

EXPRESSION DU MOMENT MAGNETIQUE ROTATIONNEL DES MOLECULES QUASI-RIGIDES AB_6 DE SYMETRIE O_h

NOÉMIO MACIAS-MARQUES ⁽¹⁾ et MARIA LAURA PALMA ⁽¹⁾

Departamento de Física da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa
et Centro de Física da Matéria Condensada do Instituto Nacional
de Investigação Científica (*), Portugal

JACQUES BORDÉ

Laboratoire de Physique des Lasers, CNRS UA 282,
Université de Paris-Nord, Av. J.-B. Clément,
93430 Villetaneuse, France

(Received 20 April 1988)

ABSTRACT—It is shown that, in the case of rovibrating octahedral molecules, the tensor relating the rotational magnetic moment to the total angular momentum has a simple expression: its nuclear component is a constant and its electronic component is proportional to the tensor $[\mu]$ which appears in the kinetic energy part of the rovibrational hamiltonian.

RÉSUMÉ—On montre que, pour les molécules octaédriques quasi-rigides, le tenseur reliant le moment magnétique rotationnel au moment angulaire total a une expression simple: la partie nucléaire est constante et la partie électronique est proportionnelle au tenseur $[\mu]$ utilisé dans l'énergie cinétique de l'hamiltonien de vibration-rotation.

1 — Introduction

Pour les molécules toupies sphériques dont la configuration d'équilibre possède la symétrie du groupe ponctuel O_h , il est bien connu que, lors de leur interaction avec le rayonnement, les transitions dipolaires *électriques* purement rotationnelles (i. e., à

⁽¹⁾ Une partie de ce travail a été réalisée au cours d'un stage de recherche dans le Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris - VI), France.

(*) Adresse: C.F.M.C. (INIC), Av. Prof. Gama Pinto, 2, 1699 LISBOA CODEX, PORTUGAL.

l'intérieur d'un niveau vibrationnel donné) sont absolument interdites. Cette interdiction trouve son origine dans le fait que la configuration d'équilibre possède un centre de symétrie; et persiste même quand l'on tient compte des effets de non-rigidité, comme l'a démontré J. WATSON [1].

Il s'avère donc intéressant de s'enquérir des possibilités d'existence, pour de telles molécules, de transitions dipolaires *magnétiques* purement rotationnelles, puisque les mêmes arguments de symétrie ne les interdisent d'aucune façon. Nous tenons à souligner que la suggestion originale de cette voie de recherche nous a été donnée par C. BORDÉ [2]. Nous nous y sommes consacrés depuis quelque temps et certains résultats de nos travaux sur ce sujet — concernant le niveau vibrationnel fondamental, avec une application particulière à SF_6 — furent déjà présentés, d'une façon résumée [3] [4].

La présente Note porte exclusivement sur un des problèmes que nous avons eu à résoudre dans ces travaux et que nous préférons traiter séparément.

Le moment dipolaire magnétique moléculaire intervenant dans l'interaction avec le rayonnement peut avoir différentes sources physiques, parmi lesquelles le mouvement de rotation de la molécule détient une place importante. C'est pourquoi notre attention s'est fixée spécialement, tout au début de nos travaux, sur l'étude du *moment magnétique rotationnel moléculaire*, dans le but d'examiner si ce moment pourrait être éventuellement à l'origine d'interactions radiatives produisant un spectre de rotation pure.

Toutefois, tel que l'ont établi ESHBACH et STRANDBERG (dans un travail devenu classique [5]), le moment magnétique rotationnel \mathbf{m} des molécules toupies sphériques, dans leur état électronique fondamental 1A , reste, pour l'approximation du rotateur rigide, toujours proportionnel au moment angulaire total \mathbf{J} . Cette proportionnalité se vérifie soit en ce qui concerne la contribution $\mathbf{m}_{(n)}$ des noyaux, soit en ce qui concerne la contribution électronique $\mathbf{m}_{(e)}$. Or, un tel alignement de \mathbf{m} avec \mathbf{J} entraîne des moments de transition dipolaire magnétique qui sont nuls entre niveaux rotationnels.

