Effet Zeeman sur les raies basse fréquence du formol : transitions $\Delta m = \pm 3$ et effet stark lié au mouvement des molécules dans le champ magnétique

J.-C. Chardon, S. Luneau

► To cite this version:

J.-C. Chardon, S. Luneau. Effet Zeeman sur les raies basse fréquence du formol : transitions $\Delta m = \pm 3$ et effet stark lié au mouvement des molécules dans le champ magnétique. *Revue de Physique Appliquée*, 1972, 7 (4), pp.235-242. 10.1051/rphysap:0197200704023500 . jpa-00243624

HAL Id: jpa-00243624

<https://hal.science/jpa-00243624>

Submitted on 1 Jan 1972

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.

Classification
 Physics Abstracts
 05.20, 13.30

EFFET ZEEMAN SUR LES RAIES BASSE FRÉQUENCE DU FORMOL : TRANSITIONS $\Delta M = \pm 3$ ET EFFET STARK LIÉ AU MOUVEMENT DES MOLÉCULES DANS LE CHAMP MAGNÉTIQUE

J.-C. CHARDON et S. LUNEAU

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne et d'Electronique
 Faculté des Sciences, la Bouloie, 25, Besançon.

(Reçu le 16 mars 1972, révisé le 9 mai 1972)

Résumé. — On décrit des expériences d'effet Zeeman sur un jet moléculaire. On étudie d'abord les transitions dipolaires électriques $\Delta M = \pm (2k + 1)$ et plus particulièrement $\Delta M = \pm 3$ que nous avons observées sur un jet de formol. On étudie ensuite un effet Stark supplémentaire dû au mouvement de translation des molécules dans un champ magnétique continu.

Abstract. — We describe Zeeman effect experiments on a molecular beam. We first study the electric dipole transitions $\Delta M = \pm (2k + 1)$, particularly $\Delta M = \pm 3$ which we observed on a formol beam. We also study the Stark effect caused by the molecular motion in a D. C. magnetic field.

1. Introduction. — La molécule de méthanal plane (ou formol H_2CO) a la forme d'une toupie légèrement asymétrique dont les niveaux d'énergie sont groupés par paires (doublets K). Elle possède un moment dipolaire électrique ($\mu = 2,33$ debye) dirigé suivant son axe de symétrie.

En présence d'un champ magnétique B , la dégénérescence en M des niveaux d'énergie de la molécule dans l'état $^1\Sigma$ est levée car celle-ci présente un moment magnétique (proportionnel à M) dû au mouvement de rotation [1], [2]. Bien que les effets magnétiques des charges nucléaires positives et des charges électroniques négatives tendent à s'annuler il subsiste un moment résiduel dû à la différence dans la distribution des deux sortes de charge nucléaire et électronique. Le moment induit par le champ magnétique (proportionnel à M^2) déplace en outre plus ou moins les niveaux d'énergie [3]. Des mesures d'effet Zeeman [4], [5], [6], [7] à l'aide de spectromètres à cellule ou à jet ont permis de déterminer une série de paramètres relatifs à cette molécule.

Les transitions dipolaires électriques entre les 2 composantes supérieures (s) et inférieures (i) d'un doublet K sont permises. Lorsque le champ radiofréquence $\mathcal{E}$ induisant les transitions est linéaire et perpendiculaire à B , au 1^{er} ordre, seules les transitions $\Delta M = \pm 1$ ($s, M, n \leftrightarrow i, M \pm 1, n + 1$, transitions à 1 photon) sont permises, n est le nombre de photons du champ radiofréquence. En présence d'un fort champ d'irradiation, il apparaît de nouvelles résonances $\Delta M = \pm (2k + 1)$, k entier, ($s, M, n \leftrightarrow i, M \pm (2k + 1), n + 1$) qui mettent en jeu plusieurs photons de même énergie. Ces transitions sont rendues

permises par suite du couplage résonnant entre les 2 sous-niveaux Zeeman s, M, n et $i, M \pm (2k + 1), n + 1$ de la molécule « habillée de photons » par l'intermédiaire de $2k$ niveaux d'énergie différente. Nous nous sommes proposés d'étudier les propriétés de ces nouvelles transitions.

Après avoir donné quelques indications sur l'appareillage utilisé, nous présentons les résultats obtenus concernant les transitions $\Delta M = \pm 3$ sur la raie $4_{31} - 4_{32}$ de fréquence $\nu_0 = 4\,574$ kHz en utilisant le formalisme de la « molécule habillée » de photons. A partir des mesures d'intensité de raie et de fréquence de résonance, on vérifie que l'élément de matrice de transition ainsi que les déplacements radiatifs de la fréquence de résonance sont conformes aux résultats théoriques.

Lorsqu'on veut étudier l'effet Zeeman en champ fort sur les transitions basse fréquence des molécules, il peut apparaître un effet Stark supplémentaire qui élargit et déplace les raies de résonance. En relativité, on montre qu'une molécule de vitesse v , placée dans un champ magnétique uniforme B perpendiculaire à v , est soumise en outre à un champ électrique $\mathbf{E} = (\mathbf{v} \wedge \mathbf{B})(1 - v^2/c^2)^{-1/2}$ perpendiculaire à B et v . Il s'ensuit que lors de l'étude de l'effet Zeeman sur un jet moléculaire, il se produit, si le champ magnétique est perpendiculaire au jet, un effet Stark supplémentaire. Cet effet a été observé par Kukulich [7] sur le doublet $1_{10} - 1_{11}$ pour des champs de l'ordre de 10 kGs. Nous l'avons observé sur les transitions entre les composantes de doublets K basse fréquence du formol et nous l'avons étudié sur la raie 4_3 sans être gênés par les effets de susceptibilité.

