributions que dans la figure 4.3.*

I.4.2.b Mesure des rapports de forces de raies

On déconvolue les spectres obtenus lors d'une expérience de conversion de spin du méthane en matrice de krypton dilué au 5000ème. Comme précédemment, on effectue cette opération de déconvolution sur chacune des raies de la bande de vibration étudiée. On obtient pour nos données expérimentales du méthane en matrice de krypton : $\frac{F_{P(1)}}{F_{Q(1)}} = 0,35$ proche de la valeur de Nishiyama [4] qui est égale à $\left(\frac{F_{P(1)}}{F_{Q(1)}}\right)_{Nishiyama} = 0,33$. De même, pour les deux raies du doublet R(1), on les compare aux résultats de Nishiyama [4]:

$$\left(\frac{F_{R(1)}}{F_{Q(1)}} = 0,85\right)_{\text{expérimental}} \approx \left(\frac{F_{R(1)}}{F_{Q(1)}} = 0,96\right)_{Nishiyama}$$

$$\left(\frac{F_{R'(1)}}{F_{Q(1)}} = 0,33\right)_{\text{expérimental}} \neq \left(\frac{F_{R'(1)}}{F_{Q(1)}} = 0,66\right)_{Nishiyama}$$

Il y a un facteur 2 entre la théorie et l'expérience lorsque l'on regarde le rapport des forces de raies de la R'(1) et la Q(1) du site CFC. Cette différence est due au fait que la raie R'(1) est fortement perturbée par la raie R(1), puisqu'elle se trouve dans ses « pieds ».

II. Mode d'élongation ν_3

II.1. Attribution des raies d'absorption du méthane en matrice d'argon

II.1.1 Evolution temporelle du spectre après un refroidissement rapide depuis 20 K

On enregistre les spectres de début et fin de conversion, du mode d'élongation des liaisons C-H, du méthane en matrice d'argon. On obtient (figure 4.11) un spectre de différence, symptomatique de la conversion de spin nucléaire. Les deux raies croissantes sont surement les raies R(0) des deux sites de cristallisation, tandis que les raies décroissantes sont dues aux transitions effectuées par les molécules dépeuplant le niveau J = 1 au profit du niveau J = 0.

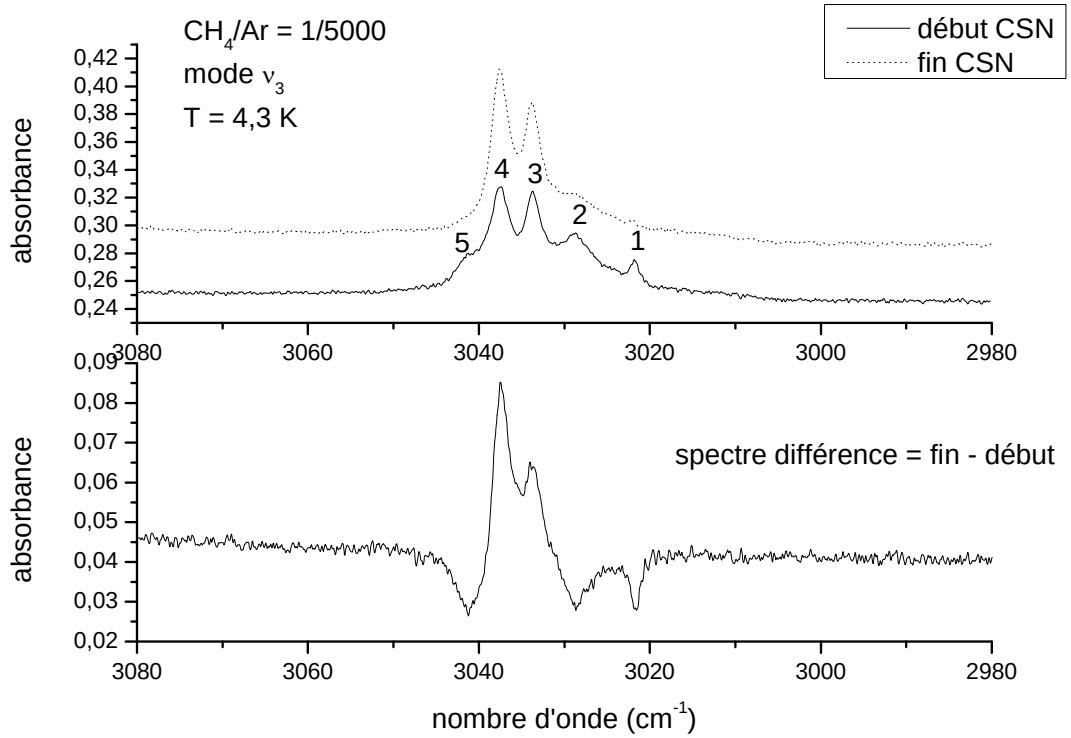

Figure 4.11 *Spectres du mode d'élongation du méthane en matrice d'argon pour un échantillon au 5000ème. Le spectre en pointillés est mesuré en fin d'expérience après 61 h, tandis que le spectre en traits pleins est mesuré en début d'expérience. La figure du bas montre le spectre différence entre la fin et le début de l'expérience.*

II.1.2. Attribution des raies dans le site CFC et le site HCP

Typiquement, pour un échantillon de méthane dans l'argon, avec une concentration de $\left[{CH_4}/{Ar} \right] = {1}/{5000}$, qui a subi une trempe à 20 K jusque 4.3 K, les raies du mode d'élongation sont mal définies et sont larges. Les ailes des raies voisines se recouvrent. Il est alors difficile de suivre l'évolution temporelle des raies de ro-vibration. Chamberland *et al.* [27] ont attribué les raies du mode ν_3, à partir de la variation en température de leur échantillon de méthane en matrice. Ils ont observé un déplacement de la bande de vibration vers les basses fréquences (environ -3 cm^{-1} pour l'argon et -7 cm^{-1} pour le krypton [27]). On observe également ce déplacement vers les basses fréquences, ainsi qu'un élargissement des raies jusqu'à n'en former plus qu'une à partir de 20 K. Le cristal se contracte lorsque la température diminue [27]. La raie prédominante R(0) à basse température, le devient de moins en moins. Celle qui devient la plus intense, à mesure que la température augmente, est la raie

Q(1) [27]. De plus, on observe que pour le méthane en matrice de krypton, les raies sont plus espacées. La raie P(1) n'est plus dans les pieds de la raie Q(1), comme c'est le cas pour la matrice d'argon.

Tableau 4.8 *Comparaison des fréquences à basse concentration et à basse température pour deux systèmes (méthane-argon et méthane-krypton) des données de Chamberland et de nos données pour le mode d'élongation. Les transitions des raies sont données en cm^{-1} et la concentration en %.*

Concentration	système	source	$P(1)$	$Q(1)$	$R(0)$	$R(1)$
0,06	$CH_4 - Ar$	[27]	3021,6	3028,6	3037,4	épaulement
0,06	$CH_4 - Kr$	[27]	3010,1	3018,3	3026,5	3030,0
0,02	$CH_4 - Ar$	Notre étude	3021,8	3028,9	3037,6	3041,7
0,02	$CH_4 - Kr$	Notre étude	3010,2	3018,2	3026,7	3030,7

Cependant, les raies d'un autre site de cristallisation possible peuvent être en dessous de celles du site CFC ou alors beaucoup trop larges et mal résolues, pour être détectables et pointées. De plus, d'après les travaux théoriques de Momose *et al.* [28] sur le mode d'élongation du méthane dans un cristal de *para*-H_2, il existe des raies correspondant à des transitions vers des niveaux d'énergie dédoublés ou détriplés. Ces levées de dégénérescence sont dues à la symétrie de la cage, dans laquelle est piégée la molécule de méthane. On peut comparer nos spectres avec ceux de Momose [28].

L'échantillon de Chamberland est un 5000ème, donc la concentration de méthane dans l'argon est de 0,02 %. On peut donc comparer les fréquences des raies de notre étude avec celles de Chamberland et collaborateurs, pour une concentration de 0,06 %.

La raie entre la raie R(0) et la raie Q(1), est également une raie R(0) car au cours du temps, celle-ci croît également comme la raie R(0). Il s'agit peut être d'une raie de l'autre site de cristallisation. On récapitule les attributions pour ce mode dans le tableau 4.9.

Tableau 4.9 *Tableau récapitulatif des attributions par auteur et proposition d'attribution des raies du mode d'élongation du méthane en matrice d'argon. La raie attribuée par Cabana* [1] *comme une R(1) de l'autre site est d'après notre expérience une raie qui croît : il s'agit peut être d'une R(0) du site HCP.*

Raie N°	Cabana [1] (cm^{-1})	Frayer [2] (cm^{-1})	Chamberland [27] (cm^{-1})	Ce travail (cm^{-1})	Proposition d'attribution	
1	3021,4 P(1)	3022,2 P(1)	3021,6 P(1)	3021,794	P(1)	CFC
2	3028,2 Q(1)	3029,1 Q(1)	3028,6 Q	3028,851	Q(1)	CFC
3	3033 R(1)'			3033,757	R(0)'	HCP
4	3037 R(0)	3037,1 R(0)	3037,4 R(0)	3037,615	R(0)	CFC
5sh	3041,8 R(1)	3041 R(1)	Non détectée	3041,284	R(1)	CFC

II.1.3. Comparaison des données expérimentales aux calculs théoriques

On compare nos données pour le mode d'élongation du méthane en matrice d'argon avec les données de Nishiyama *et al.* [4] dans la figure 4.12. Le spectre bâton est obtenu à partir des données calculées dans le tableau 4.10. La comparaison avec le spectre calculé théoriquement par Nishiyama nous montre que l'attribution des raies reste difficile pour le mode d'élongation à cause de l'élargissement des raies beaucoup trop important. De plus, il nous est impossible de distinguer les raies des deux sites de substitution possibles.

Tableau 4.10 *Nombres d'onde et intensités relatives des raies du mode d'élongation du méthane en matrice d'argon (site CFC) pour deux températures de spin différentes. Calcul de Nishiyama avec potentiel de Yasuda [23].*

Fréquence (cm^{-1})	Intensités relatives à $T_{spin} = 20$ K	Intensités relatives à $T_{spin} = 5$ K
$\nu(P(1))$=3022,50	0,33	0,33
$\nu(Q(1))$=3028,85	1	1
$\nu(R(0))$=3035,20	3,09	20,2
$\nu(R'(1))$=3037,60	0,59	0,59
$\nu(R(1))$=3037,90	0,67	0,67
$\nu(R''(1))$=3044,80	0,31	0,31
$\nu(R'''(1))$=3070,70	0,08	0,08

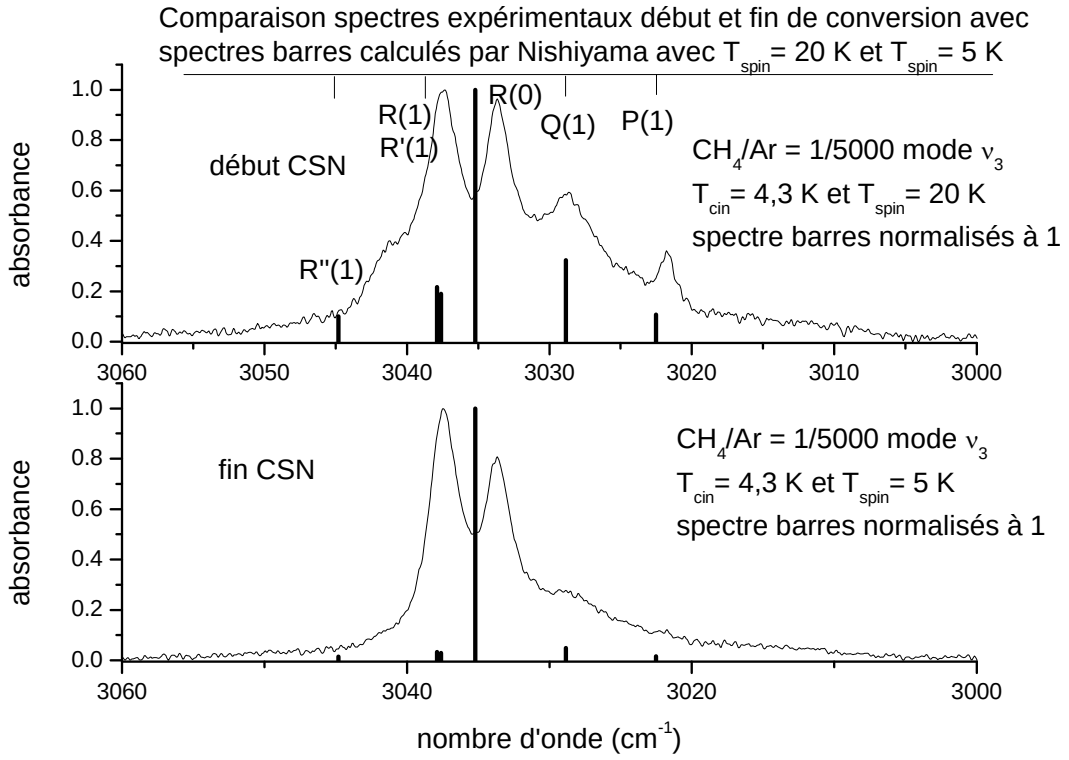

Figure 4.12 *Comparaison des spectres barres de Nishiyama avec nos spectres expérimentaux en début et fin de conversion d'un échantillon dilué de méthane en matrice d'argon à 4,3 K pour le mode d'élongation. Les lignes de bases des spectres expérimentaux sont corrigés et les spectres normalisés.*

Afin de compléter cette comparaison, nous avons utilisé la méthode de déconvolution pour mesurer les rapports de forces des raies observées. Concernant le mode d'élongation, seule une raie du potentiel site HCP de cristallisation est détectable par nos expériences, la raie R(0) de ce même site. Il nous est donc difficile de comparer les rapports de forces de raies pour ce mode entre les deux sites de cristallisation. Nous disposons, en revanche, d'assez de raies détectables, appartenant au site CFC partant de J = 0 et J = 1, pour pouvoir comparer les rapports de forces de raies avec la théorie.

Un doute persiste quant à la raie répertoriée comme étant une raie Q(1) et dont le temps de conversion (obtenu grâce à la déconvolution des spectres de l'échantillon dilué $[CH_4]/[Ar] = 1/5000$) de 200 ± 10 min, est proche de celui obtenu pour la raie R'(1) de l'autre site de cristallisation possible (HCP) qui est de l'ordre de 110 min. Or, on constate en calculant le rapport des forces de raies entre la raie R'(1) (attribution selon Cabana *et al.* [1]) et la raie Q(1), qu'il s'agit d'une droite décroissante. Il semblerait que la raie R'(1) attribuée ainsi par Cabana n'est pas une raie partant de J = 1 mais une raie partant de J = 0 : il s'agit d'une raie R'(0) du site de substitution (HCP) possible pour la molécule de méthane. La raie Q(1) est très certainement une raie associée au site CFC car les raies associées au site HCP hypothétique sont moins intenses dans la zone spectrale du mode d'élongation de la liaison C-H.

L'étude des rapports de forces de raies du mode d'élongation pour le méthane en matrice d'argon n'est pas concluante. On ne retrouve pas les rapports des forces de raies de Nishiyama. Cela est certainement dû au fait que toutes les raies perturbent leurs voisines, rendant difficile la mesure des intensités.

II.2. Attribution des raies d'absorption du méthane en matrice de krypton

II.2.1 Etiquetage des niveaux et proposition d'attribution dans les sites CFC et HCP

On étiquette les niveaux de la même manière que dans l'argon. Le tableau 4.11 donne l'attribution faite par plusieurs auteurs et notre proposition d'attribution. Les conclusions sont les mêmes que pour l'argon. La seule différence est que l'on n'observe plus la raie R(0) du site HCP, mais uniquement les raies CFC.

Tableau 4.11 *Tableau récapitulatif des attributions par auteur et proposition d'attribution des raies du mode d'élongation du méthane en matrice de krypton.*

Numéro raie	Cabana [1] Attribution et fréquence (cm^{-1})	Chamberland [27] Attribution et fréquence (cm^{-1})	Notre étude fréquence (cm^{-1})	Proposition d'attribution	Proposition de site de cristallisation
1	3028,4 R(1)	3030,0 R(1)	3030,7	R(1)	Site A (CFC)
2	3024,8 R(0)	3026,5 R(0)	3026,7	R(0)	Site A (CFC)
3	3016,6 Q(1)	3018,3 Q	3018,2	Q(1)	Site A (CFC)
4	3008,3 P(1)	3010,1 P(1)	3010,2	P(1)	Site A (CFC)

II.2.2. Comparaison des données expérimentales aux calculs théoriques

La comparaison du spectre dans le mode d'élongation du méthane en matrice de krypton avec les calculs de Nishiyama, donne les mêmes conclusions qu'en matrice d'argon.