Pour tenir compte des mouvements de déformation des molécules, nous avons eu recours à l'expression du moment magnétique rotationnel que l'on peut extraire du terme de Zeeman

dans la formulation récemment développée par F. MICHELOT [6] pour l'hamiltonien effectif d'une molécule semi-rigide non-linéaire quelconque, dans un état électronique non-dégénéré.

Particularisant cette expression générale de MICHELOT pour le cas des molécules toupies sphériques AB_6 avec une configuration d'équilibre octaédrique, qui appartient au groupe de symétrie O_h — nous avons pu montrer qu'elle est, dans ce cas, susceptible d'une certaine simplification.

Dans ce travail, nous démontrons cette simplification et nous mettons en relief les caractéristiques importantes qu'elle possède dans la perspective de nos recherches.

2 — Le tenseur $[\mathfrak{E}]$ reliant \mathbf{m} à \mathbf{J}

Le moment magnétique rotationnel, \mathbf{m} ,

$$\mathbf{m} = \mathbf{m}_{(n)} + \mathbf{m}_{(e)} \quad (1)$$

peut être déduit du terme décrivant l'effet Zeeman rotationnel dans le formalisme de MICHELOT [6]. Il y est relié au moment angulaire total \mathbf{J} au moyen d'un tenseur du 2^{ème} ordre, $[\mathfrak{E}]$, par l'expression

$$\mathbf{m} = \frac{\mu_n}{\hbar} [\mathfrak{E}] \mathbf{J} = \frac{\mu_n}{\hbar} \{ [\mathfrak{E}_{(n)}] + [\mathfrak{E}_{(e)}] \} \mathbf{J} \quad (2)$$

μ_n étant le magnéton nucléaire (*) (les éléments de $[\mathfrak{E}]$ sont alors des quantités physiques sans dimensions). Dans le système d'axes mobiles $[0\ xyz]$, (2) s'écrit

$$m_\alpha = \frac{\mu_n}{\hbar} \left(\mathfrak{E}_{(n)}^{\alpha\beta} + \mathfrak{E}_{(e)}^{\alpha\beta} \right) J_\beta \quad (3)$$

où α et β courent sur (x, y, z) et où la convention d'Einstein est adoptée.

(*) $\mu_n = \frac{e\hbar}{2m_p}$ (m_p , masse du proton).

Les expressions générales $\epsilon_{(n)}^{\alpha\beta}$ et $\epsilon_{(e)}^{\alpha\beta}$, que l'on extrait de [6], s'écrivent, respectivement:

$$\epsilon_{(n)}^{\alpha\beta} = m_p \sum_N Z_N \left[([I'']^{-1})_{\alpha\beta} (r_N \cdot r_N^0) - ([I'']^{-1})_{\alpha\gamma} r_N^\gamma r_N^{0\beta} \right] \quad (4)$$

$$\epsilon_{(e)}^{\alpha\beta} = - \frac{2m_p}{m_e} \sum_{p \neq 0} \mu^{\alpha\gamma} \frac{\langle 0 | L_\gamma | p \rangle \langle p | L_\beta | 0 \rangle}{V_p - V_0} \quad (5)$$

Donnons tout de suite la signification des symboles utilisés dans ces expressions:

- (a) m_e est la masse de l'électron, m_p celle du proton; Z_N est le nombre atomique du noyau N.
- (b) r_N désigne la position instantannée du noyau N, r_N^0 sa position d'équilibre. Rappelons que l'on peut exprimer les vecteurs-position des noyaux comme combinaisons linéaires des coordonnées normales de vibration couramment utilisées, Q_k ; on les écrit

$$r_N = r_N^0 + m_N^{-1/2} \sum_k I_{Nk} Q_k \quad (6)$$

à l'aide de vecteurs constants adéquats, I_{Nk} , m_N étant la masse du noyau N.