2. **Appareillage.** — Les mesures sont faites à l'aide d'un spectromètre à jet moléculaire [8], [9], [10]. Il comporte 2 focaliseurs électrostatiques octopolaires distants de 40 cm qui éliminent les molécules appartenant aux états d'énergie inférieurs des doublets K . Ces molécules sont piégées par une enceinte à azote liquide. La cellule d'irradiation entre les 2 focaliseurs est constituée d'un condensateur plan (distance 1 cm, longueur 8 cm). La détection du jet s'opère à l'aide d'un capteur à ionisation du type Bayard-Alpert. La pression dans l'enceinte est de l'ordre de 10^{-6} mm Hg. Le formol est obtenu par décomposition thermique du trioxyméthylène. Sur l'un des plateaux de la cellule d'irradiation on applique un champ alternatif de fréquence ν et sur l'autre plateau une tension crête à 20 Hz (modulation Stark) qui permet d'opérer une détection synchrone du signal. On fait varier ν et à la résonance il se produit une diminution d'intensité du jet. La cellule est placée dans l'entrefer (7 cm) d'un électro-aimant (31 cm, $\varnothing$ des pièces polaires) de façon à ce que le champ magnétique soit perpendiculaire au jet. En champ magnétique faible, les largeurs de raie sont de l'ordre de 10 kHz.

3. **Transitions $\Delta M = \pm (2k + 1)$ entre sous-niveaux Zeeman.** — a) **CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES.** — L'hamiltonien d'une molécule telle que H_2CO en interaction avec un champ électromagnétique d'amplitude δ et un champ magnétique B s'écrit :

$$H = H_K + H_Z + H_R + V. \quad (1)$$

H_K est l'hamiltonien d'une toupie légèrement asymétrique. Rappelons que l'on calcule les niveaux d'énergie de rotation d'une telle molécule à partir des vecteurs propres $|JKM\rangle$ de la toupie symétrique pour laquelle les niveaux sont doublement dégénérés en K ($K \neq 0$). Cette dégénérescence est levée dans les toupies asymétriques : c'est le dédoublement K . Les nombres quantiques J, K, M , sont associés respectivement à la longueur du moment angulaire J de rotation, à la projection J_z de ce moment suivant un axe z lié à la molécule (dirigé suivant l'axe de symétrie) et à la projection J_z de J suivant un axe fixe Z (dirigé suivant B), figure 1. Les axes $F = X, Y, Z$ sont fixes et les axes x, y, z sont liés à la molécule. La molécule de formol est légèrement asymétrique, du type A (les constantes de rotation sont telles que $A > B \simeq C$) si bien que les transitions $s \leftrightarrow i$ entre les 2 composantes $J_{K-1K_1}, J_{K-1K'_1}$ (notation de King Hainer et Cross [11]) d'un même doublet K sont de la forme $ee \leftrightarrow eo, oo \leftrightarrow oe$. Les symboles e (pair) et o (impair) précisent la parité des indices $K_{-1} K_1$ utilisés dans la notation des niveaux. Les niveaux d'énergie d'une toupie asymétrique peuvent être classés suivant les représentations irréductibles du groupe de symétrie D_2 [11]. On a donc quatre types de niveaux non dégénérés (ee, oo, eo, oe) correspondant aux 4 représentations A, B_1, B_2, B_3 du groupe. Lorsque le moment dipolaire μ est dirigé suivant l'axe principal

FIG. 1. — Le moment angulaire J de rotation. Les axes XYZ sont fixes et les axes xyz sont liés à la molécule.

d'inertie le plus petit a (cas de H_2CO), il faut pour que l'élément de matrice de transition dipolaire électrique

$\int \psi_1 \mu \cos Fa \psi_2 d\tau$ soit différent de zéro (transition permise), que l'intégrand contienne la représentation totalement symétrique, on établit ainsi que les seules transitions permises sont du type $ee \leftrightarrow eo, oo \leftrightarrow oe$. Les vecteurs propres (utilisés pour calculer les éléments de matrice) d'une molécule légèrement asymétrique sont avec une très bonne approximation une combinaison linéaire des fonctions $|JMK\rangle$ de la forme :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [|JKM\rangle \pm |J-KM\rangle].$$

Les signes $\pm$ sont relatifs aux 2 composantes d'un doublet d'intervalle d'énergie $E_0 = \hbar\omega_0$.