Tableau 4.12 *Nombres d'onde et intensités relatives des raies du mode d'élongation du méthane en matrice de krypton (site CFC) pour deux températures de spin différentes. Calcul de Nishiyama [4] avec potentiel de Yasuda [23].*

Raie, nombre d'onde(cm^{-1})	Intensités relatives à $T_{spin} = 20$ K	Intensités relatives à $T_{spin} = 5$ K
$\nu(P(1))$=3010,30	0,33	0,33
$\nu(Q(1))$=3018,2	1	1
$\nu(R(0))$=3026,10	3,02	18,0
$\nu(R'(1))$=3029,50	0,57	0,57
$\nu(R(1))$=3029,80	0,64	0,64
$\nu(R''(1))$=3037,40	0,33	0,33
$\nu(R'''(1))$=3059,10	0,11	0,11

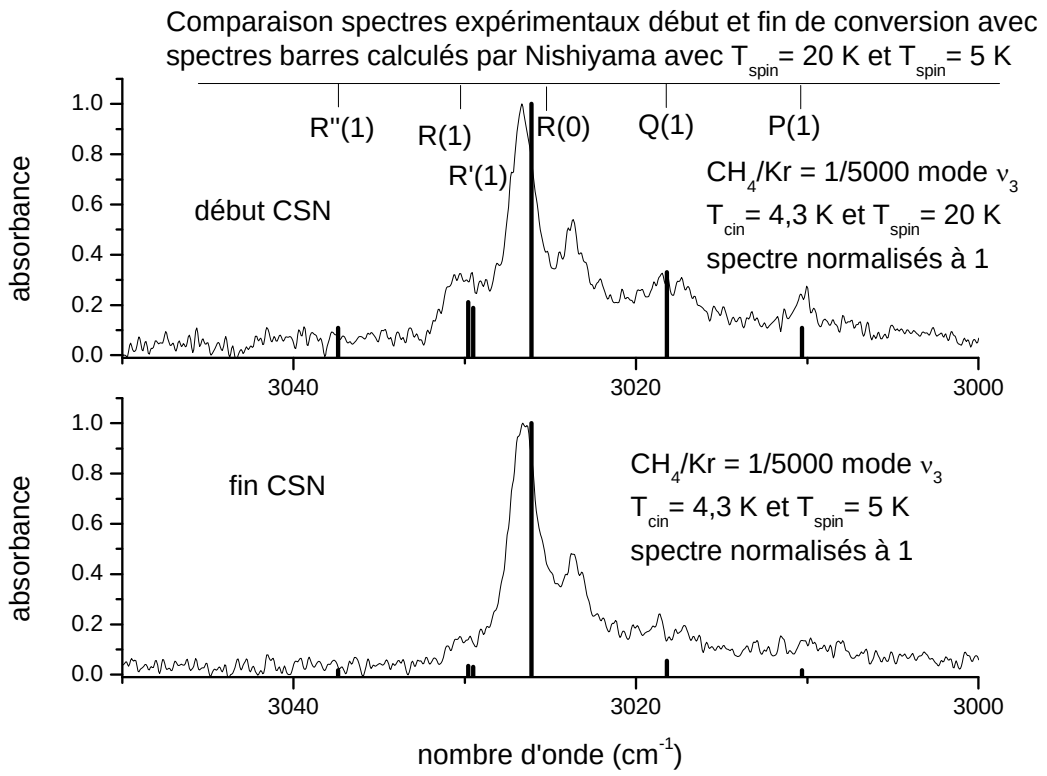

Figure 4.13 *Comparaison des spectres barres de Nishiyama avec nos spectres expérimentaux en début et fin de conversion d'un échantillon dilué de méthane en matrice de krypton à 4,3 K pour le mode d'élongation. La ligne de base est corrigée et les spectres sont normalisés (division par le maximum d'intensité, ici la raie R(0)).*

III. Conclusions

Le spectre du méthane dans les deux régions des modes de vibration ν_3 et ν_4 détectables dans l'infrarouge, est décalé en fréquence lorsque la molécule se trouve en matrice de gaz rare. Nous avons proposé une attribution pour les deux modes de pliage et d'élongation des raies visibles du méthane en matrice d'argon et de krypton. Dans ces deux matrices, deux structures cristallines cohabitent. Le spectre se décompose en raies rovibrationnelles associées à des molécules piégées dans un site CFC et d'autres appartenant aux transitions de la molécule piégée dans un site simple HCP.

Notre étude expérimentale a été comparée avec succès aux données théoriques de Nishiyama *et al.* [4] pour le mode de pliage ν_4 dans le cas du site CFC. L'étude des rapports de forces de raies des raies du site CFC dans les deux matrices, a permis de retrouver les valeurs théoriques de Nishiyama *et al.* [4]. En revanche, ni l'étude du mode d'élongation pour

les deux matrices, ni l'étude des forces de raies pour le mode de pliage des raies du site HCP, n'a donné de résultats comparables à ceux de la théorie de Nishiyama.

Nous avons utilisé un modèle simple de rotation gênée de la molécule dans un site CFC, dans les deux matrices, pour le mode de pliage. Cette rotation gênée du méthane est caractérisée par l'existence d'une constante de rotation « effective ». L'écart entre les deux premiers niveaux d'énergie, trouvé par cette méthode, est en accord avec les valeurs de Nishiyama [4] et Smith [22].

Nous avons donc obtenu un jeu de données cohérent pour décrire la spectroscopie du méthane dans la région du mode de pliage dans le site CFC aussi bien en matrice d'argon que de krypton. L'attribution des raies rovibrationnelles, leur association aux espèces de spin *ortho (F)* et *meta (A)* et la consistance des calculs théoriques dans le site HCP et CFC en fait une région favorable pour l'étude de la conversion de spin nucléaire. Les données pourront être interprétées, notamment à partir de la description de la structure énergétique rotationnelle, prédite par Nishiyama *et al*. [4].

Références du Chapitre IV

[1] A. Cabana, G. B. Savitsky, and D. F. Hornig, J.Chem.Phys. 39 (1963) 2942.
[2] F. H. Frayer and G. E. Ewing, Journal of Chemical Physics 48 (1968) 781.
[3] H. P. Hopkins, R. F. Curl, and K. S. Pitzer, Journal of Chemical Physics 48 (1968) 2959.
[4] K. Nishiyama and T. Yamamoto, Journal of Chemical Physics 58 (1973) 1001.
[5] B. Nelander, J.Chem.Phys 82 (1985) 5340.
[6] L. H. Jones, S. A. Ekberg, and B. I. Swanson, J.Chem.Phys. 85 (1986) 3203.
[7] L. H. Jones and S. A. Ekberg, J.Chem.Phys. 87 (1987) 4368.
[8] M. G. Govender and T. A. Ford, Journal of Molecular Structure 550-551 (2000) 445.
[9] E. Knözinger, E. Babka, and D. Hallamasek, J. Chem. Phys 105 (2001) 8176.
[10] M. Prager and W. Langel, J. Chem. Phys. 88 (1988) 7995.
[11] Y. Ozaki, Journal of the Physical Society of Japan 59 (1990) 1277.
[12] T. Momose, H. Katsuki, H. Hoshina, N. Sogoshi, T. Wakabayashi, and T. Shida, J.Chem.Phys 107 (1997) 7717.
[13] T. Momose, M. Miki, T. Wakabayashi, T. Shida, M. C. Chan, S. S. Lee, and T. Oka, Journal of Chemical Physics 107 (1997) 7707.
[14] S. Tam, M. E. Fajardo, H. Katsuki, H. Hoshina, T. Wakabayashi, and T. Momose, Journal of Chemical Physics 111 (1999) 4191.
[15] M. Miki and T. Momose, Low Temperature Physics 26 (2000) 661.
[16] Y. Miyamoto, M. Fushitani, D. Ando, and T. Momose, J.Chem.Phys 128 (2008) 114502.
[17] J. Manz, Journal of the American Chemical Society 102 (1980) 1801.
[18] C. Boursier, Habilitation à diriger des Recherches, Université Pierre et Marie Curie, Paris (2007)
[19] G. Herzberg, Molecular spectra and molecular structure II. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules, D. Van Nostrand Compagny, Inc., Princeton, New Jersey, 1967.
[20] A. G. Robiette, Journal of molecular spectroscopy 86 (1981) 143.
[21] T. Momose, H. Hoshina, M. Fushitani, and H. Katsuki, Vibrational Spectroscopy 34 (2004) 95.
[22] D. Smith, Chemical Physics 220 (1997) 279.
[23] H. Yasuda, Progress of Theoretical Physics 45 (1971) 1361.
[24] J. T. Hougen, MTP International Reviews of Science, Physical Chemistry, edited by D. A. Ramsay (Butterworth, London, 1976) 3 (1976) 75.
[25] C. Pardanaud, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (2007)
[26] 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, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 60 (1998) 665.
[27] A. Chamberland, R. Belzile, and A. Cabana, Canadian Journal of Chemistry 48 (1970) 1129.
[28] T. Momose, Journal of Chemical Physics 107 (1997) 7695.

Chapitre V

Conversion de spin nucléaire du méthane en matrice d'argon et de krypton

Ce chapitre présente les études que nous avons mené pour comprendre les mécanismes sous-jacents à la conversion de spin nucléaire du méthane et essayer de mettre en évidence, expérimentalement, les paramètres environnementaux qui interviennent en matrice d'argon et de krypton. Notre but est de mieux cerner les paramètres qui interviennent dans la conversion de spin nucléaire d'origine intrinsèque à la matrice.

Dans une première partie, nous décrivons les méthodes utilisées pour mesurer l'évolution des populations des espèces F (*ortho*) et A (*meta*), à partir des spectres infrarouges, dans la région du mode de pliage ν_4 ainsi que les problèmes rencontrés.

Dans une deuxième partie, nous montrons l'évolution du taux de conversion en fonction de la concentration de méthane dans l'échantillon. Nous montrons qu'il existe, comme pour l'eau en matrice de gaz rare, deux régimes de concentration. Dans un régime concentré, deux contributions induisent la conversion de spin nucléaire. La première est d'origine intermoléculaire et produit une dynamique temporelle qui s'écarte d'une simple décroissance exponentielle. La deuxième contribution est dite « intrinsèque » et supposée due à des interactions intramoléculaires, car elle ne varie pas avec la concentration et est la seule qui subsiste pour les échantillons dilués.

Dans une troisième partie, nous nous concentrons sur le comportement de la contribution « intrinsèque » en fonction de la température dans les matrices d'argon et de krypton. A partir de modèles d'interaction avec les modes de phonons du cristal de gaz rare (un phonon, processus Orbach multiphononique et processus Raman), nous proposons une interprétation des différences observées dans les sites cristallins Hexagonal Compact (HCP) et Cubique à Faces Centrées (CFC) dans les matrices d'argon et de krypton.

I. Méthode d'analyse des données pour la détermination des taux de conversion de spin du méthane en matrice de gaz rares

Notre but ici est de mesurer la dynamique de conversion de spin nucléaire en fonction de deux paramètres que sont la concentration en molécules actives et la température. Pour obtenir la cinétique des populations des espèces de spin (ici *ortho-F* et *meta-A*), il est nécessaire de pouvoir mesurer au cours du temps les intensités intégrées des raies rovibrationnelles, associées à chacune des espèces, dans la région spectrale étudiée. Les raies étant fortement coalescées, dans la région spectrale du mode d'élongation antisymétrique ν_3, nous avons limité notre étude au mode de pliage ν_4. Cependant, comme le montre la figure 5.1, les raies rovibrationnelles, relativement bien définies à faible concentration (figure 5.1.a), s'élargissent à mesure que la température (figure 5.1.b) ou la concentration augmente (figure 5.1.c). La mesure devient difficile dans ces cas. Le calcul de la différence entre le spectre juste après une trempe depuis 20 K et un spectre obtenu après un temps suffisant pour que le système s'équilibre (appelé dans la suite « spectre de fin de conversion ») permet néanmoins de montrer les régions spectrales qui évoluent au cours du temps (cf figure 5.1.). A partir de ce spectre de différence, il est possible de définir les bornes des différentes raies rovibrationnelles étudiées. Cette détermination, relativement aisée pour les échantillons dilués à basse température, devient très imprécise à mesure que les raies s'élargissent. C'est pourquoi nous avons dû limiter nos mesures aux raies P(1), Q(1) et R(1) dans le site *CFC* et à la raie double P(1) dans le site *HCP,* dans la gamme de température 4,2-10 K dans l'argon et 4,2-8 K dans le krypton.

Pour mesurer l'évolution des intensités, un programme Matlab permet d'enregistrer dans un fichier l'intégrale de la différence entre le spectre obtenu en fin de conversion et le spectre mesuré à l'instant t, sur des bornes prédéfinies. Cette opération est répétée pour tous les spectres enregistrés au cours de la conversion, soit environ de 150 à 300 spectres, selon l'expérience étudiée et selon l'échantillon. La figure 5.2.a montre l'évolution au cours du temps de la différence d'intensité de la raie P(1), associée au site *CFC,* pour un échantillon dilué ($[CH_4]/[Ar] = 1/5000$) à 4,3 K. Pour les différentes conditions étudiées, nous avons ajusté les données par une loi de décroissance exponentielle. Par la suite, nous appellerons le temps caractéristique τ de cette exponentielle, « temps de conversion », bien que dans le cas des échantillons concentrés,+ ce terme soit impropre. Le « taux de conversion » expérimental sera défini par $k = 1/\tau$ et donné en min^{-1}.

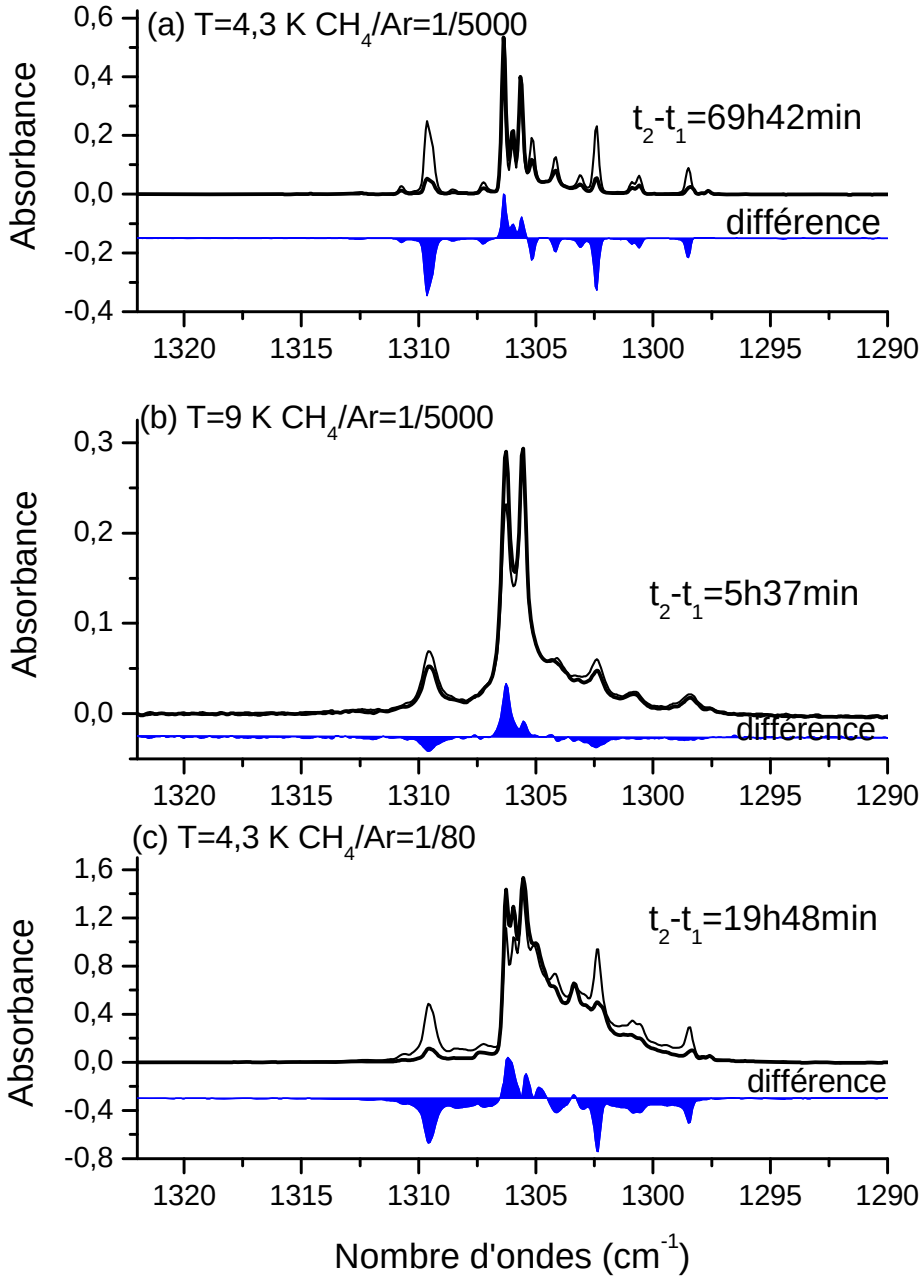

Figure 5.1 *Evolution du spectre d'absorption dans la région spectrale du mode ν_4 du méthane piégé en matrice d'Argon pour différentes conditions de température et de concentration. Le spectre est montré juste après une trempe depuis la température 20 K (trait fins) puis après un certain temps t_2-t_1 (trait épais) ainsi que la différence pour (a) 4,3 K et concentration $[CH_4]/[Ar]=1/5000$, (b) 9 K et $[CH_4]/[Ar]=1/5000$ et (c) 4,3 K et [CH4]/[Ar]=1/80*