- (c) La matrice $[I'']$, dont l'inverse intervient dans (4), a été conçue dans [7] comme:

$$[I''] = [I^0] + 1/2 \sum_k Q_k [a_k], \quad (7)$$

$[I^0]$ étant la matrice $\{I_{\gamma\beta}^0\}$ du tenseur d'inertie à la configuration d'équilibre de la molécule et $[a_k]$ la matrice des constantes $a_k^{\gamma\beta}$ qui peuvent être exprimées par:

$$a_k^{\gamma\beta} = 2 \epsilon_{\gamma\rho\chi} \epsilon_{\beta\mu\chi} \sum_N m_N^{1/2} r_N^{0\rho} l_{Nk}^\mu \quad (8)$$

(où $\{\epsilon_{\gamma\rho\chi}\}$ représente le tenseur du 3^{ème} ordre de Levi-Civita).

- (d) La matrice des éléments $\mu^{\alpha\beta}$ — essentiellement dépendants des coordonnées Q_k — représente le «tenseur d'inertie inverse effectif», $[\mu]$, qui figure dans la formulation hamiltonienne de l'énergie cinétique du rotateur vibrant; il se trouve relié aux tenseurs déjà définis par:

$$[\mu] = [I'']^{-1} [I^0] [I'']^{-1} \quad (9)$$

(tel que J. WATSON l'a montré dans la Réf. [7]).

- (e) Par V_p nous désignons les niveaux d'énergie électroniques — valeurs propres de l'hamiltonien du problème électronique — et par $|p\rangle$ les états électroniques associés au niveau $V_p \cdot V_0$ et $|0\rangle$ concernent, en particulier, l'état électronique fondamental.
- (f) Enfin, les L_α ($\alpha = x, y, z$) sont les opérateurs composantes du moment angulaire orbital électronique suivant les axes mobiles.

Comme l'on devait s'y attendre, les expressions (4) et (5) constituent bien une généralisation de celles déduites par ESHBACH et STRANDBERG [5] pour le cas du rotateur rigide: on les retrouve si l'on fait, sur (4) et (5), $r_N \equiv r_N^0$.

3 — Simplification du tenseur $[\mathcal{E}]$

Nous allons maintenant montrer que la formulation générale décrite par les expressions (4) et (5) peut se réduire, pour le cas particulier qui nous occupe, à la forme suivante:

$$\mathcal{E}_{(n)}^{\alpha\beta} = \frac{m_p Z_B}{m_B} \delta^{\alpha\beta} \quad (10)$$

$$\mathcal{E}_{(e)}^{\alpha\beta} = - \frac{2 m_p}{m_e} \mu^{\alpha\beta} \mathcal{L} \quad (11)$$

avec

$$\mathcal{L} = \sum_{p \neq 0} \frac{|\langle 0 | L_\gamma | p \rangle|^2}{V_p - V_0} \quad (12)$$

où γ peut être x, y ou z, indifféremment.

A. Prenons la partie électronique, $\mathfrak{E}_{(e)}^{\alpha\beta}$.

Il nous suffira de montrer que la matrice $\{\mathcal{L}_{\gamma\beta}\}$, définie par

$$\mathcal{L}_{\gamma\beta} = \sum_{p \neq 0} \frac{\langle 0 | L_{\gamma} | p \rangle \langle p | L_{\beta} | 0 \rangle}{V_p - V_0}, \quad (13)$$

devient, dans notre cas particulier, diagonale et scalaire:

$$\mathcal{L}_{\gamma\beta} \equiv \delta_{\gamma\beta} \mathfrak{L}. \quad (14)$$

Considérons les opérations de symétrie du groupe ponctuel de la molécule dans sa configuration d'équilibre; désignons-les, génériquement, par \mathfrak{H} . Ces opérations sont prises en compte comme des opérations agissant sur les axes moléculaires (axes principaux d'inertie de la molécule dans sa configuration d'équilibre).

Nous suivons alors une méthode qui consiste à:

- (i) d'une part, discuter en détail quelles sont les transformations qu'une opération \mathfrak{H} quelconque induit sur les diverses entités qui composent l'expression (13) — pour trouver comme résultat la transformation que devrait subir, par l'effet de \mathfrak{H} , chacun des éléments de la matrice $\{\mathcal{L}_{\gamma\beta}\}$;
- (ii) d'autre part, tenir compte du fait que, en même temps, par l'effet de \mathfrak{H} , la valeur de chacun des $\mathcal{L}_{\gamma\beta}$ doit se maintenir inaltérée.