H_Z est l'hamiltonien Zeeman. Dans le cas des transitions $\Delta M = \pm 3$ de la raie étudiée, la structure hyperfine n'est pas résolue ; nous ne prendrons pas en considération le spin nucléaire (on observe des transitions $\Delta M_I = 0$), les niveaux d'énergie des états s et i en présence d'un champ magnétique B s'écrivent [3], [12] :

$$E_{si} = \pm \frac{E_0}{2} - \mu_n \frac{MB}{J(J+1)} \sum_{\alpha} g_{\alpha\alpha} \langle J_{\alpha}^2 \rangle - \frac{[3M^2 - J(J+1)]}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)} \times \sum_{\alpha} (\chi_{\alpha\alpha} - \chi) \langle J_{\alpha}^2 \rangle B^2 \quad (2)$$

μ_n est le magnéton nucléaire, $g_{\alpha\alpha}$ et $\chi_{\alpha\alpha}$ sont respectivement les composantes des tenseurs g et susceptibilité, α désigne un axe principal d'inertie, $\langle J_{\alpha}^2 \rangle$ est la valeur moyenne de J^2 suivant l'axe α . En fait, pour la raie 4_3 les effets de susceptibilité calculés à partir des données de la référence [6] sont négligeables ; en outre, on a vérifié que la correction due à ce que

les valeurs g des états 4_{31} et 4_{32} sont légèrement différentes est négligeable, par suite l'énergie Zeeman dans l'expression (2) se réduit à $-\mu_n g B M$.

Quant au champ électromagnétique [13], il est fourni par un générateur que nous supposons osciller sur un mode unique de pulsation ω et de polarisation $\mathbf{e}$. $H_R = \hbar\omega a^+ a$ est l'hamiltonien du rayonnement (on néglige $\frac{1}{2}\hbar\omega$), a^+ et a sont les opérateurs de création et d'annihilation de photons dont l'action sur un vecteur propre $|n\rangle$ est bien connue. Bien que le champ ait expérimentalement une phase bien définie (champ cohérent) nous le décrirons comme un champ incohérent contenant un nombre n défini de photons car les effets étudiés sont indépendants de la phase du champ, les résultats concernant le comportement de la molécule à la sortie de la cellule d'irradiation sont alors les mêmes, le nombre n de photons étant remplacé par un nombre moyen $\bar{n}$ de photons. Dans l'approximation dipolaire, l'opérateur champ électrique s'écrit [14] :

$$\mathbf{E} = \alpha \mathbf{e}(a + a^+) \quad (3)$$

où α est un facteur constant tel que l'énergie s'exprime en unité $\hbar\omega$ et qui mesure en fait le champ correspondant à 1 photon. En écrivant que l'énergie moyenne du champ électromagnétique $(\epsilon_0 \mathbf{E}^2)/2$ est égale à $\hbar n \omega$ on obtient : $\mathbf{E} = 2\alpha\sqrt{n}$.

En définitive, les vecteurs propres de

$$H_0 = H_K + H_Z + H_R$$

sont $|sMn\rangle$ et $|iMn\rangle$ d'énergie :

$$E_{sMn} = \pm \frac{E_0}{2} + n\hbar\omega + M\Delta \quad (4)$$

où $\Delta = -g\mu_n B$ ($g < 0$). La figure 2 représente une partie du diagramme d'énergie de H_0 en fonction de ω ($J = 4$).

Le terme d'interaction dipolaire électrique molécule-photon est $V = -\mu\mathbf{E}$. Les niveaux d'énergie de l'hamiltonien H se déduisent de ceux de H_0 en pre-

FIG. 2. — Diagramme d'énergie de l'hamiltonien H_0 en fonction de la fréquence angulaire ω du champ d'irradiation dans le cas où $J = 4$. a, b, c, d, e, f, indiquent les croisements des niveaux s, M, n avec $i, M-3, n+1$ ($\Delta M = -3$) pour $\omega = \omega_0 + 3\Delta/\hbar$.

nant en considération le terme V dont les effets les plus importants interviennent au voisinage des points de croisement ; ils dépendent de la polarisation du champ radiofréquence.

En première approximation (si on néglige les déplacements radiatifs) on voit sur la figure 2 que les niveaux d'énergie se croisent lorsque $\omega = \omega_0 \pm p\Delta/\hbar$, $p \leq 8$. Il y a résonance lorsque V couple 2 niveaux a, b qui se croisent pour constituer un anticroisement [15]. En fait, la molécule étant initialement dans l'état a , la probabilité de trouver la molécule dans l'état b à l'instant t est donnée par [15], [16], [17] :

$$p = \frac{4 |R_{ab}|^2}{(R_{aa} - R_{bb})^2 + 4 |R_{ab}|^2} \sin^2 \frac{t}{2\hbar} \times [(R_{aa} - R_{bb})^2 + 4 |R_{ab}|^2]^{1/2}. \quad (5)$$

Le couplage (faible) entre les niveaux de H_0 est décrit par les éléments de matrice R_{ab} de la résolvante. En outre, les croisements sont éventuellement déplacés, ce qui entraîne un déplacement de la fréquence de résonance ; cet effet est lié aux éléments diagonaux R_{aa} et R_{bb} (en général du 2^e ordre). Sachant que le moment dipolaire μ est dirigé suivant l'axe de symétrie z de la molécule, nous allons préciser la forme de V :

— champ linéaire parallèle à B :

$$V_\pi = -\alpha\mu\varphi_{zz}(a + a^+)$$

— champ tournant σ^+ et σ^- perpendiculaire à B :

$$V_{\sigma^+} = -\alpha\mu(a\varphi_+ + a^+\varphi_-)$$

$$V_{\sigma^-} = -\alpha\mu(a\varphi_- + a^+\varphi_+)$$

— champ linéaire perpendiculaire à B :

$$V_\sigma = -\alpha\mu\varphi_{xz}(a + a^+) = \frac{V_{\sigma^+}}{2} + \frac{V_{\sigma^-}}{2}$$