II. Effet de la concentration sur la conversion de spin nucléaire de CH_4 piégé en matrice d'argon dans le site CFC.

II.1. Dynamique temporelle de la conversion en fonction de la concentration

La figure 5.2 montre une comparaison de l'évolution temporelle de l'intensité de la raie P(1), associée aux espèces de spin F (*ortho*), pour deux concentrations. Deux constatations peuvent être faites. Lorsque la concentration augmente, la cinétique s'écarte d'une simple décroissance exponentielle et la conversion s'accélère. Bien que la dynamique ne soit pas exponentielle dans le cas des échantillons concentrés, il est commode dans un premier temps de comparer les « taux de conversion » extraits de l'ajustement par une exponentielle. Le temps de conversion qui est d'environ 410 minutes pour une concentration de 1/5000 passe à 340 minutes pour une concentration de 1/200. Nous avons pu confirmer par cette étude, le comportement observé dans le cas de l'eau piégée en matrice de gaz rare [1]. Dans le cas de l'eau, il a été montré que les termes d'interaction dipôle magnétique-dipôle magnétique intermoléculaires, couplés à un processus d'émission d'un phonon à la fréquence de la transition entre les deux états rotationnels les plus bas, permettaient de rendre compte des données expérimentales pour les spectres concentrés. La répartition aléatoire des molécules dans l'échantillon est à l'origine du comportement non exponentiel. Le fait d'augmenter la concentration a pour conséquence de diminuer la distance moyenne entre molécules, d'où l'accélération observée. Il semble que, dans le cas du méthane, le même phénomène apparaisse.

II.2. Evolution des « taux de conversion » en fonction de la concentration

Les taux obtenus pour des concentrations 1/80, 1/100,1/200,1/500,1/5000 et 1/10000 à 4,3 K sont reportés sur la figure 5.3 et comparés aux valeurs rapportées par Grieger *et al.* [2]. Comme dans le cas de l'eau, on note une forte décélération de la conversion au fur et à mesure que la concentration diminue pour atteindre un plateau observable, dès que la concentration atteint 1/5000. A forte dilution, il subsiste un taux de conversion dit « intrinsèque », dont l'origine n'est pas complètement élucidée. Le même phénomène était apparu dans le cas de l'eau [1].

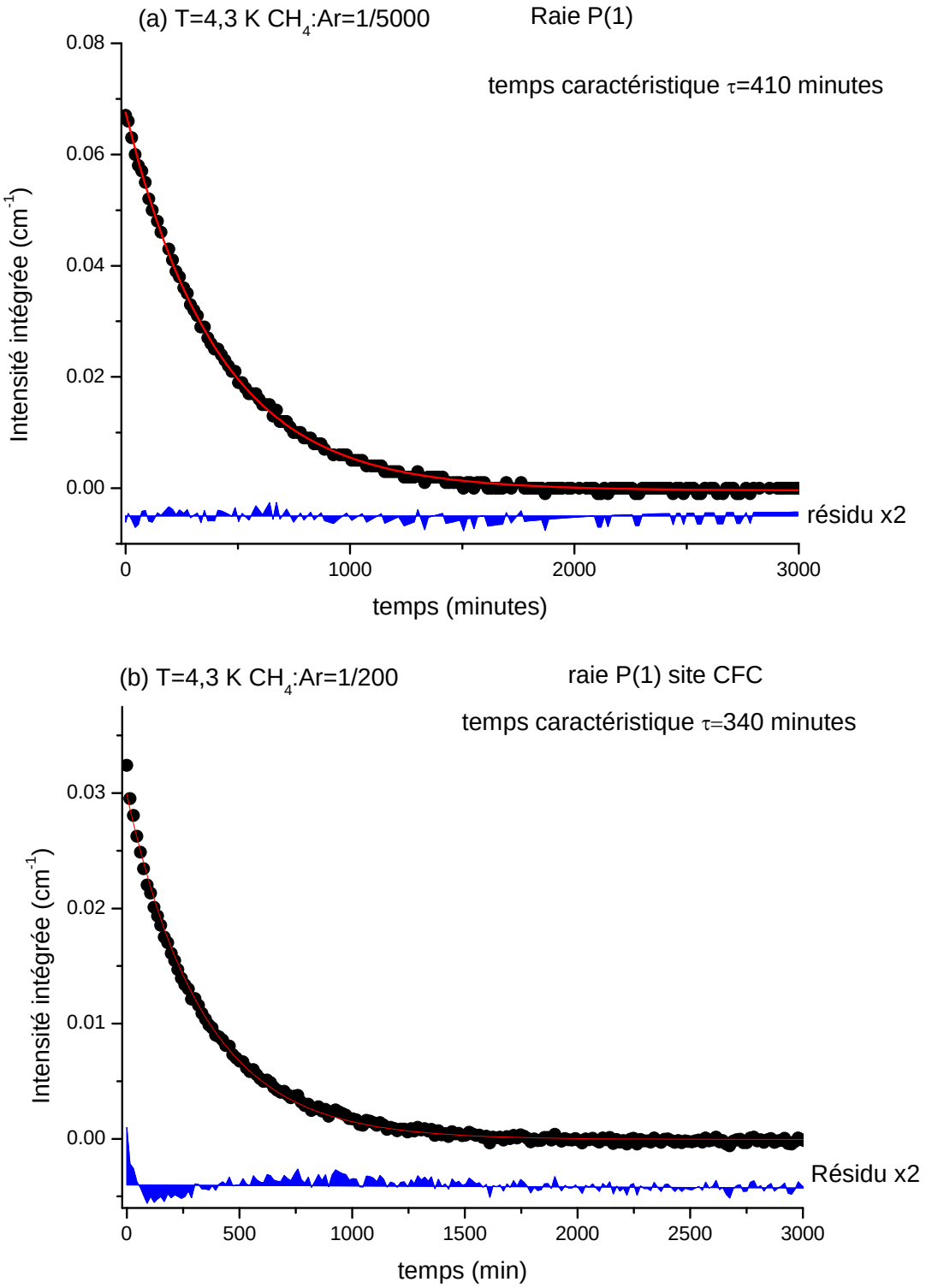

Figure 5.2 *Evolution de l'intensité de la raie P(1) du méthane en matrice d'argon (site CFC) en fonction du temps à 4,3 K et pour deux concentrations de [CH_4]/[Ar] (a)1/5000 et (b) 1/200. Le résidu représente la différence entre les données expérimentales et le résultat de l'ajustement par une décroissance exponentielle.*

Une origine possible est le couplage des états de spin nucléaire *via* des interactions intramoléculaires de type spin-rotation, activées par une distorsion des états rotationnels, induite par les atomes de la cage. On distinguera donc deux régimes de concentration : le « régime concentré » pour lequel la conversion est induite par les deux contributions, intermoléculaire et « intrinsèque », et le « régime dilué » où seule la contribution « intrinsèque » subsiste. On peut extraire des « taux de conversion » expérimentaux, les contributions des interactions intermoléculaires k_{inter} via la relation suivante :

$$k_{inter} = k - k_{int} \tag{5.1}$$

La valeur du taux intrinsèque k_{int} dans le cas de CH_4 dans le site CFC de l'Ar à 4,3 K est estimée à 0,0022 min^{-1} et est supérieure à celle obtenue pour l'eau (0.0014 min^{-1}), sans doute à cause de la proximité des niveaux d'énergie rotationnelle (typiquement 10 cm^{-1}) dans le méthane, par rapport aux niveaux de l'eau (environ 20 cm^{-1}). L'évolution du taux intermoléculaire k_{inter}, en fonction de la dilution, est représentée sur la figure 5.4 et comparée aux valeurs mesurées pour l'eau en matrice d'argon [1]. Les contributions pour les deux molécules sont proches, ce qui laisse supposer que les interactions magnétiques spin-spin sont du même ordre de grandeur entre les molécules d'eau et entre molécules de méthane. Lors de nos expériences, il n'a pas été possible de mesurer les taux de conversion pour des concentrations supérieures à 1/80 dans le site CFC. La mesure réalisée par Grieger *et al.* [2] semble montrer que la conversion s'accélère dramatiquement au-delà de cette concentration. La validité de la comparaison doit néanmoins être pondérée par le fait que les mesures de Grieger *et al*. [2] ont été réalisées par diffusion inélastique de neutron et qu'elles ne permettent pas de distinguer les deux sites cristallins CFC et HCP. Nous avons montré (section III.2.2) que la conversion est plus rapide dans le site HCP que dans le site CFC. Il est donc possible que la valeur réelle pour le CFC soit en dessous de celle rapportée par Grieger *et al.* [2]. La même remarque peut être faite pour les études en température. La valeur de Grieger *et al.* [2], obtenue à 2 K (figure 5.3), correspond à un échantillon concentré, donc sera difficilement comparable aux taux de conversion « intrinsèques » que nous avons mesuré en fonction de la température (voir section III.2.1).

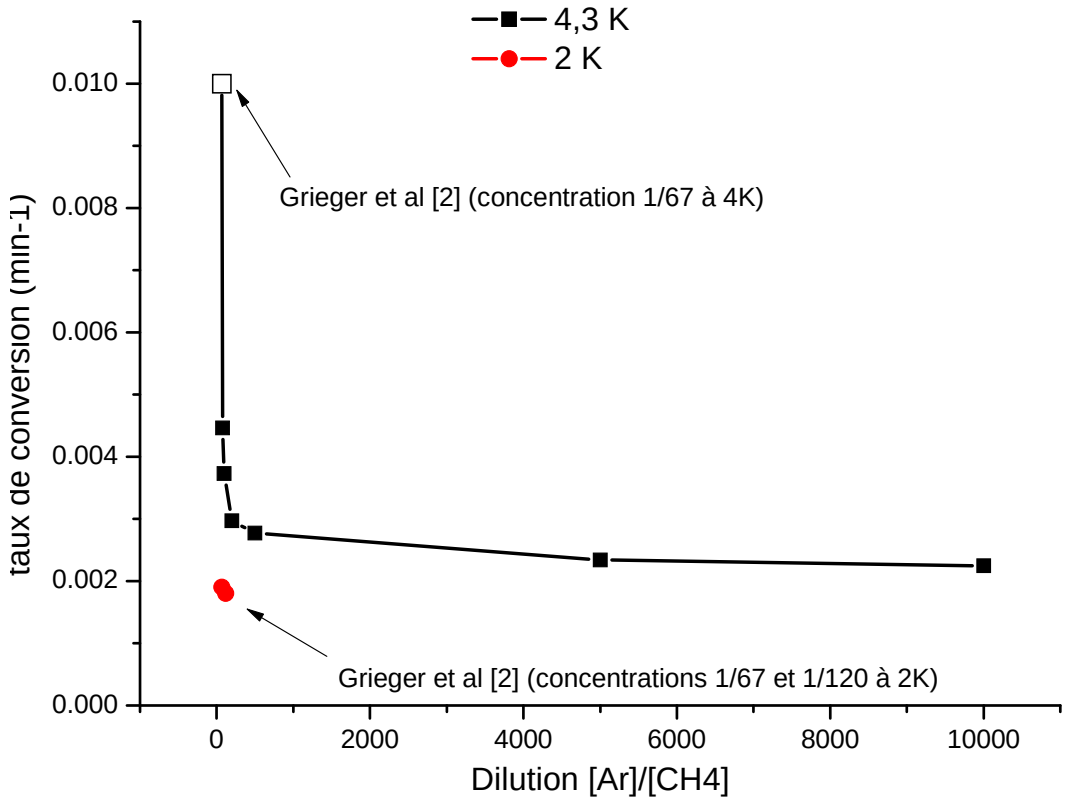

Figure 5.3 *Effet de concentration sur les taux de conversion de spin du méthane en matrice d'argon à 4,3 K (carrés). L'étude est menée pour des concentrations comprises entre 1/80 et 1/10000. Le point le plus haut est une donnée tirée de l'article de Grieger et al [2] pour un échantillon obtenu pour une concentration 1/67 à une température finale de 4 K. Les deux ronds représentent des taux de CSN du méthane en matrice d'Argon mesurés par Grieger [2] à deux concentrations (1/67 et 1/120) à 2 K.*

II.3. Commentaire sur la notion de « taux de conversion » d'origine intermoléculaire

Si, dans une première approche, ajuster la dynamique temporelle par une simple exponentielle, permet de distinguer les régimes « concentré » et « dilué », cette méthode n'est pas suffisante pour décrire complètement la dynamique du système. En effet, lorsque les interactions intermoléculaires pilotent la conversion, l'évolution des populations de spin devient très sensible aux nombres de molécules ayant un spin nucléaire non nul (I = 2 pour les espèces A et I = 1 pour les espèces F) dans la matrice à l'instant t.

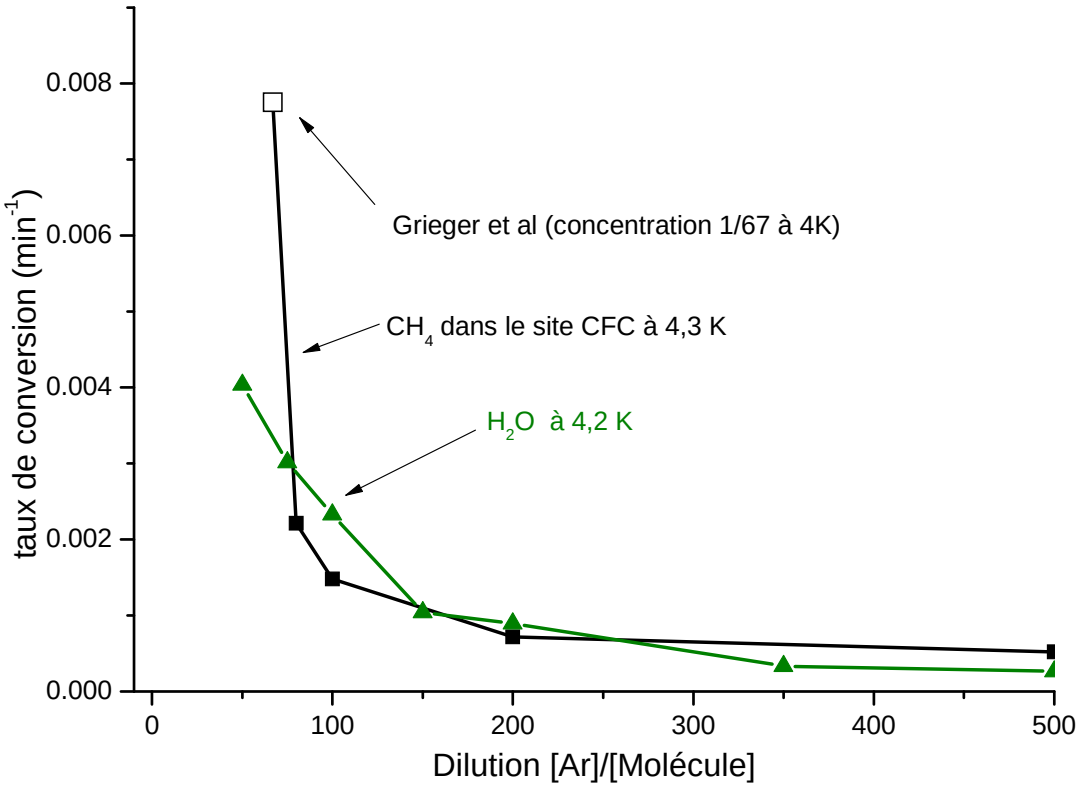

Figure 5.4 *Contribution du taux de CSN d'origine intermoléculaire du CH_4 (carrés pleins) et H_2O (triangles pleins) isolés en matrice de gaz rare en fonction de la dilution en molécules dans l'échantillon. Les données pour le méthane ont été obtenues à 4,3 K tandis que les données pour l'eau proviennent de mesures à 4,2 K et sont tirées de la thèse de Cédric Pardanaud [1].*

La fraction de molécules dans l'un ou l'autre des états de spin nucléaire à l'instant initial, pris juste après la trempe depuis 20 K, va influer sur la valeur du taux intermoléculaire k_{inter}. Comme la trempe n'est pas instantanée, une partie des molécules va se convertir pendant ce refroidissement. Nous avons donc extrait des spectres enregistrés juste après trempe, les intensités des raies R(0) et R(1) dans le site CFC, à l'aide de la méthode de déconvolution décrite dans le chapitre IV. Le rapport des populations F sur l'état rotationnel J = 1 et A sur le l'état rotationnel J = 0 est alors donné par :

$$\left(\frac{n_{F,J=1}}{n_{A,J=0}}\right) = \frac{F_{R(1)}}{F_{R(0)}} \times \frac{I_{R(0)}}{I_{R(1)}} \qquad (5.2)$$

Les valeurs trouvées pour les différentes concentrations sont données dans le tableau 5.1. Pour la plus faible concentration, la valeur trouvée est proche de la valeur de 1,16 attendue pour un gaz de méthane équilibré à 20 K (voir figure 1.1 Chapitre I). On a bien piégé un équilibre de spin à 20 K. Tandis que pour les échantillons concentrés, les quelques minutes que prend le refroidissement sont suffisantes pour convertir 30 % des molécules (voir chapitre II, section IV.2.). Le taux de conversion est donc largement sous-estimé par un ajustement exponentiel. Sans une modélisation réaliste de la dynamique temporelle, la comparaison des processus dans les régimes « concentré » et « dilué » s'avère difficile. Par la suite, nous nous concentrerons sur les mesures de taux de conversion en régime dilué.