Pour justifier ce dernier fait, nous dirons qu'il repose directement sur l'hypothèse que les états électroniques (représentés dans (13) par $|0\rangle$, $|p\rangle$, ...) sont, dans une très bonne première approximation, indépendants des coordonnées de vibration — dépendant donc exclusivement des coordonnées électroniques (*). On peut de cette façon considérer que les seuls paramètres nucléaires

(*) Cette hypothèse est habituellement admise dans les travaux sur ce domaine. Voir par exemple les Références [6], [8] et [9].

intervenant dans l'expression (13) sont ceux qui se rapportent à la configuration d'équilibre de la molécule. Ainsi, les éléments $\mathcal{L}_{\gamma\beta}$ ne seront liés qu'à cette configuration et la valeur de chacun d'eux reste donc inaltérée, dans la mesure où toute opération de symétrie \mathfrak{R} réalise un recouvrement de la configuration d'équilibre — celle qui définit le groupe ponctuel de la molécule.

Développons donc la méthode déjà annoncée.

(A.1) — Voyons tout d'abord que l'action d'une opération \mathfrak{R} quelconque sur chacun des éléments $\mathcal{L}_{\gamma\beta}$ donnés par (13) peut être analysée au seul moyen de l'étude de la transformation subie par les opérateurs L_γ et L_β . La raison en est que tout se passe comme si les états électroniques ($|0\rangle, |p\rangle, \dots$) restaient invariants sous l'opération \mathfrak{R} .

En effet:

- (a) Pour les cas qui nous intéressent, car il s'agit de molécules 1A , l'état électronique fondamental $|0\rangle$ est non-dégénéré et totalement symétrique — il est donc invariant dans toute opération \mathfrak{R} .
- (b) En ce qui concerne les états électroniques $|p\rangle$ (avec $p \neq 0$), nous pouvons décomposer la somme sur p en (13), compte tenu des dégénérescences, en sommes partielles dont chacune correspond aux états $|p_l^{(i)}\rangle$ qui se transforment les uns dans les autres par les opérations \mathfrak{R} et qui sont donc associés à la même valeur propre électronique V_i par une dégénérescence essentielle. Si g_i est le degré de dégénérescence de la valeur propre V_i , on peut écrire

$$\mathcal{L}_{\gamma\beta} = \sum_i^{(V_i \neq V_0)} \frac{1}{V_i - V_0} \sum_{i=1}^{g_i} \langle 0 | L_\gamma | p_l^{(i)} \rangle \langle p_l^{(i)} | L_\beta | 0 \rangle \quad (15)$$

et l'on a

$$\mathfrak{R} | p_l^{(i)} \rangle = \sum_{l'=1}^{g_i} R_{ll'}^{(i)} | p_{l'}^{(i)} \rangle \quad (l = 1, \dots, g_i); \quad (16)$$

la matrice $\{R_{l'l''}^{(i)}\}$ étant une matrice unitaire. Alors, le terme générique i de la somme en i , qui constitue (15), se transforme en

$$\frac{1}{V_i - V_0} \sum_{l, l', l''}^{1 \text{ à } g_i} R_{l'l''}^{(i)} R_{l'l''}^{(i)*} \langle 0 | L_\gamma^T | p_{l'}^{(i)} \rangle \langle p_{l''}^{(i)} | L_\beta^T | 0 \rangle$$

si l'on désigne par L_α^T l'opérateur transformé de L_α sous l'opération de symétrie \mathfrak{R} . Par conséquent, l'expression (15) devient, sous l'effet de l'opération \mathfrak{R} :

$$\mathcal{L}_{\gamma\beta}^T = \sum_i^{(V_i \neq V_0)} \frac{1}{V_i - V_0} \sum_{l=1}^{g_i} \langle 0 | L_\gamma^T | p_l^{(i)} \rangle \langle p_l^{(i)} | L_\beta^T | 0 \rangle; \quad (17)$$

ce qui donne

$$\mathcal{L}_{\gamma\beta}^T = \sum_{p \neq 0} \frac{\langle 0 | L_\gamma^T | p \rangle \langle p | L_\beta^T | 0 \rangle}{V_p - V_0} \quad (18)$$

lorsqu'on reconstitue, sur (17), la somme globale (unique) sur tous les p ($p \neq 0$).