$\varphi_{Fz} = \cos Fz$ sont les cosinus directeurs des axes zF , $\varphi_\pm = \varphi_{xz} \pm i\varphi_{yz}$. Rappelons que les opérateurs $\varphi_\pm$ ne connectent que des états $\Delta M = \pm 1$ et φ_{zz} que des états $\Delta M = 0$. Les éléments de matrice des cosinus directeurs sont bien connus [11], [18]. Suivant l'état de polarisation des photons interagissant avec la molécule on peut prévoir, conformément à la règle de sélection $s \leftrightarrow i$ (qui exige pour la transition un nombre impair de photons) et aux lois de conservation de l'énergie et du moment cinétique, les résonances possibles associées aux anticroisements ($R_{ab} \neq 0$). Par exemple en présence de photons de polarisation σ pure, V_σ ne peut coupler 2 niveaux s, M, n et $i, M \pm p, n+1$ (de la Fig. 2) qui se croisent que si p est impair ($p = 2k+1$) en faisant intervenir p photons : V_σ connecte $|s, M, n\rangle$ à $|i, M \pm (2k+1), n+1\rangle$ par l'intermédiaire de $2k$ états intermédiaires. Dans ce cas, les transitions correspondant à p pair sont interdites.

b) RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Si le champ radiofréquence $\mathbf{E}$ est dirigé parallèlement à B , on observe

les transitions $\Delta M = 0$ pour $\omega = \omega_0$. En présence d'un champ tournant perpendiculaire à B , σ^+ ou σ^- on observe respectivement les transitions $\Delta M = -1$ ou $\Delta M = +1$ par rapport à l'état M supérieur, ce qui a permis de déterminer le signe du facteur g [19]. Lorsque le champ oscillant $\mathcal{E}$ (perpendiculaire à B) est linéaire, on observe à la fois les transitions $\Delta M = -1$, $\Delta M = +1$ pour $\omega = \omega_0 \pm \Delta/\hbar$. Le spectre est composé de 2 raies situées de part et d'autre de la fréquence ν_0 du doublet. Lorsque l'amplitude $\mathcal{E}$ augmente, on constate que les raies s'élargissent, se déplacent et il apparaît de nouvelles résonances pour $\omega \simeq \omega_0 \pm 3 \Delta/\hbar$ qui correspondent à des transitions $\Delta M = \pm 3$ entre sous-niveaux Zeeman des états (s) et (i). Pour des valeurs croissantes du champ radiofréquence, on observe des transitions $\Delta M = \pm 5$, etc...

Les résonances $\Delta M = \pm (2k + 1)$, ont une intensité (à saturation) d'autant plus faible que k est grand (bien que la résonance ne se situe pas sur l'aile d'une autre) parce qu'elles font intervenir une partie seulement des sous-niveaux Zeeman de l'état supérieur : 6 points de croisement (notés a, b, c, d, e et f sur la Fig. 2) en ce qui concerne les résonances $\Delta M = -3$. Pour les transitions $\Delta M = \pm 1$, l'élément de matrice de couplage est :

$$R_{\pm 1} = \langle s, M, n | V_\sigma | i, M \pm 1, n + 1 \rangle$$

$$= -\frac{\mathcal{E}\mu k}{4J(J+1)} [(J \mp M)(J \pm M + 1)]^{1/2}. \quad (6)$$

Pour les transitions $\Delta M = \pm 3$, le terme de couplage le plus important s'écrit :

$$R_{\pm 3} = \frac{1}{4\Delta^2} \langle s, M, n | V_\sigma | i, M \pm 1, n + 1 \rangle$$

$$\langle i, M \pm 1, n + 1 | V_\sigma | s, M \pm 2, n \rangle$$

$$\langle s, M \pm 2, n | V_\sigma | i, M \pm 3, n + 1 \rangle.$$

Le couplage est du 3^e ordre en $\mu\mathcal{E}(\mu\mathcal{E}/\Delta)^2$. Ces transitions mettent en jeu 3 photons de même énergie $\hbar\omega$ de polarisation différente ; elles correspondent à l'émission de 2 photons de polarisation σ^- (ou σ^+) accompagnés de l'absorption d'un 3^e photon de polarisation σ^+ (ou σ^-). Ces transitions se distinguent de celles où 2 $n + 1$ photons sont simultanément absorbés par la molécule parce que ces dernières apparaissent au 3^e ordre en $\mu\mathcal{E}(\mu\mathcal{E}/E_0)^2$ lorsque la condition de résonance $3\omega \simeq \omega_0$ est remplie. Les conditions expérimentales étant telles que $\Delta \ll E_0$, l'amplitude et la fréquence des champs $\mathcal{E}$ mis en jeu dans les 2 cas sont différentes. En tenant compte des termes en $\mu\mathcal{E}(\mu\mathcal{E}/\Delta E_0)^2$ on obtient :

$$R_{\pm 3} = \frac{1}{4\Delta^2} \left[\frac{\mu\mathcal{E}K}{4J(J+1)} \right]^3 \left[1 \pm \frac{2\Delta}{E_0 \mp 2\Delta} \right] \times$$