Tableau 5.1 : *Tableau récapitulatif pour trois concentrations des rapports entre isomères de spin du méthane en matrice d'Argon à 4,2 K juste après la trempe depuis 20 K.*

concentration	$[CH_4]/[Ar]=1/5000$	$[CH_4]/[Ar]=1/200$	$[CH_4]/[Ar]=1/80$
$n_F(t=0)/n_A(t=0)$	1,06	0,89	0,85

III. Effet de température sur la conversion de spin nucléaire du CH_4 en matrice de gaz rare pour les échantillons dilués

III.1 Processus permettant la relaxation de l'énergie rotationnelle vers les populations de phonons de la matrice

La conversion de spin du méthane est induite par l'action d'un gradient de champ magnétique (d'origine intra et inter moléculaire) qui a pour conséquence de créer des « oscillations de Rabi » entre deux états de spins nucléaire. La relaxation de l'énergie rotationnelle, induite par l'environnement, doit permettre de fixer la molécule dans l'état rotationnel le plus bas en énergie. Ce processus dit « de relaxation quantique » a largement été étudié en phase gazeuse [3 , 4] pour des molécules en interaction avec des surfaces [5 , 6 , 7] et a permis, entre autre, d'estimer les temps de conversion caractéristiques dans les milieux astrophysiques [8]. Dans le cas de l'eau en matrice de gaz rare [1], ce modèle a été adapté pour calculer les contributions intermoléculaires et leur influence sur la cinétique de conversion. L'énergie en excès, accumulée par la molécule, est dissipée vers le réseau constitué des atomes de la matrice, *via* l'excitation de modes de vibration collectifs appelés

phonons. La relaxation de l'excès d'énergie rotationnelle, lors de la conversion de spin nucléaire du méthane en matrice, résulte de l'action combinée de trois processus, dont les schémas de principe sont donnés dans la figure 5.5 :

(a) Le processus direct : mettant en jeu deux niveaux d'énergie : le fondamental $|a\rangle$ et le premier niveau excité $|b\rangle$, avec émission d'un phonon de même énergie que ω_{01}, l'écart en énergie entre les deux niveaux. Il s'agit d'un processus du premier ordre.

(b) Le processus Raman : processus du second ordre dans la théorie des perturbations dépendant du temps, mettant en jeu trois niveaux $|a\rangle, |b\rangle$ et un niveau intermédiaire $|c\rangle$ dit « virtuel ». Il y a simultanément absorption d'un phonon d'énergie équivalente à l'écart entre le niveau $|b\rangle$ et le niveau intermédiaire $|c\rangle$ « virtuel » et émission d'un phonon d'énergie égale à l'écart entre le niveau fondamental et le niveau intermédiaire.

(c) Le processus Orbach : Il implique un processus séquentiel. Les molécules passent par un état intermédiaire résonant $|c\rangle$, en absorbant un phonon d'énergie Δ_1, avant de réémettre un phonon d'énergie égale à l'écart entre le niveau fondamental et le niveau intermédiaire soit $\Delta_1 + \omega_{01}$.

A une température donnée, chacun des trois processus peut exister *a priori*. Il existe des lois de dépendance en température, du temps de relaxation des spins nucléaires du méthane. La prédominance d'un des processus dépend de la température du milieu (ici de notre échantillon). A basse température, le processus direct est dominant et évolue peu avec la température. Dès que la température augmente (typiquement dans notre cas, à partir de 4 K – 5 K), les phonons de plus haute énergie augmentent en population : les processus à deux phonons peuvent avoir lieu.

Dans les paragraphes suivants, nous modélisons les mécanismes de relaxation de l'énergie rotationnelle, lors de la conversion de spin nucléaire du méthane, en s'inspirant des travaux expérimentaux et théoriques, effectués sur des ions atomiques piégés dans des complexes hydratés ([9-11]).

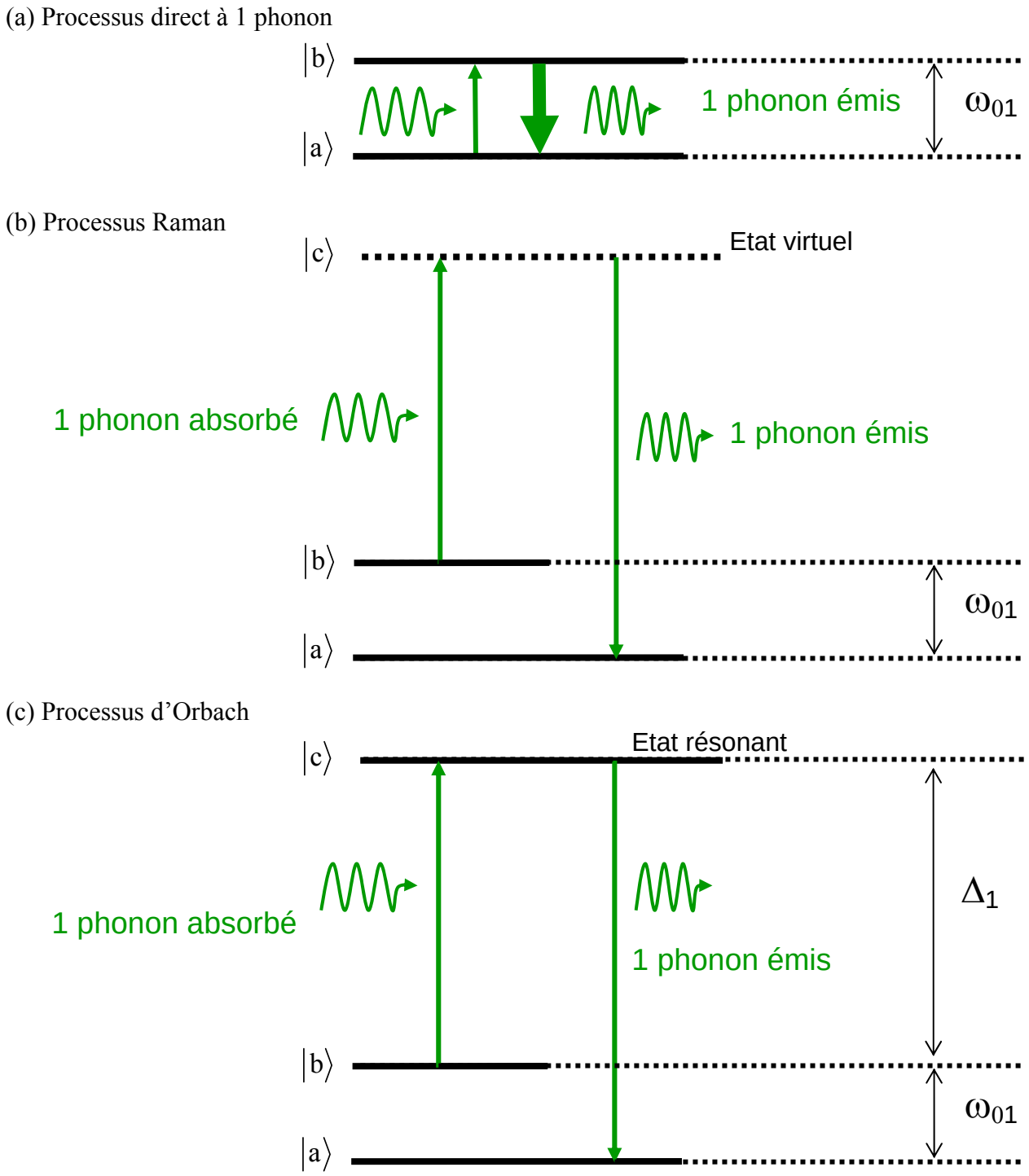

Figure 5.5 *Schéma de principe des processus (direct à 1 phonon, Raman et Orbach) permettant la relaxation de l'énergie rotationnelle vers les modes de phonons de la matrice au cours de la conversion de spin nucléaire d'un état* $|b\rangle$ *vers un état* $|a\rangle$. ω_{01} *correspond à l'écart énergétique entre les états* $|b\rangle$ *et* $|a\rangle$, Δ_1 *à l'écart énergétique entre l'état intermédiaire* $|c\rangle$ *et l'état* $|b\rangle$ *dans le cas du processus d'Orbach.*

III.1.1 Processus direct

Le processus direct est dominant dans la zone des basses températures. Dans notre cas, il s'agit typiquement de la zone se situant entre 0 K et 4 K. Nous reprenons l'hypothèse de Scott & Jeffries [9] et Pescia [10] selon laquelle les phonons sont à la même température tout au long de l'expérience. Dans un bain thermique, p, le nombre moyen de phonons d'énergie δ, garde sa valeur à l'équilibre :

$$p = \overline{p} = \overline{p}_0(\delta) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\delta}{k_B T}\right) - 1} \tag{5.3}$$

avec k_B la constante de Boltzmann, T la température. On appelle $W_{b\to a} = B\left[\overline{p}_0(\delta = \omega_{01}) + 1\right]$ la probabilité de transition par unité de temps du niveau supérieur $|\mathrm{b}\rangle$ vers le niveau inférieur $|\mathrm{a}\rangle$ (émission) et inversement on a $W_{a\to b} = B\left[\overline{p}_0(\delta = \omega_{01})\right]$ la probabilité de transition de $|\mathrm{a}\rangle$ vers $|\mathrm{b}\rangle$ (absorption) avec B, une constante indépendante de la température [9, 10].

Soient n_a et n_b les fractions de population sur les deux niveaux. Si on suppose que seuls les états $|\mathrm{a}\rangle$ et $|\mathrm{b}\rangle$ sont suffisamment peuplés (ce qui est vrai dans le cas du méthane en matrice d'argon à 4,3 K), les fractions de populations sur les deux états sont donnés par :

$$n_a + n_b = 1 \tag{5.4}$$

Les populations suivent les équations différentielles suivantes :

$$\frac{dn_a}{dt} = n_b \times W_{b\to a} - n_a \times W_{a\to b} = W_{b\to a} - n_a(W_{b\to a} + W_{a\to b}) \tag{5.5}$$

$$\frac{dn_b}{dt} = n_a \times W_{a\to b} - n_b \times W_{b\to a} = W_{a\to b} - n_b(W_{a\to b} + W_{b\to a}) \tag{5.6}$$

Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint,

$$\left.\frac{dn_a}{dt}\right)_{eq} = W_{b\to a} - n_a^{eq}(W_{b\to a} + W_{a\to b}) = 0 \tag{5.7}$$

$$\left.\frac{dn_b}{dt}\right)_{eq} = W_{a\to b} - n_b^{eq}(W_{a\to b} + W_{b\to a}) = 0 \tag{5.8}$$

Qui donne la relation $n_b^{eq} / n_a^{eq} = W_{a\to b} / W_{b\to a}$ (5.9)

La solution de l'équation (5.6) est alors de la forme :

$$n_b(t) = n_b^{eq} + \left(n_b\left(t=0\right) - n_b^{eq}\right)e^{\left(\frac{-t}{\tau}\right)} \tag{5.10}$$

avec $1/\tau = W_{a\to b} + W_{b\to a}$ (5.11)

Le taux de conversion via ce processus direct est alors donné par [10] :

$$k = 1/\tau = W_{a\to b} + W_{b\to a} = B\left[2\overline{p}_0(\omega_{01}) + 1\right] \tag{5.12}$$

$$k = B\left[\frac{2}{\exp\left(\omega_{01}/k_BT\right) - 1} + 1\right] = B\left[\frac{\exp\left(\omega_{01}/k_BT\right) + 1}{\exp\left(\omega_{01}/k_BT\right) - 1}\right] \tag{5.13}$$

$$k = B\left[\frac{e^{\left(\omega_{01}/2k_BT\right)}e^{\left(\omega_{01}/2k_BT\right)} + e^{\left(\omega_{01}/2k_BT\right)}e^{\left(-\omega_{01}/2k_BT\right)}}{e^{\left(\omega_{01}/2k_BT\right)}e^{\left(\omega_{01}/2k_BT\right)} - e^{\left(\omega_{01}/2k_BT\right)}e^{\left(-\omega_{01}/2k_BT\right)}}\right] = B\left[\frac{e^{\left(\omega_{01}/2k_BT\right)} + e^{\left(-\omega_{01}/2k_BT\right)}}{e^{\left(\omega_{01}/2k_BT\right)} - e^{\left(-\omega_{01}/2k_BT\right)}}\right] \tag{5.14}$$

D'où l'expression suivante du taux de relaxation dû au processus direct [9]

$$k_{direct} = B \times \coth\left(\omega_{01}/2k_BT\right) \tag{5.15}$$

Pour notre gamme de températures étudiées expérimentalement (jusque 10 K au maximum pour les deux matrices), on a $\omega_{01} > k_BT$. Alors, le taux de conversion lorsque T tend vers 0 K peut être considéré comme une constante $k_{direct} \propto B$ [12] car $\lim_{T\to 0}\coth\left(\omega_{01}/2k_BT\right) = 1$. De plus, on peut montrer que $B \propto \left(\omega_{01}\right)^3 V^2$ où V est le terme d'interaction magnétique qui couple les états de spin [12].

III.1.2 Processus Raman

Le calcul de ce processus a été initié par Van Vleck [13 , 14] et a été repris par Scott & Jeffries [9], notamment en utilisant une théorie des perturbations au second ordre. Il ne s'agit pas ici de donner une vue exhaustive du calcul de Scott & Jeffries [9] mais de rappeler les principes de ce dernier.

Le processus Raman est un processus de diffusion inélastique de phonons. Simultanément, un phonon d'énergie δ_1 est absorbé et un phonon d'énergie δ_2 est émis, pendant que la molécule effectue une transition de l'état $|b\rangle$ vers le niveau inférieur $|a\rangle$. La différence d'énergie entre ces deux phonons est égale à ω_{01} : il s'agit de l'unique condition

pour que le processus existe. Il existe une infinité de couple de phonons tel que cette condition soit remplie [9, 10] car $\omega_{01} << k_B\Theta_D$ avec $k_B\Theta_D$, l'énergie maximale des phonons, déterminée par la température de Debye Θ_D de la matrice (86,4 K pour l'argon et 69,1 K pour le krypton).