Ainsi, effectivement, l'opération \mathfrak{R} transforme $\mathcal{L}_{\gamma\beta}$, donné par (13), en $\mathcal{L}_{\gamma\beta}^T$, donné par (18), comme si l'action de \mathfrak{R} ne s'exerçait que sur les opérateurs L_α .

(A.2) — Notons ensuite que les composantes L_α ($\alpha = x, y, z$) du moment angulaire orbital électronique constituent, par rapport au groupe O_h des molécules en étude, un vecteur du type de symétrie F_{1g} . C'est à dire que, sous l'opération de symétrie générique \mathfrak{R} , les composantes L_α vont se transformer suivant

$$L_\alpha^T = D_{\alpha\nu}^{F_{1g}}(\mathfrak{R}) L_\nu \quad (19)$$

où $\{D_{\nu\nu'}^{F_{1g}}(\mathfrak{R})\}$ est une représentation irréductible du type F_{1g} du groupe O_h , qui peut être prise comme réelle ($\nu, \nu' = x, y, z$).

Alors, l'introduction de (19) dans (18) entraîne — compte tenu de (13) — la transformation suivante pour $\mathcal{L}_{\gamma\beta}$:

$$\mathcal{L}_{\gamma\beta}^T = D_{\gamma\gamma'}^{F_{1g}}(\mathfrak{R}) D_{\beta\beta'}^{F_{1g}}(\mathfrak{R}) \mathcal{L}_{\gamma'\beta'} \quad (20)$$

Et, puisque les $\mathcal{L}_{\gamma\beta}$ doivent, en même temps, rester invariants — item (ii) de notre méthode —, (20) impose :

$$\mathcal{L}_{\gamma\beta} = D_{\gamma\gamma'}^{F_{1g}}(\mathfrak{R}) D_{\beta\beta'}^{F_{1g}}(\mathfrak{R}) \mathcal{L}_{\gamma'\beta'} \quad (21)$$

Si l'on somme ici sur toutes les opérations \mathfrak{R} du groupe O_h (d'ordre l) et si l'on utilise après le théorème d'orthogonalité des représentations irréductibles (de dimension 3)

$$\sum_{\mathfrak{R}} D_{\gamma\gamma'}^{F_{1g}}(\mathfrak{R}) D_{\beta\beta'}^{F_{1g}}(\mathfrak{R}) = \frac{l}{3} \delta_{\gamma\beta} \delta_{\gamma'\beta'} \quad (22)$$

(compte tenu du fait que les matrices D sont réelles), on obtient :

$$l \mathcal{L}_{\gamma\beta} = \frac{l}{3} \delta_{\gamma\beta} \delta_{\gamma'\beta'} \mathcal{L}_{\gamma'\beta'} \quad (23)$$

C'est à dire que l'on aura :

$$\mathcal{L}_{\gamma\beta} = \left(\frac{1}{3} \sum_{\gamma'} \mathcal{L}_{\gamma'\gamma'} \right) \delta_{\gamma\beta} \quad (24)$$

Ce qui montre que $\{\mathcal{L}_{\gamma\beta}\}$ est une matrice diagonale et scalaire.

Nous avons ainsi établi la relation (14) et, avec ceci, le fait que dans le cas particulier ici considéré, l'expression (5) de $\mathfrak{E}_{(e)}^{\alpha\beta}$ se réduit bien à l'expression (11), avec \mathfrak{L} défini par (12).