$$\times \prod_{M'=M}^{M'=M-2} [(J \mp M')(J \pm M' + 1)]^{1/2} \quad (7)$$

R_3 diminue pour des valeurs croissantes du champ magnétique. Les 6 transitions n'étant pas résolues, on observe leur résultante $-4 \leq M \leq +1$ pour $\Delta M = 3$, et $-1 \leq M \leq 4$ pour $\Delta M = -3$. En fait, il n'y a que 3 éléments de matrice distincts car, par exemple, celui correspondant au croisement $M = 4$ est égal à celui relatif à $M = -1$. Plus généralement, la raie de résonance $\Delta M = (2k + 1)$ est la résultante de $2(J - k)$ transitions auxquelles correspondent $(J - k)$ éléments de matrice de couplage distincts. Le spectre de la figure 3 montre les raies

FIG. 3. — Enregistrement des résonances $\Delta M = +3$ et -3 de la raie 43 pour un champ magnétique $B = 140$ Gs.

$\Delta M = \pm 3$ pour $B = 140$ Gs. La forme du signal de résonance est obtenue en faisant la moyenne de la probabilité (5) sur la loi de distribution des vitesses des molécules du jet [20]. Compte tenu de cette répartition (en $v^3 e^{-v^2/\alpha^2}$ paragraphe suivant), l'intensité (à la résonance) du signal de détection est maximale lorsque $Rl/\alpha = 0,6\pi$, l est la longueur de la cellule d'irradiation et α la vitesse la plus probable des molécules dans la source. L'étude expérimentale de l'évolution du signal de résonance en fonction de $\mathcal{E}$ montre qu'effectivement son intensité présente un maximum pour une valeur $\mathcal{E}_M$ de l'amplitude du champ d'irradiation. Puisqu'on observe la résultante de plusieurs transitions (correspondant à différents M) nous avons calculé le champ $\mathcal{E}_M$ en étudiant l'évolution de la résultante des intensités de ces résonances en fonction de l'amplitude du champ radiofréquence. Nous avons présenté les résultats en fonction du champ magnétique appliqué sur la figure 4, l'accord entre les courbes théoriques et les points expérimentaux est très bon.

Il y a une faible différence dans le domaine des champs magnétiques étudiés entre les courbes relatives aux transitions $\Delta M = 3$ et -3 , d'une part à cause des signes du 2^e terme de R_3 et, d'autre part, parce que l'état $s, M = -4$ est quasiment vide à l'entrée de la cellule ; ceci s'explique de la façon suivante : entre les focaliseurs et la cellule d'irradiation, il y a recouvrement des champs électrique E du focaliseur et magnétique B appliqué au niveau de la cellule. Entre le 1^{er} focaliseur et la cellule, les niveaux d'énergie évoluent continûment comme il est indiqué

FIG. 4. — Variations de l'amplitude $\mathcal{E}_M$ du champ radiofréquence (pour laquelle l'intensité du signal est maximale) en fonction du champ magnétique. Les points sont expérimentaux, les courbes sont théoriques.

sur la figure 5, les niveaux ne se coupant pas [21]. Les champs varient assez lentement pour que la plupart des molécules passent d'une région à l'autre de manière adiabatique. A la sortie du sélecteur d'états, les molécules focalisées sont dans un état $M' \neq 0$, par suite l'état supérieur $M = -4$ de la molécule dans le champ B n'est pas peuplé. En conséquence, pour une même amplitude du champ (ou en régime de saturation) les intensités des résonances $\Delta M = -1$ pour lesquelles l'état s , $M = -4$ n'intervient pas,

FIG. 5. — Comportement qualitatif des niveaux d'énergie de la molécule de formol (relatif à l'état 4_3) au cours de son évolution entre le 1^o focaliseur ($E \neq 0, B = 0$) et la cellule d'irradiation ($E = 0, B \neq 0$).

sont plus grandes que celles des résonances $\Delta M = +1$. On peut équilibre tous les sous-niveaux Zeeman à l'entrée de la cellule d'irradiation en créant entre celle-ci et le 1^{er} focaliseur une région de champ nul. Cet effet dû au recouvrement des champs à la sortie du focaliseur intervient en d'autres circonstances [22] ; il est en outre à l'origine d'un déplacement de fréquence dans le maser à ammoniac lorsque les molécules sont soumises à un faible champ magnétique (les raies n'étant pas résolues) [21].

De plus, la perturbation V a pour effet de déplacer les niveaux d'énergie (2^e ordre). Il en résulte des déplacements radiatifs de la fréquence de résonance qui, en ce qui concerne les résonances $\Delta M = \pm 3$ sont respectivement :

$$d = \pm \left[\frac{\mu \delta K}{4 J(J+1)} \right]^2 \left\{ \left[\frac{1}{2\Delta} \pm \frac{1}{2(E_0 \mp 2\Delta)} \right] [(J \mp M)(J \pm M + 1) + (J \pm M + 3)(J \mp M - 2)] \right. \\ \left. + \left[\frac{1}{4\Delta} \pm \frac{1}{2(E_0 \mp \Delta)} \right] [(J \pm M)(J \mp M + 1) + (J \mp M - 3)(J \pm M + 4)] \right\}. \quad (8)$$

Les raies $\Delta M = \pm 3$ situées de part et d'autre des raies $\Delta M = \pm 1$ se rapprochent l'une de l'autre lorsque l'amplitude du champ radiofréquence croît. La figure 6 représente les fréquences de résonance en fonction de δ^2 , les points sont situés approximativement selon une droite. Sur la figure 7, nous avons reporté les pentes p de ces droites en fonction du champ magnétique, la courbe en trait plein est théorique. On voit que l'accord est bon. On calcule les pentes à partir de (8) en prenant pour M^2 et M leur valeur moyenne, la différence entre les valeurs absolues des pentes relatives aux résonances $\Delta M = 3$ et -3 n'est pas significative.