Scott & Jeffries [9] donnent l'expression, au premier ordre de la théorie des perturbations, de la probabilité de transition du niveau $|\mathrm{b}\rangle$ vers le niveau $|\mathrm{a}\rangle$:

$$W_{b\to a} = \int \frac{2\pi}{\hbar}\left|\left\langle b, \overline{p}_0(\delta_1), \overline{p}_0(\delta_2)\right|\mathrm{H}'\left|a, \overline{p}_0(\delta_1)-1, \overline{p}_0(\delta_2)+1\right\rangle\right|^2 \rho(\delta_2)\rho(\delta_1)\,d\delta_1 \qquad (5.16)$$

Avec $\overline{p}_0(\delta_i) = \dfrac{1}{\exp\left(\dfrac{\delta_i}{k_B T}\right)-1}$, le nombre moyen de phonons dans un état d'énergie δ_i avec $i = \{1;2\}$ et $\rho(\delta_i)$, la densité de phonons pour une énergie donnée. H' représente la perturbation magnétique de l'Hamiltonien, responsable du couplage entre les états $|\mathrm{a}\rangle$ et $|\mathrm{b}\rangle$. Scott & Jeffries ont également explicité l'équation différentielle de l'évolution de la population du niveau $|\mathrm{b}\rangle$, ainsi que le taux de « relaxation » pour le processus Raman

$$k_{Raman} = \frac{9\sum\left|\langle a|H'|b\rangle\right|^2}{4\rho^2\pi^3\hbar^7 v^{10}} \int_0^{k_B\Theta_D} \frac{\delta_1^6 e^{\delta_1/k_B T}}{\left(e^{\delta_1/k_B T}-1\right)^2} d\delta_1 \qquad (5.17)$$

$$k_{Raman} = \frac{9\sum\left|\langle a|H'|b\rangle\right|^2}{4\rho^2\pi^3\hbar^7 v^{10}} (kT)^7 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^6 e^x}{\left(e^x-1\right)^2} dx \qquad (5.18)$$

La dépendance en température du processus Raman est donnée par :

$$k_{Raman} = DT^7 J_6(\Theta_D/T) \qquad (5.19)$$

Où $J_6(\Theta_D/T)$ est une fonction de Bloch-Grüneisen d'ordre 6 (notée dans la suite IBG) qui a pour expression générale :

$$J_N(z) = \int_0^z \frac{x^N dx}{\left(e^x-1\right)\left(1-e^{-x}\right)} \qquad (5.20)$$

L'amplitude D dépend de H', l'Hamiltonien perturbé, qui permet le couplage entre les états de spin. Il est lié au potentiel d'interaction exercé par le champ cristallin créé par les atomes de la cage sur la molécule piégée dans un site de substitution. D est également sensible à la densité du cristal ρ, la constante de Planck $\hbar$ et la vitesse du son dans le cristal *v*.

Sachant que la température de Debye est 86,4 K pour l'argon solide et 69,1 K pour le krypton solide, nous avons calculé numériquement les valeurs de la fonction IBG dans la gamme de température 0-10 K. Nous avons montré que la dépendance en température du processus Raman peut être correctement modélisée par une loi allométrique (figure 5.6 et 5.7) de la forme DT^N avec $N_{Ar} = 6,27$ et $N_{Kr} = 6,29$. Nous utiliserons ces valeurs pour comparer le comportement des taux de conversion en fonction de la température car la fonction allométrique est plus facile à implémenter.

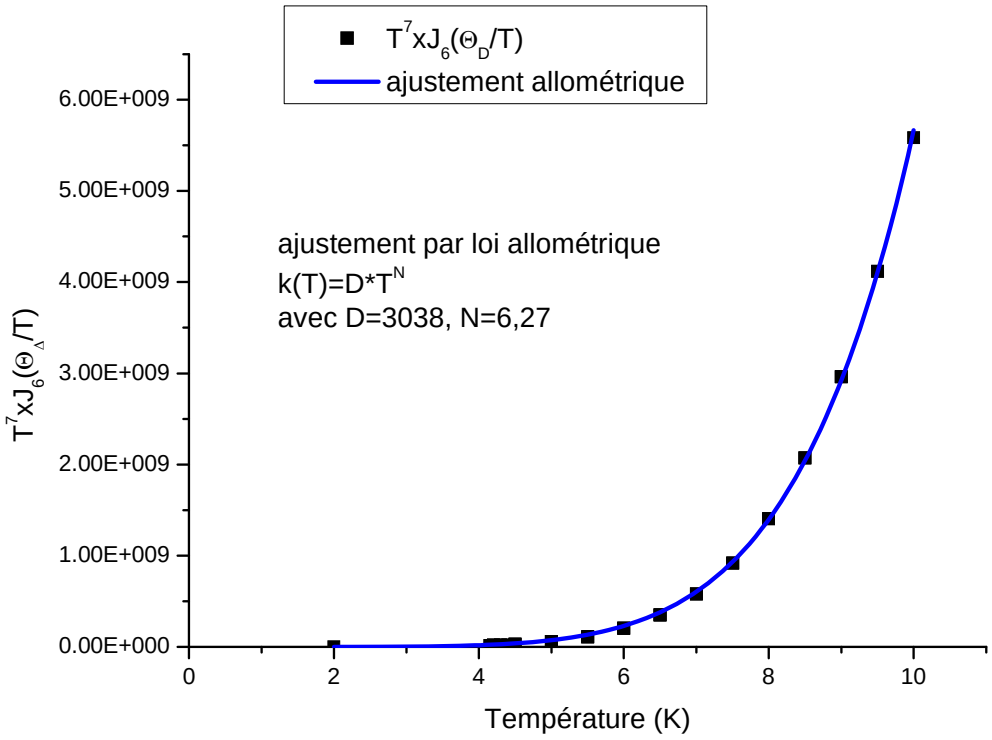

Figure 5.6 *Ajustement par une loi allométrique* $D \times T^N$ *de la fonction* $J_6(z) \times T^7$ *dans le cas de l'Argon. La puissance N est égale à N=6,27.*

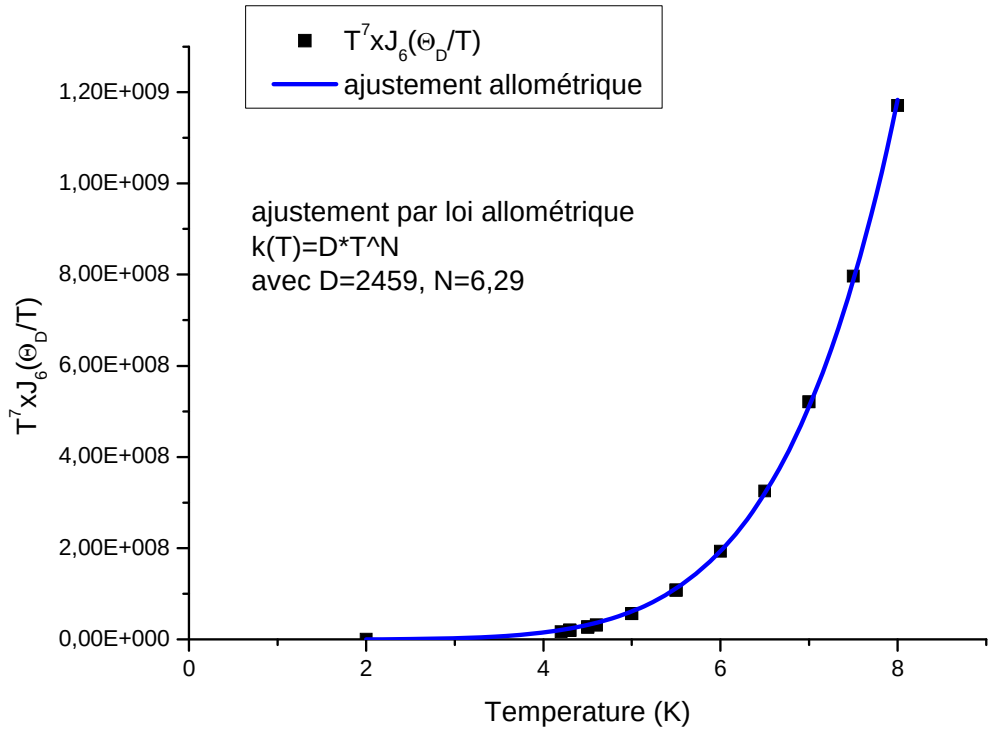

Figure 5.7 *Ajustement par une loi allométrique* $D \times T^N$ *de la fonction* $J_6(z) \times T^7$ *dans le cas du krypton. La puissance N est égale à N=6,29.*

III.1.3 Processus d'Orbach

Le processus d'Orbach est considéré comme un double processus direct ou double processus à un phonon [11 , 15]. Un phonon est absorbé à l'énergie Δ_1, correspondant à l'énergie de la transition entre l'état $|b\rangle$ et l'état intermédiaire $|c\rangle$ avant que la molécule relaxe vers l'état $|a\rangle$, en émettant un phonon à l'énergie ($\Delta_1+\omega_{01}$).

Dans la première étape, les probabilités de transition de $|b\rangle$ vers $|c\rangle$ et $|c\rangle$ vers $|b\rangle$ sont données par :

$$W_{b\to c} = E_1 \times \bar{p}_0(\Delta_1) \tag{5.21}$$

$$W_{c\to b} = E_1 [\bar{p}_0(\Delta_1) + 1] \tag{5.22}$$

Avec E_1, un paramètre indépendant de la température. Avec $p = \overline{p} = \overline{p}_0(\Delta_1) = \dfrac{1}{\exp\left(\dfrac{\Delta_1}{k_B T}\right) - 1}$

le nombre moyen de phonons d'énergie Δ_1 à l'équilibre thermodynamique (distribution de Planck).

Dans la deuxième étape, les probabilités de transition sont :

$$W_{c\to a} = E_2 \times \left[\overline{p}_0(\Delta_1 + \omega_{01}) + 1\right] \tag{5.23}$$

$$W_{a\to c} = E_2 \times \overline{p}_0(\Delta_1 + \omega_{01}) \tag{5.24}$$

On obtient les équations d'évolution des populations sur les différents états au cours du temps :

$$\frac{dn_a}{dt} = n_c W_{c\to a} - n_a W_{a\to c} = E_2 \left\{ n_c \left[\overline{p}_0(\Delta_1 + \omega_{01}) + 1 \right] - n_a \left[\overline{p}_0(\Delta_1 + \omega_{01}) \right] \right\} \tag{5.25}$$

$$\frac{dn_b}{dt} = n_c W_{c\to b} - n_b W_{b\to c} = E_1 \left\{ n_c \left[\overline{p}_0(\Delta_1) + 1 \right] - n_b \left[\overline{p}_0(\Delta_1) \right] \right\} \tag{5.26}$$

Comme l'état $|c\rangle$ est faiblement peuplé, on peut considérer :

$$n_a + n_b = 1 \tag{5.27}$$

Les termes dépendant de n_c dans (5.25) et (5.26) sont ainsi négligeables et on peut écrire :

$$\frac{dn_b}{dt} \approx (1 - n_b) W_{a\to c} \tag{5.28}$$

$$\frac{dn_b}{dt} \approx -n_b W_{b\to c} \tag{5.29}$$

La somme des équations (5.28) et (5.29) donne :

$$\frac{dn_b}{dt} \approx W_{a\to c}/2 - n_b (W_{b\to c} + W_{a\to c})/2 \tag{5.30}$$

La valeur à l'équilibre est alors donnée par :

$$n_b^{eq} \approx W_{a\to c}/(W_{b\to c} + W_{a\to c}) \tag{5.31}$$

Et l'évolution temporelle de la fraction de population sur l'état $|b\rangle$ suit :

$$n_b(t) = n_b^{eq} + \left(n_b(t=0) - n_b^{eq} \right) e^{\left(\frac{-t}{\tau}\right)} \tag{5.32}$$

Le taux de conversion est alors donné par :

$$k_{Orbach} = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{2}\left(W_{b\to c} + W_{a\to c}\right) \tag{5.33}$$

Qui se réduit selon Scott & Jeffries [9] à :

$$k_{Orbach} = \frac{1}{\tau} = \frac{E}{2}\left[\overline{p}_0\left(\Delta_1\right) + \overline{p}_0\left(\Delta_1 + \omega_{01}\right)\right] \tag{5.34}$$

Avec $E = 2E_1E_2/(E_1+E_2)$ (5.35)

Si $\omega_{01} << \Delta_1$, le taux de relaxation devient

$$k_{Orbach} = \frac{1}{\tau} \approx \frac{E}{2}\left[\overline{p}_0\left(\Delta_1\right) + \overline{p}_0\left(\Delta_1\right)\right] = \frac{E}{2}\left[2\overline{p}_0\left(\Delta_1\right)\right] \tag{5.36}$$

$$k_{Orbach} = Ee^{-\Delta_1/k_BT} \tag{5.37}$$

Avec $E \propto \frac{3\left|\left\langle a\left|H'\right|c\right\rangle\right|^2}{2\pi\rho\hbar^4 v^5}\left(\Delta_1\right)^3$ (5.38)

III.1.4 Comparaison des zones de température d'efficacité des différents processus

On reprend ici les arguments physiques de Pescia [10] dans le cas des sels de Kramers. Pescia [10] a résumé les zones de prédominance de chaque processus par rapport à la température (variant entre 0 K et 300 K) :

1) Si l'énergie maximale des phonons est supérieure à l'écart en énergie entre le niveau de départ et le niveau intermédiaire autrement dit $k_B\Theta_D >> \Delta_1$, alors on aura prédominance du processus direct, puis du processus d'Orbach (existence validée par la condition précédente) et enfin le processus Raman, dans l'ordre croissant des températures.

2) Si l'énergie maximale des phonons est inférieure à l'écart en énergie entre le niveau de départ et le niveau intermédiaire autrement dit $k_B\Theta_D << \Delta_1$, le processus direct est prédominant pour les basses températures et est suivi pour les températures hautes par la prédominance du processus Raman. La condition sur le processus d'Orbach n'est pas respectée : celui-ci ne devrait pas exister.

III.2 Etude de la conversion du CH_4 dans l'argon solide

III.2.1 Etude dans le site CFC

III.2.1.a Mesures des taux de conversion

Les taux de conversion que nous avons mesuré pour les échantillons dilués pour différentes températures sont reportés dans le tableau 5.2. La comparaison des valeurs obtenues, à partir des différentes raies rovibrationnelles observées pour le site CFC, permet d'estimer l'erreur sur la mesure. On remarque que les valeurs mesurées pour la raie R(0) sont systématiquement supérieures à celles, obtenues à partir des transitions issues du niveau rotationnel J = 1. Dans le chapitre IV, nous avons vu que cette raie est en recouvrement avec les raies R(0) du site HCP dans lequel on sait que la conversion est rapide. Nous ne prendrons pas en compte les données obtenues à partir de la raie R(0) pour l'étude des effets de température.

III.2.1.b Analyse à partir d'un processus Raman couplé à un processus direct

La figure 5.8 montre l'évolution des taux de conversion mesurés dans les échantillons dilués pour le méthane piégé dans le site CFC. On remarque que l'écart entre l'ajustement par le processus Raman + processus direct ($B + D \times T^n$) et les données expérimentales est de l'ordre de 0,5% lorsque l'on ne fixe pas la valeur du processus direct. Le résidu montre malgré tout que la dépendance en température est mal reproduite. De plus, le taux de conversion dû au processus direct, obtenu à partir de nos données, est $B = 0,00729\ \mathrm{min}^{-1}$, ce qui est plus grand que la valeur de 0.002 min^{-1} obtenue par Grieger *et al.* [2] à 2 K, pour laquelle, nous avons vu qu'une contribution non négligeable des interactions intermoléculaires existe.

Tableau 5.2 : *Taux de conversion mesurés pour différentes températures à partir des intensités des différentes raies rovibrationelles de CH_4 piégé dans le site CFC en matrice d'argon. Concentration $[CH_4]/[Ar]=1/5000$. Les valeurs aberrantes obtenues sur des cinétiques inexploitables, car trop bruitées, ne sont pas reportées.*

Température (K)	P(1) (min^{-1})	Q(1) (min^{-1})	R(1) +R'(1) (min^{-1})	R(0) (min^{-1})
4,2	0,0026	0,0026	0,0026	0,0033
4,3	0,0024	0,0024	0,0025	0,0033
4,5	0,0031	0,0031	0,0031	0,0040
5	0,0051	0,0051	0,0051	0,0061
5,5	0,0078	0,0078	0,0079	0,0088
6	0,0114	0,0118	0,0112	0,0130
6,5	0,0170	0,0167	0,0161	0,0170
7	0,0244	0,0238	0,0217	0,0227
7,5	0,0303	0,0313	0,0278	0,0313
8	0,0357	0,0357	0,0357	0,0385
8,5	0,0500	0,0476	0,0476	0,0435
9	0,0588	0,0625	--	0,0667
9,5	--	0,0769		0,0769

III.2.1.c Analyse à partir d'un processus Orbach couplé à un processus direct

Afin de modéliser les processus d'Orbach, il est nécessaire de connaître la structure énergétique rotationnelle de la molécule dans la cage. Dans le chapitre IV, nous avons montré que les calculs théoriques de Nishiyama *et al.* [16] permettent de reproduire de manière très correcte les positions des raies rovibrationnelles ainsi que les forces de raies dans le site CFC. Nous avons donc basé notre analyse des taux de conversion sur la structure rotationnelle proposée par Nishiyama *et al.* [16] et rappelée dans la figure 5.9. Nous nous intéressons à la conversion de spin nucléaire qui s'opère entre l'état *ortho* $|b\rangle = |J=1, \bar{F}_1 F_1\rangle$ et l'état *meta* $|a\rangle = |J=0, \bar{A}_1 A_1\rangle$ à travers le processus d'Orbach.

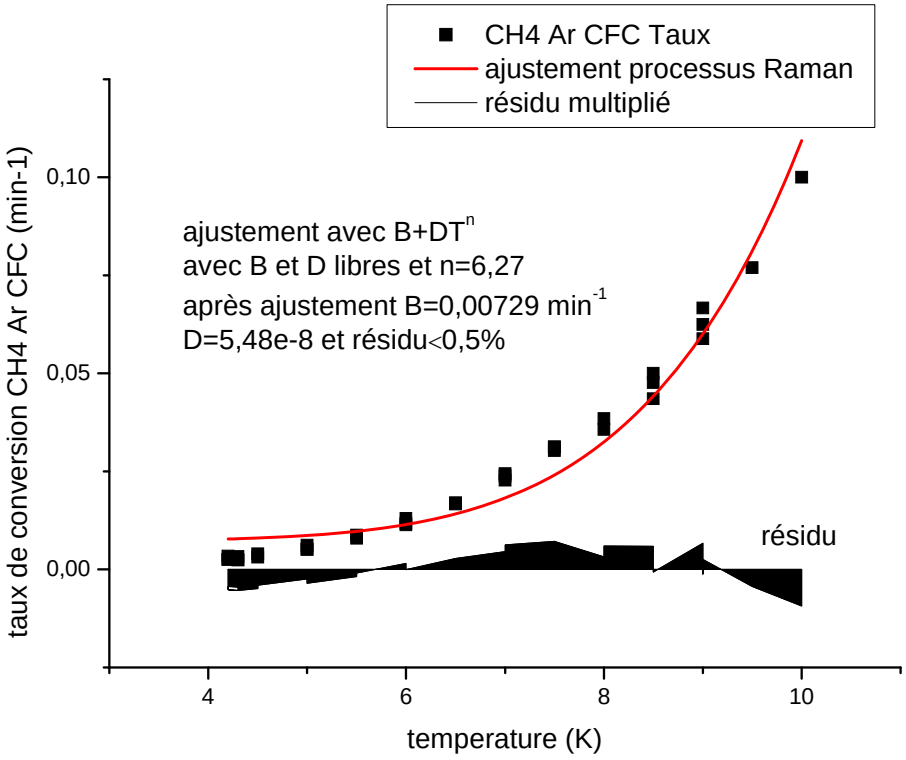

Figure 5.8 *Ajustements des données expérimentales par le processus direct couplé à un processus Raman. Le résidu représente la différence entre les données expérimentales et le résultat de l'ajustement.*

Les états intermédiaires $|c\rangle$ possibles et l'écart énergétique Δ_1 correspondant sont listés ci-dessous :

- $|J=2, \bar{E}F_2 + \bar{F}_2 E\rangle$ $\Delta'_{12} = 12{,}7$ K
- $|J=2, \bar{F}_2 F_2\rangle$ $\Delta_{12} = 22{,}6$ K
- $|J=3, \bar{F}_1 A_2 + \bar{A}_2 F_1\rangle$ $\Delta_{13} = 34{,}6$ K
- $|J=2, \bar{E}E\rangle$ $\Delta''_{12} = 50{,}8$ K

L'écart énergétique entre les niveaux $|b\rangle$ et $|a\rangle$ étant $\omega_{01} = 9{,}5$ K, les populations sur les différents niveaux $|c\rangle$ envisagés sont suffisamment faibles pour que les approximations faites dans les calculs des processus d'Orbach soient valides. Dans le même temps, la température de Debye étant de $86{,}4$ K dans l'argon, la distribution des populations de phonons est relativement bien décrite par le modèle de Debye pour les énergies mises en jeu ici.

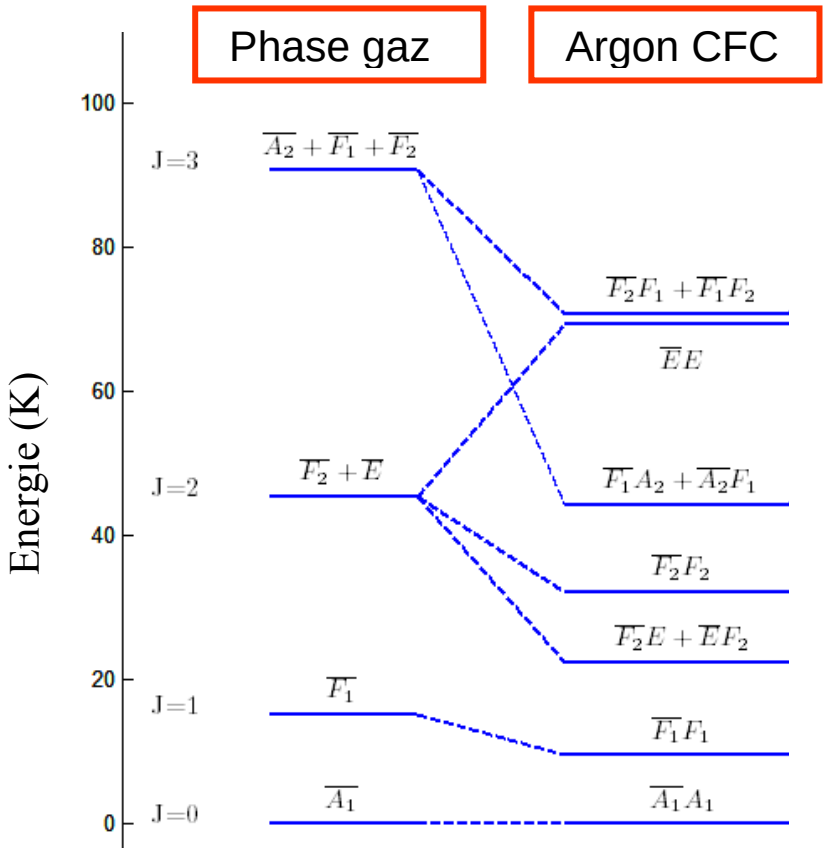

Figure 5.9 *Position des niveaux d'énergie rotationnelle du méthane en phase gazeuse et piégé dans le site CFC en matrice Argon (échelle en Kelvin) [16]. La notation* $\overline{\Gamma}\Gamma$ *précise la symétrie du niveau dans le repère de la molécule et dans le repère du laboratoire respectivement (voir chapitre III).*

Nous avons effectué dans un premier temps des ajustements des données expérimentales en supposant que plusieurs canaux de relaxation étaient possibles. Le taux de conversion était ajusté en température par une loi de la forme $k(T)=B+\sum_i E_i \times e^{-\Delta_i/kT}$ où les paramètres B et E_i étaient libres tandis que les paramètres Δ_i étaient fixées aux valeurs données par Nishiyama *et al.* [16]. La plupart des ajustements donnaient soit des valeurs non physiques de E_i (valeurs négatives) soit des ajustements de pauvres qualités. Seul l'ajustement par une loi de la forme $k(T)=B+E_{13}\times e^{-\Delta_{13}/kT}$ donnait un résultat satisfaisant. Bien que l'écart en énergie $\Delta_{13}=34,6$ K place l'état $\left|J=3,\overline{F}_1A_2+\overline{A}_2F_1\right\rangle$ bien au dessus des 2 états d'énergie $\left|J=2,\overline{E}F_2+\overline{F}_2E\right\rangle$ et $\left|J=2,\overline{F}_2F_2\right\rangle$, la conversion à travers ce niveau est fortement favorisée

par la mise en résonance de deux états de spin F (symétrie rovibrationnelle $\bar{F}_1 A_2$ dans la cage) et A (symétrie $\bar{A}_2 F_1$) dans l'état J = 3. D'un point de vue magnétique, Miyamoto *et al* [12] ont montré que les états de spin $\bar{F}_1 A_2$ et $\bar{A}_2 F$ dans l'état rotationnel J = 3 peuvent être efficacement couplés par une combinaison des interactions intramoléculaires spin-spin H_{SS} et spin-rotation H_{SR}. Ces interactions H_{SS} et H_{SR} peuvent également coupler les états de spin pour des états rotationnels différents mais leur action est extrêmement limitée par l'écart énergétique entre ces niveaux. Par exemple, l'état $|b\rangle = |J=1, \bar{F}_1 F_1\rangle$ peut être couplé à l'état intermédiaire $|J=2, \bar{F}_2 F_2\rangle$ par les interactions avec les phonons de la matrice car l'état de spin ne change pas. Pour que le système se stabilise sur l'état $|a\rangle = |J=0, \bar{A}_1 A_1\rangle$, les interactions spin-spin H_{SS} permettraient le passage entre les états rotationnels $\bar{F}_2$ et $\bar{A}_1$. Toutefois, l'écart énergétique étant de 32,1 K, il est extrêmement défavorable comparé à la quasi-résonance observé dans l'état $|J=3, \bar{F}_1 A_2 + \bar{A}_2 F_1\rangle$.

III.2.1.d Analyse à partir d'un processus d'Orbach couplé à un processus Raman et un processus direct

Les trois processus semblent coexister dans notre gamme de température. Nous avons donc ajusté les données à partir d'une loi de la forme

$$k(T)= B + E \exp(-34{,}6/T)+D(T)^{6,27} \qquad (5.39)$$

La figure 5.10 montre le résultat de l'ajustement, prenant en compte les trois processus, ainsi que la contribution de chacun des processus au taux de conversion total. L'ajustement donne B = 0,0032+/- 0,0005 min^{-1} ; E = 2,2+/0,2 min^{-1} et D = (1,4+/-0,3) 10^{-8} $min^{-1}K^{-1}$

Le processus d'Orbach domine dans la gamme de température étudiée. Le processus direct qui vaut B = 0,0032 min^{-1} et qui est prépondérant pour des températures inférieures à 4 K reste néanmoins supérieur à la valeur de 0,002 min^{-1} trouvée par Grieger *et al.* [2] à 2K. La valeur trouvée par notre analyse reste donc sujette à caution. Seules des mesures réalisées entre 2 et 4 K permettrait de quantifier proprement la contribution du processus direct. La contribution des processus Raman n'est pas négligeable mais devient importante seulement dans la partie haute température.

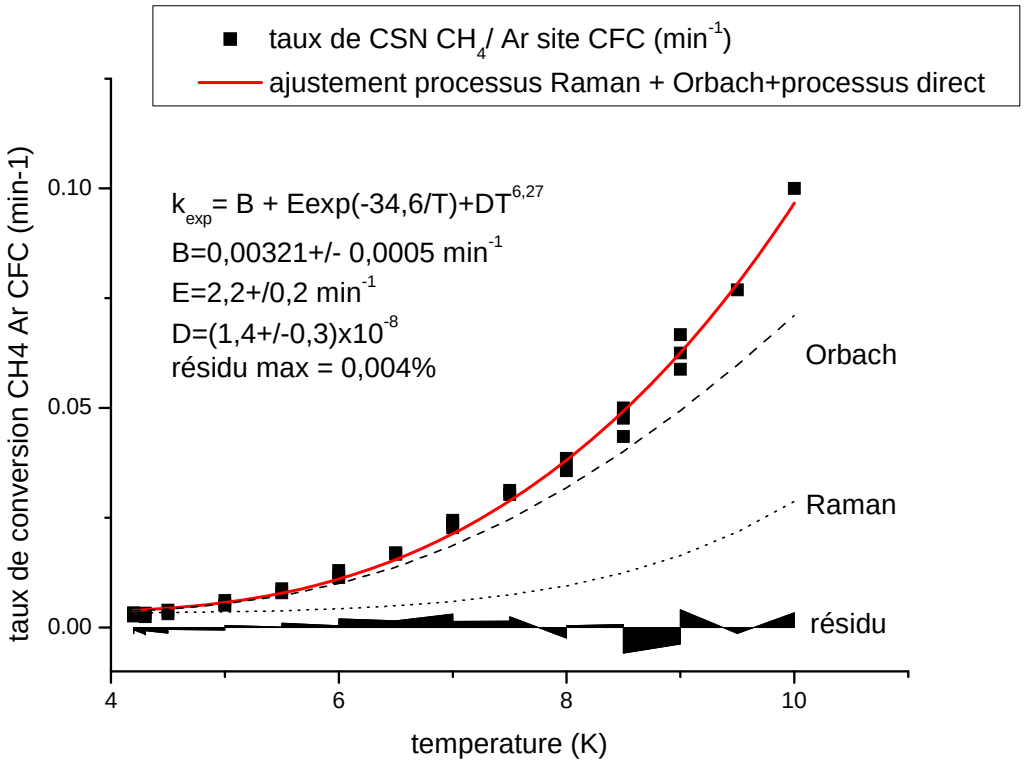

Figure 5.10 *Ajustement des données expérimentales en prenant en compte les trois processus de conversion du méthane en matrice d'Argon. L'ajustement est bon, le résidu est inférieur à 0,04 %. Contribution du processus Raman (pointillés) et d'Orbach (tirets).*

III.2.2 Etude dans le site HCP

III.2.2.a Mesures des taux de conversion

Dans le site HCP, les mesures de taux de conversion sont plus difficiles car les raies sont plus larges et proches les unes des autres. Dès que la température augmente, les raies Q(1) ou R(1) sont « noyées dans le spectre », seul le doublet P(1) reste relativement défini pour les températures comprises entre 4,15 K et 6,5 K. Une autre limitation à la mesure vient du fait que la conversion de spin dans le site HCP est plus rapide. Le temps d'enregistrement d'un spectre ne permet pas de suivre correctement la cinétique de conversion à haute température.

***Tableau 5.3** : Taux de conversion mesurés pour différentes températures à partir des intensités du doublet P(1) de CH_4 piégé dans le site HCP en matrice d'argon. Concentration $[CH_4]/[Ar]=1/5000$.*

Température (K)	Doublet P(1) (min^{-1})
4,15	0,0099
4,2	0,0102
4,3	0,0114
4,3	0,0112
4,4	0,0149
4,5	0,0171
5	0,0283
5	0,0282
5,5	0,0471
6	0,0564
6,5	0,0797

III.2.2.b Analyse des données à partir des processus d'Orbach

Comme le montre la figure 5.11, les taux de conversion dans le site HCP évoluent beaucoup plus rapidement que dans le site CFC. Les différents ajustements réalisés ont montré que les données ne peuvent être ajustées que par une loi de la forme $k(T) = E \exp(-\Delta/T)$. Le résultat de l'ajustement donne $E = 2,7\pm0,4$ min^{-1} qui est très proche de la valeur trouvée dans le site CFC. Le paramètre $\Delta = 22\pm1$ K est plus faible que dans le site CFC. Afin d'interpréter ces différences, il est possible de se référer aux calculs théoriques de Ozaki [17], réalisés pour interpréter les spectres obtenus par diffusion de neutron [18] dans le site HCP. La différence de structure énergétique est représentée sur la figure 5.12. Les interactions avec les atomes de la cage dans le site HCP a pour conséquence de fortement gêner la rotation de la molécule. Les niveaux d'énergie se rapprochent, ce qui pourrait expliquer le resserrement des raies rovibrationnelles et l'évolution rapide des taux de conversion avec la température. L'écart en énergie entre le niveau F et le niveau E+F est de seulement 4,5 K. Il est donc peu probable que la conversion de spin nucléaire dans le site HCP soit pilotée par un processus d'Orbach avec comme niveau intermédiaire le niveau J = 2.

Il est possible qu'un mécanisme similaire à celui observé dans le site CFC soit à l'origine de la conversion. Un écart en énergie de $\Delta_{13}^{HCP} = 22\,K$, entre un niveau intermédiaire $|c\rangle = |F + A\rangle$ et le niveau $|b\rangle = |F\rangle$, pourrait alors favoriser le passage vers l'état $|a\rangle = |A\rangle$. Le fait que l'amplitude soit proche conforte cette hypothèse. En effet, l'amplitude du taux de conversion induit par le processus d'Orbach, est proportionnel à $(\Delta)^3$. La différence de structure énergétique donne un facteur de seulement $(\Delta_{13}^{CFC} / \Delta_{13}^{HCP})^3 = (34,6/22)^3 \approx 4$ sur le rapport des amplitudes. Le terme de couplage magnétique doit donc être du même ordre de grandeur dans les deux sites d'où la nécessité de la résonance des états F et A dans l'état intermédiaire. Ceci est supporté par les études de Miyamoto *et al.* [12], qui a montré que les interactions de spin-rotation H_{SR} et spin-spin H_{SS}, permettent de coupler efficacement les états F et A dans un même niveau rotationnel.