Remarque 1. — Les champs radiofréquence appliqués pour observer les résonances $\Delta M = \pm 3$ sont tels qu'ils saturent les raies $\Delta M = \pm 1$ situées à 2Δ des raies étudiées. Puisqu'en régime de saturation la largeur de raie est proportionnelle à l'élément de matrice de transition, il est important que 2Δ soit plus grand que R_1 pour observer les résonances $\Delta M = \pm 3$ particulièrement en champ magnétique faible. Il est donc important d'utiliser une cellule « assez longue » (pour minimiser δ donc R_1) mais telle que le champ magnétique B reste uniforme au voisinage de l'axe de celle-ci afin que les inhomogénéités du champ B ne soient pas la cause prépondérante.

FIG. 6. — Variations expérimentales des fréquences de résonance en fonction du carré de l'amplitude du champ radiofréquence.

FIG. 7. — Variations du déplacement radiatif en fonction du champ magnétique. Le déplacement est respectivement positif (négatif) dans le cas des transitions $\Delta M = +3$ (-3). Les points sont expérimentaux, la courbe est théorique.

rante des largeurs de raies (sinon l'intensité du signal à la résonance ne présente plus de maximum).

Remarque 2. — L'interaction hyperfine [23] dans la molécule de formol est due essentiellement à l'interaction (spin-rotation) entre les spins des deux protons et le champ magnétique causé par la rotation moléculaire. La contribution correspondante à l'énergie en présence d'un fort champ magnétique est de la forme $aM_I M$ ($M_I = -1, 0, +1$). Le facteur a dépend de l'état de rotation ; il est de l'ordre de quelques kHz ou inférieur. L'écart entre les composantes hyperfines des résonances $\Delta M = \pm (2k + 1)$ est $(2k + 1)a$. Par suite, bien que la structure hyperfine ne soit pas résolue sur les transitions $\Delta M = \pm 1$, elle peut éventuellement l'être sur les transitions correspondant à k assez grand. Nous avons observé ainsi la structure hyperfine de la raie 4_3 sur les transitions $\Delta M = -7$ (non résolue sur les transitions $\Delta M = \pm 1$). La figure 8 montre le spectre obtenu pour un champ $B = 151$ Gs.

Nous avons observé le même écart hyperfin entre les 3 composantes ($M_I = -1, 0, +1$) de même

FIG. 8. — Enregistrement des résonances $\Delta M = -7$ (raie 4_3) $B = 151$ Gs, $E = 1,46$ V.cm $^{-1}$. On voit les 3 composantes hyperfines.

intensité pour $70 \text{ Gs} < B < 230 \text{ Gs}$. L'élément de matrice de couplage s'écrit :

$$R_{-7} = \left(\frac{1}{48 \Delta^3} \right)^2 \left[\frac{\mu \delta K}{4 J(J+1)} \right]^7 \times \prod_{M'=M}^{M'=M-6} [(J+M')(J-M'+1)]^{1/2}. \quad (9)$$

La structure hyperfine n'est résolue que si l'amplitude δ du champ radiofréquence est telle que

$$R_{-7} \approx 0,6 \pi \alpha / l,$$

la résonance se produit lorsque $\omega \approx \omega_0 + 7 \Delta / \hbar$ (un peu inférieur à cause du déplacement radiatif). Nous n'avons pas pu observer les résonances $\Delta M = +7$. Ceci résulte du fait qu'à l'entrée de la cellule, l'état s , $M = -4$ est vide, de plus il est probable que l'état s , $M = -3$ soit peu peuplé parce que ces molécules (qui correspondent à l'état $s |M'| = 1$, Fig. 5) sont soumises dans le sélecteur d'états à une force de focalisation plus faible que celles relatives à $|M'|$ plus grand.

Remarque 3. — Les déplacements radiatifs des $2(J-k)$ transitions composant la raie de résonance $\Delta M = 2k + 1$ sont différents ($J-k$ déplacements différents) ; en conséquence, la résultante est plus large qu'une raie simple à l'exception des résonances correspondant à $k = J - 1$ puisque les déplacements radiatifs des 2 composantes sont identiques. C'est aussi pour cette raison qu'il est possible d'observer la structure hyperfine résolue sur ces transitions $k = J - 1$.

Nous avons étudié ces résonances pour des champs magnétiques inférieurs à 300 Gs (et perpendiculaires au jet pour des raisons expérimentales) parce qu'au-delà un effet Stark supplémentaire lié au mouvement de translation des molécules déplace, élargit les raies et peut modifier les résultats précédents.