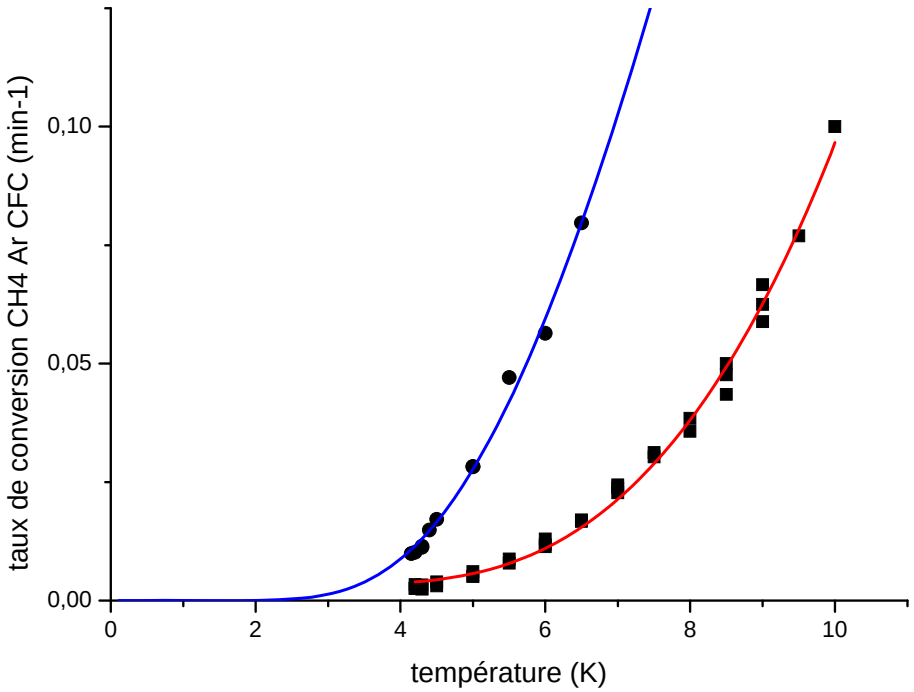

Figure 5.11 *Comparaison des taux de conversion du méthane piégé dans l'argon solide dans les sites CFC (carrés) et HCP (ronds) en fonction de la température. Les données dans le site CFC sont ajustées en prenant en compte les 3 processus possibles (Orbach, Raman, et processus direct) tandis que dans le site HCP, seul un processus d'Orbach à un seul canal de relaxation est pris en compte.*

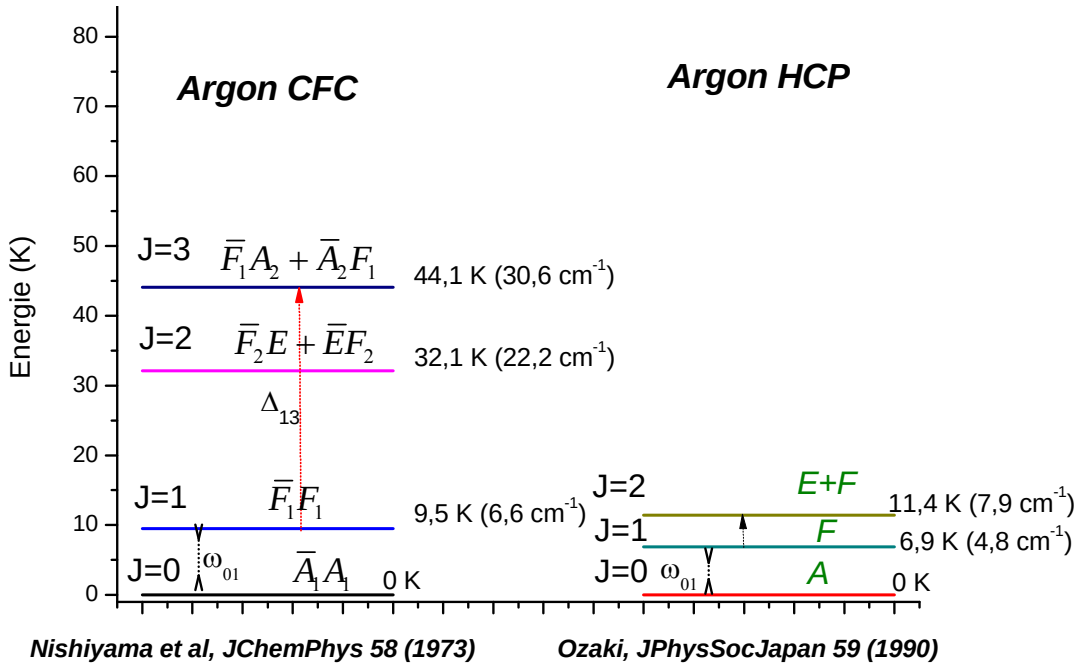

Figure 5.12 *Structure rotationnelle théorique du méthane piégé en matrice d'Argon dans les sites CFC et HCP. Pour le site HCP, seul l'état de spin est donné.*

III.3 Etude de la conversion du CH_4 dans le krypton solide

III.3.1 Etude dans le site CFC

III.3.1.a Mesures des taux de conversion

Dans le cas du krypton, les interactions avec les atomes de la cage sont plus fortes que pour l'argon. En conséquence, les raies rovibrationnelles sont plus larges et s'élargissent très rapidement avec la température. La mesure des taux de conversion se trouve alors limitée à la gamme de température 4,2 – 8 K. Les taux de conversion mesurés à partir des raies P(1), Q(1) et R(1) sont reportées dans le tableau 5.4. Nous observons que, dès 4 K, la conversion de spin nucléaire est plus rapide dans le cas du krypton que dans l'argon. La même constatation avait été faite par Grieger *et al.* [2] à 2 K. Le taux de 0.0020 min^{-1} pour l'argon pour une concentration de 1/67 passe, dans le krypton, à 0.0047 min^{-1} pour une concentration de 1/333. De même, une forte accélération de la conversion a été observée par Cédric Pardanaud pour l'eau piégée en matrice de krypton [1]. L'origine de cette différence a été attribuée à la présence de 11,55 % d'isotopes magnétiques ^{83}Kr (spin nucléaire total I = 9/2 = 4,5).

Tableau 5.4 : *Taux de conversion mesurés pour différentes températures à partir des intensités de différentes raies rovibrationelles de CH_4, piégé dans le site simple de substitution CFC, en matrice de krypton. Concentration $[CH_4]/[Kr]=1/5000$. Les valeurs aberrantes obtenues sur des cinétiques inexploitables car trop bruitées ne sont pas reportées.*

Température (K)	P(1) (min^{-1})	Q(1) (min^{-1})	R(1) (min^{-1})
4,2	0,0056	--	0,0064
4,3	0,0063	0,0060	--
4,5	0,0069	0,0065	0,0064
4,6	--	0,0072	--
5	--	0,0084	0,0080
5	0,0104	--	0,0105
5,5	0,0132	0,0124	0,0116
6	0,0137	--	--
6,5	0,0192	--	--
7	--	0,0286	0,0303
7,5	0,0370	--	--
8	0,0417	--	--

III.3.1.b Analyse des données à partir d'un processus Raman couplé à un processus direct

L'ajustement des données à partir du processus Raman donne un relativement bon accord (figure 5.13). Les données sont relativement dispersées. Le terme d'amplitude est du même ordre de grandeur que pour le site CFC dans l'argon. La valeur de B = 0.0057 min^{-1}, déduite pour le processus direct, est proche de la valeur mesurée par Grieger *et al.* [2].

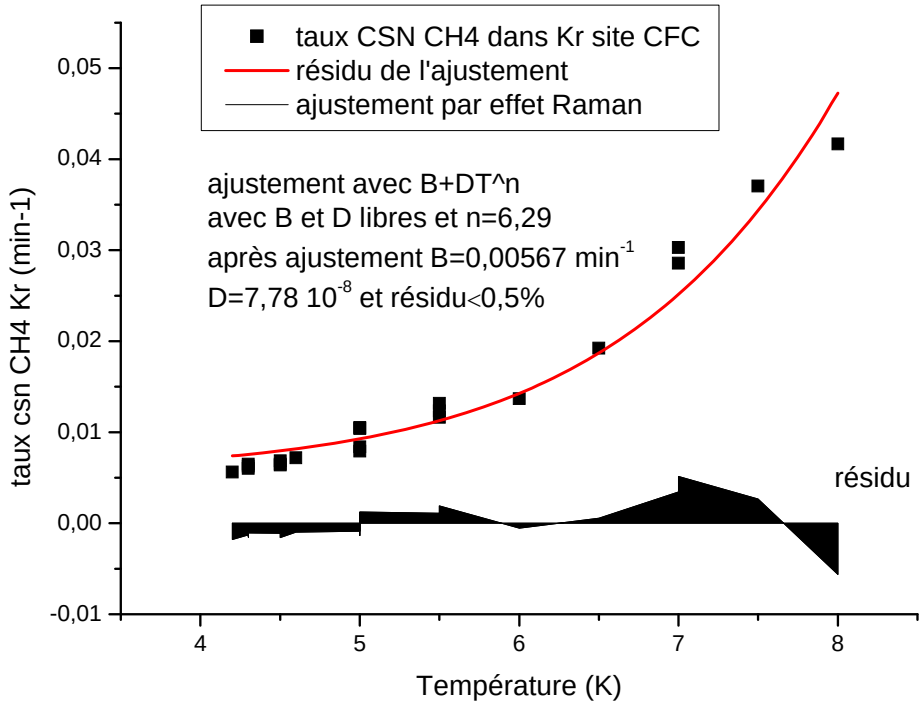

Figure 5.13 *Ajustements des données expérimentales pour le Krypton à partir de 4,3 K par le processus direct + Raman.*

III.3.1.c Analyse des données à partir de processus d'Orbach couplés à un processus direct

La structure énergétique des niveaux rotationnels du méthane piégé dans le site CFC du krypton est similaire à celle de l'argon (figure 5.14). Les principaux états intermédiaires envisageables, déterminés par Nishiyama *et al.* [16], sont les suivants :

- $\left|J=2,\bar{E}F_2+\bar{F}_2E\right\rangle$ $\Delta'_{12}=16{,}4$ K
- $\left|J=2,\bar{F}_2F_2\right\rangle$ $\Delta_{12}=27{,}3$ K
- $\left|J=3,\bar{F}_1A_2+\bar{A}_2F_1\right\rangle$ $\Delta_{13}=44{,}6K$
- $\left|J=2,\bar{E}E\right\rangle$ $\Delta''_{12}=58{,}4K$

La transition entre les deux états les plus bas en énergie vaut ω_{01}=11,9 K, tandis que la température de Debye est de 69,1 K. Les différents ajustements réalisés ont montré que la prise en compte de plusieurs canaux de conversion conduit à des valeurs non physiques. Le meilleur ajustement (figure 5.15) est obtenu en prenant en compte, seul, le canal de relaxation

via l'état $\left|J=2,\bar{F}_2F_2\right\rangle$ situé 27,3 K au dessus de l'état *ortho* $\left|J=1,\bar{F}_1F_1\right\rangle$. Il semble que l'environnement cristallin permette de coupler ces deux états de même symétrie de spin. La conversion de spin nucléaire s'opèrerait au moment de l'émission du phonon à l'énergie $\Delta_{12}+\omega_{01}$. Le passage de l'espèce de spin F vers l'espèce de spin A serait pilotée par la présence des isotopes magnétiques du krypton.

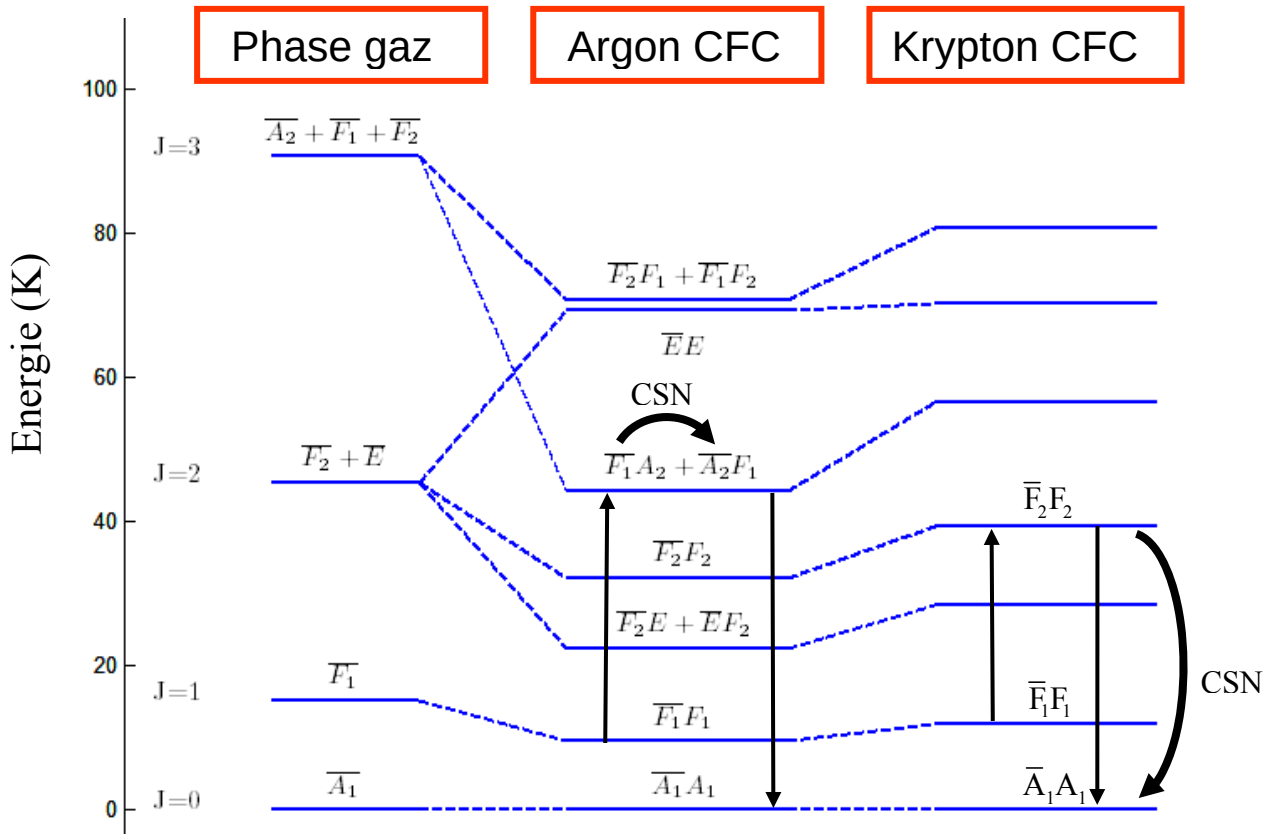

Figure 5.14 *Position des niveaux d'énergie rotationnelle du méthane en phase gazeuse et piégé dans le site CFC en matrice d'argon et en matrice de krypton (échelle en Kelvin) [16]. La notation* $\bar{\Gamma}\Gamma$ *précise la symétrie du niveau dans le repère de la molécule et dans le repère du laboratoire respectivement. Les flèches indiquent les scénarios envisagés pour les processus d'Orbach dans les deux matrices.*

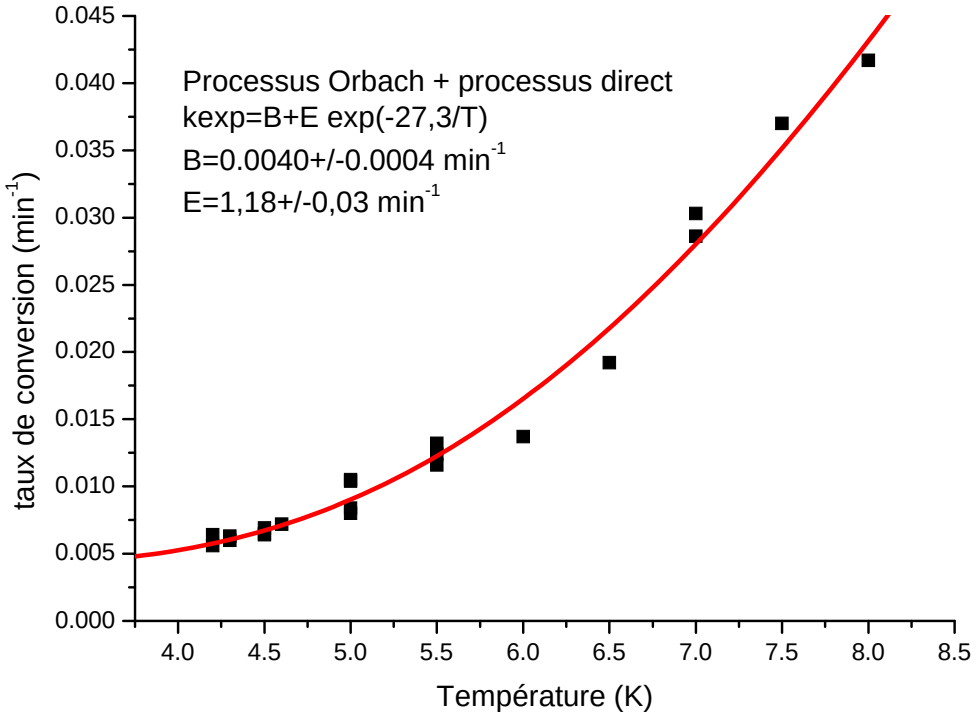

Figure 5.15 *Ajustement du taux de conversion du méthane piégé dans le site CFC en matrice de krypton à l'aide d'un processus Orbach couplé à un processus direct.*

Finalement, pour le krypton, il est difficile de conclure complètement à partir des ajustements, en l'absence de valeur pour le processus direct en dessous de 4 K. Néanmoins, nous pensons que le processus d'Orbach est dominant. La valeur de 27 K est très cohérente avec la structure énergétique du méthane dans le krypton. Le rôle des isotopes magnétiques du Kr est probablement le phénomène principal qui gouverne le couplage magnétique. Seul un calcul des interactions magnétiques permettrait de conclure définitivement.