4. Effet Stark lié au mouvement des molécules dans le champ magnétique. — Lorsque le champ magnétique B est perpendiculaire au jet, il faut ajouter une correction [24] à l'expression (2) due à l'effet Stark relativiste qui est quadratique. Le champ électrique E

produit par le déplacement est perpendiculaire à B et au jet ; il est voisin de vB . Les éléments de matrice non nuls sont de la forme $\langle s, M | \mu E | i, M \pm 1 \rangle$. Lorsque l'énergie Zeeman est beaucoup plus petite que E_0 on obtient les corrections suivantes :

$$\pm \frac{\mu^2 E^2 K^2 [J(J+1) - M^2]}{2 J^2 (J+1)^2 E_0} = \pm \delta [J(J+1) - M^2] \quad (10)$$

Les signes $\pm$ (pour les états s et i) permettent de distinguer cet effet de celui de susceptibilité. Cet effet est d'autant plus grand que E_0 est petit ; il devient important en spectroscopie des très basses fréquences mais on peut l'éliminer en soumettant les molécules à un champ B dirigé parallèlement au jet. Le déplacement des niveaux est proportionnel à v^2 , puisque dans un jet les molécules n'ont pas une vitesse uniforme, les raies Zeeman en champ fort seront, d'une part déplacées, d'autre part, élargies.

Les expériences ont été faites sur la raie 4_3 ; pour cette raie, les effets de susceptibilité sont négligeables. Lorsque le champ d'irradiation $\mathcal{E}$ est perpendiculaire à B , on observe les transitions $\Delta M = \pm 1$, de fréquence supérieure et inférieure :

$$\nu_s = \nu_0 \pm \Delta + \delta \times [2 J(J+1) - M^2 - (M \mp 1)^2] \quad (11)$$

La figure 9 montre 2 raies observées à des champs B différents pour la même amplitude $\mathcal{E} \approx 11$ mV/cm

FIG. 9. — Enregistrement pour $B = 180$ Gs et 855 Gs des résonances $\Delta M = -1$ dans des conditions expérimentales analogues.

(raie non saturée), on voit les effets d'élargissement en champ B fort. L'élargissement est plus important vers les fréquences supérieures. Le champ magnétique est mesuré par résonance nucléaire des protons de l'eau. Les points expérimentaux pour

$$800 \text{ Gs} < B < 1150 \text{ Gs}$$

sont reportés sur la figure 10, les droites en trait plein représentent les contributions $\pm g\mu_n B$ avec $g = 1,395$ calculé à partir des valeurs g_{ax} de la référence 6. La correction (10) montre que l'effet Stark supplémen-

FIG. 10. — Variation de la fréquence des transitions $\Delta M = +1$ et -1 en fonction du champ magnétique. Les points sont expérimentaux ; les droites représentent la contribution $\pm \Delta/h$ calculée.

taire déplace le centre de gravité du spectre vers les fréquences supérieures en moyenne de :

$$\delta [2 J(J+1) - (2 \overline{M^2} + 1)] \quad (12)$$

$\overline{M^2}$ est la valeur moyenne de M^2 ; on la calcule en tenant compte du fait que 8 sous-niveaux Zeeman de la composante supérieure du doublet interviennent dans ces résonances et que l'état $s, M = -4$ est vide (on suppose les autres sous-niveaux équipopulés). On a reporté sur la figure 11 la position du centre de gravité des 2 raies $\Delta M = \pm 1$ en fonction de B^2 .

FIG. 11. — Variations expérimentales, d'une part du centre de gravité $\nu_s + \nu_i/2$ des raies $\Delta M = +1$ et d'autre part, de la fréquence des raies $\Delta M = 0$ en fonction du carré du champ magnétique.

Lorsque le champ d'irradiation est parallèle à B , on observe sur les transitions $\Delta M = 0$ un élargissement des raies et une augmentation moyenne :

$$2 \delta [J(J+1) - \overline{M^2}] \quad (13)$$

de la fréquence de résonance. Dans ce cas, lors du calcul de $\overline{M^2}$, les états $M = -4$ (vide) et $M = 0$

(probabilité de transition nulle) ne sont pas à prendre en considération. Les fréquences des raies observées sont reportées sur la figure 11.

Les points expérimentaux de la figure 11 sont disposés approximativement selon des droites ; de leur pente et des expressions (12) et (13) on déduit la vitesse des molécules du jet donnant le plus grand signal : $v \simeq 630$ m/s et 570 m/s respectivement à partir des $\Delta M = \pm 1$ et $\Delta M = 0$. En fait, chaque raie est la résultante de plusieurs transitions dont les probabilités sont différentes. Si l'on admet que l'on observe les transitions les plus probables ($M = 0, \pm 1, \pm 2$ pour les $\Delta M = \pm 1$; $M = \pm 2, \pm 3, \pm 4$ pour les $\Delta M = 0$), les valeurs de $\overline{M}^2$ sont modifiées et on obtient respectivement 585 m/s et 610 m/s. Les différences paraissent donc bien s'expliquer à partir des considérations précédentes ; elles peuvent en outre être dues à ce que les sous-niveaux Zeeman ($M \neq -4$) à l'entrée de la cellule ne sont pas équipés. Puisque la fréquence de transition d'une molécule de vitesse v est de la forme $\nu + kv^2$, en première approximation, on a déterminé la vitesse quadratique moyenne v_q des molécules du jet. La vitesse la plus probable dans la source étant voisine de 410 m/s, on peut donc dire que la répartition des vitesses des molécules contribuant au signal dans l'ensemble de ce spectromètre est en première approximation en

$$v^3 e^{-v^2/a^2} (v_q \simeq 1,42 \alpha).$$

Ce résultat a été confirmé par des mesures d'intensité faites sur le même appareil ; il est en accord avec les mesures de modulation spatiale du champ radiofréquence [25].

Conclusion. — Nous avons étudié les propriétés des transitions $\Delta M = \pm (2k + 1)$ induites entre les sous-niveaux Zeeman d'un doublet K de la molécule

de formol afin de pouvoir identifier convenablement les raies observées car le spectre basse fréquence de cette molécule présente de nombreuses raies qui ont des éléments de matrice de transitions différents. Outre cet intérêt, il est éventuellement possible d'observer sur certaines de ces transitions des effets petits (par exemple de susceptibilité magnétique ou hyperfins, etc... plus petits que la largeur de raie) qui sont inobservables avec le même appareillage sur les transitions $\Delta M = \pm 1$. Ainsi, on a pu observer sur les transitions $\Delta M = -7$ la structure hyperfine du formol (raie 4_3) en présence d'un fort champ magnétique (l'énergie Zeeman étant beaucoup plus grande que l'écart hyperfin). Cette technique spectroscopique peut se généraliser et constitue donc un moyen d'étude de petites interactions qui convient bien en basse fréquence.

Nous avons montré ensuite qu'il apparaît un effet Stark supplémentaire dû au mouvement des molécules de vitesse v dans un champ magnétique dirigé perpendiculairement à v . Nous avons étudié cet effet sur les transitions basse fréquence du formol et montré que dans ce cas il est déjà important pour des champs magnétiques relativement faibles (il est négligeable sur les transitions haute fréquence). Il s'ensuit un déplacement et un élargissement des raies de résonance qui compliquent l'étude du moment magnétique de rotation de la molécule et qui peuvent masquer les effets de susceptibilité (ceux-ci ne deviennent importants qu'en présence de très forts champs magnétiques). L'étude de cet effet Stark donne des renseignements sur la loi de distribution des vitesses des molécules du jet contribuant au signal de résonance, nous en déduisons la vitesse quadratique de ces molécules.

Remerciements. — Nous remercions D. Gillet pour sa participation à la mise au point de l'appareillage.

Bibliographie

- [1] JEN (C. K.), *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 197.
- [2] ESHBACH (J. R.) and STRANDBERG (W. P.), *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 24.
BURKE (B. F.) et STRANDBERG (W. P.), *Phys. Rev.*, 1952, **90**, 303.
- [3] HUTTNER (W.) et FLYGARE (W. H.), *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**, 4137.
- [4] KONDO (K.), HIRAKAWA (H.), MIYAHARA (A.), OKA (T.) et SHIMODA (K.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1960, **15**, 303.
KONDO (K.), OKA (T.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1960, **15**, 307.
- [5] FLYGARE (W. H.), *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 1563.
- [6] HUTTNER (W.), MEI-KUO-LO, FLYGARE (W. H.), *J. Chem. Phys.*, 1968, **48**, 1206.
- [7] KUKOLICH (S. G.), *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, 8.
- [8] GENTY (C.), GILLET (D.), THEOBALD (J. G.), *C. R. Acad. Sci.*, 1969, **268 B**, 1499.
- [9] GENTY (C.), Thèse Besançon, 1970.
- [10] GILLET (D.), Thèse Besançon, 1970.
- [11] KING (G. W.), HAINER (R. M.) et CROSS (P. C.), *J. Chem. Phys.*, 1943, **11**, 27, et 1944, **12**, 210.
- [12] CHARDON (J. C.), Annales Besançon, à paraître 1972.
- [13] LOUISELL (H.), *Radiation and Noise in Quantum Electronics*, Mc Graw-Hill, New-York, 1964.
- [14] CHARDON (J. C.), GENTY (C.), MANDRET (G.), Annales Scient. Univ., Besançon, 1970, 3^e série, fasc. 16.
- [15] COHEN TANNOUDJI (C.), HAROCHE (S.), *J. Physique*, 1969, **30**, 125 et 153.
- [16] HAROCHE (S.), *Ann. Phys.*, 1971, **6**, 189.
- [17] WINTER (J.), *Ann. Phys.*, 1959, **69**, 745.
- [18] TOWNES (C. H.), SCJAWLOW (A. L.), *Microwave Spectroscopy*, Mc Graw-Hill, New-York, 1955.
- [19] LUNEAU (S.), Thèse 3^e cycle, Besançon, 1971.
- [20] RAMSEY (N. F.), *Molecular Beams* Oxford Univ., Press, 1956.
- [21] KRUPNOV (A. F.), LOGACEV (V. A.), SKVORCOV (V. A.), *Izvestia Vuzov (Radiofizika)* 1967, **10**, n° 12, 1689.
- [22] ANNABI (M.), CHARDON (J. C.), *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1971, **272 B**, 801.
- [23] OKAYA (A.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1956, **11**, 249.
- [24] CHARDON (J. C.), GILLET (D.), LUNEAU (S.), THEOBALD (J. G.), *C. R. Acad. Sci.*, 1972, **274 B**, 495.
- [25] ANNABI (M.), Thèse Besançon, à paraître.