III.3.2 Etude dans le site HCP

Dans le site HCP, nous disposons de peu de valeurs en fonction de la température. Comme dans le cas de l'argon, les taux sont plus élevés dans le site HCP que dans le site CFC. Le rapprochement des raies observées aussi sur le spectre du krypton est sans doute lié au rapprochement des niveaux rotationnels. L'écart en énergie entre les niveaux devenant moindre, le couplage des niveaux rotationnels via les modes de phonons, s'en trouve facilité. Nul doute que la présence des isotopes magnétiques joue un rôle ici.

Tableau 5.5 : *Taux de conversion mesurés pour différentes températures à partir des intensités des raies rovibrationnelles de CH_4 piégé dans le site HCP en matrice de krypton. Concentration $[CH_4]/[Ar]=1/5000$. HF signifie Haute Fréquence et BF signifie Basse Fréquence.*

Température (K)	Q(1) BF (min^{-1})	Q(1) HF (min^{-1})	P(1) BF (min^{-1})	P(1) HF (min^{-1})
4,3	0,0217	0,0278	0,0227	0,0244
4,5	0,0270			0,0313
4,6				0,0286

III. Conclusion

L'étude systématique de la dynamique de la conversion de spin nucléaire en fonction de la concentration et de la température pour le méthane piégé en matrice d'argon et de krypton nous a permis d'établir des scénarios possibles pour cette conversion. Nous avons mis en évidence l'importance de l'environnement. Lorsque la concentration en molécules actives croît, l'augmentation des interactions magnétiques accélère la conversion. Lorsque la température augmente, l'accélération de la conversion de spin nucléaire semble intimement liée à la structure rotationnelle de la molécule dans la cage. Le rapprochement des niveaux rotationnels dans le site HCP par rapport au CFC semble à l'origine des différences de conversion observées dans ces deux sites. Dans le cas du Kr, la présence d'isotopes magnétiques joue un grand rôle et permet de favoriser une voie de conversion quasiment interdite dans l'argon.

Références du Chapitre V

[1] C. Pardanaud, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (2007)
[2] S. Grieger, H. Friedrich, B. Asmussen, K. Guckelsberger, D. Nettling, W. Press, and R. Scherm, Z.Phys.B-Condensed Matter 87 (1992) 203.
[3] R. F. Curl, J. V. V. Kasper, and K. S. Pitzer, Journal of Chemical Physics 46 (1967) 3220.
[4] P. L. Chapovsky, Physical Review A 43 (1991) 3624.
[5] P. Cacciani, J. Cosléou, F. Herlemont, M. Khelkhal, C. Boulet, and J. M. Hartman, Journal of Molecular Structure 780-781 (2006) 277.
[6] P. Cacciani, J. Cosléou, F. Herlemont, M. Khelkhal, and J. Lecointre, Physical Review A 69 (2004) 032704.
[7] J. Cosléou, P. Cacciani, F. Herlemont, M. Khelkhal, J. Lecointre, and P. Pracna, Phys. Chem. Chem. Phys. 6 (2004) 352.
[8] M. Tudorie, P. Cacciani, J. Cosleou, F. Herlemont, M. Khelkhal, C. Puzzarini, S. Maret, and C. Kahane, Astronomy and Astrophysics 453 (2006) 755.
[9] P. L. Scott and C. D. Jeffries, physical review 127 (1962) 38.
[10] J. Pescia, Le Journal de Physique 27 (1966) 782.
[11] Orbach, Proc.Phys.Soc. 4 (1960) 821.
[12] Y. Miyamoto, M. Fushitani, D. Ando, and T. Momose, J.Chem.Phys 128 (2008) 114502.
[13] J. H. Van Vleck, Phys. Rev. 57 (1940) 426.
[14] J. H. Van Vleck, Phys.Rev. 59 (1941) 724.
[15] J. C. Gill, J.Phys.C: Solid State Phys. 6 (1973) 109.
[16] K. Nishiyama and T. Yamamoto, Journal of Chemical Physics 58 (1973) 1001.
[17] Y. Ozaki, Journal of the Physical Society of Japan 59 (1990) 1277.
[18] M. Prager and W. Langel, J. Chem. Phys. 88 (1988) 7995.

Conclusions et perspectives

Au cours de ce travail de thèse, nous avons étudié la conversion de spin nucléaire du méthane en matrice d'argon et de krypton, de manière expérimentale. L'intérêt de ces environnements simples est que la molécule de méthane, piégée dans un site simple de substitution, peut tourner quasi librement, en ressentant néanmoins une gêne à la rotation. De plus, ces environnements simples sont inertes chimiquement, de part le fait qu'ils sont constitués d'atomes de gaz rare. Ce travail se situe en amont d'une véritable étude dans les glaces cométaires et interstellaires, difficiles à reproduire expérimentalement sur Terre dans un laboratoire. Les matrices de gaz rares (ici d'argon et de krypton), nous permettent ici d'explorer les facteurs qui déclenchent et alimentent la conversion de spin nucléaire du méthane à très basse température et de manière contrôlée.

Nous avons réalisé des expériences de conversion de spin nucléaire du méthane dans deux environnements avec des paramètres de maille différents : l'argon et le krypton. L'évolution du taux de conversion de spin nucléaire du méthane en fonction de la température de l'échantillon a été explorée dans la gamme de température $4{,}2\ \mathrm{K} \leq \mathrm{T} \leq 10\ \mathrm{K}$, pour la matrice d'argon et dans la gamme $4{,}2\ \mathrm{K} \leq \mathrm{T} \leq 8\ \mathrm{K}$, pour la matrice de krypton. Une étude de la variation du taux de conversion de spin nucléaire du méthane en fonction de la concentration en molécules de méthane a été réalisée dans la matrice d'argon.

Ces études systématiques et menées en parallèle, ont permis d'identifier les facteurs accélérant la conversion de spin nucléaire du méthane : la concentration croissante en molécules, impliquant des interactions magnétiques intermoléculaires de plus en plus fortes et l'augmentation de température, qui permet d'ouvrir des nouvelles voies de relaxation de l'énergie rotationnelle par couplage avec les phonons de la matrice.

Cette thèse s'est axée autour de deux thématiques principales. La première est l'effet de l'isolement en matrice d'argon et de krypton du méthane sur sa spectroscopie. La seconde est l'identification des mécanismes et des paramètres pilotant ceux-ci, lors de la conversion de spin nucléaire du méthane en matrice d'argon et de krypton.

L'évolution au cours du temps de l'intensité des raies ro-vibrationnelles des deux modes de vibration, actifs dans l'infrarouge, du méthane en matrice, a permis de montrer qu'il existait deux temps de conversion distincts. L'un étant d'environ 400 minutes et l'autre d'environ 100 minutes. Nous en avons déduit que l'échantillon gaz rare / méthane (initialement gazeux) se cristallise sous deux structures, identifiées grâce à la littérature et grâce aux temps de conversion : la structure cubique à faces centrées (CFC) correspondant au temps de conversion le plus long ; la structure hexagonale compacte (HCP), dont la symétrie est d'un ordre moins élevée que la structure CFC (temps le moins long). Cette observation a été faite dans les deux matrices d'argon et de krypton.

L'analyse de ces spectres a nécessité une étude de la spectroscopie du méthane en matrice d'argon et de krypton. Nous avons montré qu'il existe un décalage spectral de la bande de vibration étudiée (pliage ou élongation), lorsque le méthane est en matrice, par rapport à la position de cette bande en phase gazeuse. Nous observons également un décalage entre les bandes de vibration lorsque l'on compare le spectre ro-vibrationnel du méthane en matrice d'argon et de krypton. Ce décalage est dû au fait que la molécule est gênée lorsqu'elle tourne dans la cage. Selon les dimensions du méthane et selon la dimension du site simple de substitution, la molécule a plus ou moins de la place pour tourner. Cette gêne à la rotation est matérialisée dans les équations, par une constante rotationnelle « effective ». La molécule entraine avec elle les atomes de son environnement, le moment d'inertie est modifié et la constante rotationnelle également. Nous avons observé ce changement sur nos spectres : les raies se resserrent pour les deux sites (CFC et HCP). Nous avons pu proposer des attributions et caractériser des paramètres spectroscopiques.

A partir des intensités absolues obtenues par déconvolution de nos spectres dans l'infrarouge, nous avons pu en déduire les rapports de forces de raies et les comparer à la théorie. L'accord entre la théorie, provenant des travaux de Nishiyama *et al.* et notre expérience, est satisfaisant pour les raies du site CFC du mode de pliage. En revanche, les rapports de forces de raies dans les deux matrices pour le site HCP et la bande d'élongation ne donnent pas les résultats escomptés. Cela est dû au fait que les raies dans la bande d'élongation et dans le site HCP sont très larges, ce qui gêne la mesure.

Nous avons également élaboré un modèle simple de rotation gênée avec le calcul d'une constante de rotation effective pour le mode de pliage et les raies du site CFC du méthane en matrice d'argon (et de krypton). Nous avons ainsi retrouvé la valeur de l'écart en énergie entre les deux premiers niveaux rotationnels, prédite par Nishiyama et Smith.

L'autre partie de la thèse était axée sur l'étude de la conversion de spin nucléaire du méthane en matrice d'argon et krypton, avec des paramètres ajustables.

Nous avons montré que le rôle de l'environnement de la molécule était prépondérant dans la compréhension des mécanismes de la dynamique de la conversion de spin nucléaire du méthane en matrice. Comme dans le cas de l'eau, deux régimes de conversion existent : le régime « dilué » dans lequel la conversion est sans doute pilotée par des interactions magnétiques intrinsèques à la molécule (interactions spin-spin et spin-rotation) et le régime « concentré » dans lequel s'additionnent des contributions, dues aux interactions magnétiques intermoléculaires. Nous nous sommes placés en régime « dilué » et nous avons étudié en détail l'effet de température sur la dynamique de conversion.

L'étude en température est révélatrice des mécanismes sous-jacents à la relaxation moléculaire et à l'interaction de la molécule avec la cage. Nous avons non seulement montré que la vitesse de conversion augmentait lorsque la température de l'échantillon augmentait, mais également que la dynamique de la conversion de spin nucléaire du méthane dépendait fortement des positions des niveaux rotationnels dans les deux matrices et dans les deux sites. La position des niveaux rotationnels est différente d'une matrice à l'autre et d'un site de cristallisation à l'autre. Nous avons mis en évidence l'action conjointe de trois processus de relaxation de l'énergie rotationnelle du méthane, vers les phonons de la matrice hôte (Ar ou Kr). Ces processus sont : le processus direct mettant en jeu un phonon, les processus Raman et Orbach à deux phonons. Nous avons montré, que dans notre gamme de température, des zones de prépondérance des processus existent et sont conditionnées par la température de Debye de la matrice et la population des phonons de la matrice. Dans l'argon, la différence entre les paramètres des mécanismes de relaxation pour le site CFC et le HCP est due à cette structure rotationnelle différente. Pour le krypton, l'existence d'isotopes magnétiques joue un rôle de catalyseur et ouvre des canaux de conversion peu favorables dans la matrice d'argon.

Une modélisation de la position des niveaux d'énergie dans le site HCP du méthane en matrice est nécessaire pour comprendre les différences avec le CFC. De même, une étude en concentration se rapprochant de la phase solide pur du méthane est la prochaine étape pour mieux comprendre la conversion de spin du méthane en milieux astrophysiques.

Etude de la conversion de spin nucléaire du méthane en matrice d'Argon et de Krypton

Les molécules possédant des atomes identiques en positions interchangeables existent sous différentes formes appelées « configurations de spin nucléaire » identifiées par la symétrie de la fonction d'onde rovibrationnelle et la valeur de leur spin nucléaire total. Dans le cas des molécules hydrogénées présentes dans les milieux interstellaires et cométaires, la mesure des rapports entre populations de configuration de spin différentes montre que ces dernières ne sont pas à l'équilibre thermodynamique attendu dans les conditions de température du milieu. L'origine de ce déséquilibre reste en débat, et des études plus poussées concernant la conversion de spin nucléaire (CSN) dans la phase solide et à l'interface avec la phase gazeuse à basse température sont nécessaires pour mieux comprendre les observations.

Ce travail de thèse expérimental est dédié à l'étude de la CSN du CH_4 dans des matrices d'argon et de krypton. La molécule de méthane présente trois configurations de spin qui peuvent être distinguées par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier. Dans un premier temps, le travail a consisté en l'étude de la spectroscopie du méthane dans ces matrices (attributions, influence de l'environnement cristallin…). Dans un deuxième temps, nous avons étudié la dynamique de CSN par retour à l'équilibre de matrices préalablement enrichies en une espèce de spin donnée. L'influence de (*i*) la nature, (*ii*) la concentration en CH_4 et (*iii*) la température (4.2 K – 10 K) des matrices sur les temps de conversion mesurés ont permis de mettre en évidence les différents mécanismes (inter et intramoléculaires) responsables de la modification des espèces de spin nucléaire de CH_4.

Ces travaux suggèrent que, pour des glaces astrophysiques, l'équilibre des populations relatives entre les configurations de spin devrait être obtenu en phase solide, ce qui remet en cause l'hypothèse de la conservation des rapports *otho/para* dans les glaces cométaires et interstellaires.

Mot clés : matrice d'argon, matrice de krypton, méthane, conversion de spin nucléaire, processus multi-phonons, processus d'Orbach et de Raman, processus à un phonon, configurations de spin, relaxation quantique

Study of the nuclear spin conversion of methane in Argon and Krypton matrices

Molecules presenting identical atoms can exist in several varieties called "nuclear spin configurations", which can be differentiated by the symmetry of their rovibrational wavefunction and by their total nuclear spin value. In the case of hydrogenated molecules that can be found in interstellar or cometary media, the measured population ratio for the nuclear spin configurations are not matching the thermodynamical equilibrium expected at these media's temperature. The origin of this disequilibrium is still under debate, and studies concerning the nuclear spin conversion (NSC) in the solid phase, and at the solid-gas interface, are needed to get a better understanding of the observational data.

This experimental thesis deals with the study of the methane NSC in argon and krypton matrices. CH_4 presents three different spin configurations that can be distinguished by means of Fourier transform infrared absorption spectroscopy. First, this work has been dedicated to the spectroscopic study of CH_4 in matrices (peaks attributions, crystalline environment influence…). Then, the NSC dynamics has been studied *via* measuring the re-equilibration of matrices presenting an excess in one given spin configuration. The role played by (*i*) the nature, (*ii*) the CH_4 concentration and (*iii*) the temperature (4.2 K – 10 K) of the matrices on the spin conversion rates has been subsequently studied, allowing us to clearly identify each different mechanism at the origin of the nuclear spin modification of the methane.

This work suggests that, in the case of astrophysically relevant ices, the equilibrium between each nuclear spin species of CH_4 should be achieved in the condensed phase. These results question the usual hypothesis of spin conservation in interstellar and cometary ices.

Keywords : Argon matrix, krypton matrix, methane, nuclear spin conversion, multi-phonon processes, Orbach and Raman processes, nuclear spin modification, quantum relaxation.