B. Passons ensuite à la partie nucléaire, $\mathfrak{E}_{(n)}^{\alpha\beta}$.

Pour commencer, l'expression (4) peut s'écrire

$$\mathfrak{E}_{(n)}^{\alpha\beta} = m_p ([I'']^{-1})_{\alpha\gamma} \sum_N Z_N \left[\delta^{\gamma\beta} (\mathbf{r}_N \cdot \mathbf{r}_N^0) - r_N^\gamma r_N^{0\beta} \right] \quad (25)$$

Ensuite, puisque, pour les molécules octaédriques AB_6 , le centre de symétrie de la configuration d'équilibre est situé en A et coïncide avec l'origine des axes moléculaires (c'est à dire, $\mathbf{r}_A^0 = 0$), nous pouvons mettre (25) sous la forme

$$\mathfrak{E}_{(n)}^{\alpha\beta} = m_p \frac{Z_B}{m_B} ([I'']^{-1})_{\alpha\gamma} \sum_N m_N \left[\delta^{\gamma\beta} \left(\mathbf{r}_N \cdot \mathbf{r}_N^0 \right) - r_N^\gamma r_N^{0\beta} \right] \quad (26)$$

Alors il nous suffira de montrer que

$$\sum_N m_N \left[\delta^{\gamma\beta} \left(\mathbf{r}_N \cdot \mathbf{r}_N^0 \right) - r_N^\gamma r_N^{0\beta} \right] = I''_{\gamma\beta} \quad (27)$$

pour obtenir le résultat (10).

Dans la démonstration de (27) nous recourons, d'une part, aux relations (6) rappelées dans le § 2 et, d'autre part, à la définition (7) combinée avec l'expression (8), rappelées toutes deux dans le § 2. En effet, si l'on introduit (6) dans le 1^{er} membre de (27), on obtient l'expression

$$\begin{aligned} & \sum_N m_N \left[\delta^{\gamma\beta} \left(\mathbf{r}_N^0 \right)^2 - r_N^{0\gamma} r_N^{0\beta} \right] + \\ & + \sum_k \left\{ \sum_N m_N^{1/2} \left[\delta^{\gamma\beta} \left(\mathbf{r}_N^0 \cdot \mathbf{l}_{Nk} \right) - r_N^{0\beta} l_{Nk}^\gamma \right] \right\} Q_k \quad (28) \end{aligned}$$

dont le 1^{er} terme est déjà visiblement $I''_{\gamma\beta}$. Le 2^{ème} terme de (28) peut subir les transformations successives suivantes:

$$\begin{aligned} & \sum_k \left\{ \sum_N m_N^{1/2} \left[\delta^{\gamma\beta} \delta^{\rho\mu} r_N^{0\rho} l_{Nk}^\mu - \delta^{\beta\rho} r_N^{0\rho} \delta^{\gamma\mu} l_{Nk}^\mu \right] \right\} Q_k = \\ & \sum_k \left[\left(\delta^{\gamma\beta} \delta^{\rho\mu} - \delta^{\beta\rho} \delta^{\gamma\mu} \right) \sum_N m_N^{1/2} r_N^{0\rho} l_{Nk}^\mu \right] Q_k = \\ & \sum_k \left[\varepsilon_{\gamma\rho\chi} \varepsilon_{\gamma\rho\chi} \sum_N m_N^{1/2} r_N^{0\rho} l_{Nk}^\mu \right] Q_k, \quad (29) \end{aligned}$$

où l'on a utilisé l'identité bien connue

$$\delta^{\gamma\beta} \delta^{\rho\mu} - \delta^{\beta\rho} \delta^{\gamma\mu} = \varepsilon_{\gamma\rho\chi} \varepsilon_{\beta\mu\chi} \quad (30)$$

Or, la dernière expression de (29) s'identifie avec $\frac{1}{2} \sum_k a_k^{\gamma\beta} Q_k$,

d'après (8). Alors, le 1^{er} membre de (27) devient

$$I_{\gamma\beta}^0 + \frac{1}{2} \sum_k a_k^{\gamma\beta} Q_k \quad (31)$$

s'identifiant avec $I''_{\gamma\beta}$, d'après (7); ce qui démontre enfin (27).

Ainsi, l'expression (4) de $\mathfrak{E}_{(n)}^{\alpha\beta}$ se réduit bien à l'expression simplifiée (10).

Nous faisons remarquer que la très simple transformation de (25) en (26) sera également valable pour toute molécule du type AB_n ($n \geq 2$), à la seule condition que, dans la configuration d'équilibre, la position de l'atome A coïncide avec le centre de masse de l'ensemble des noyaux, qui est l'origine du trièdre mobile (c'est à dire, que $r_A^0 = 0$). C'est ainsi, même dans les cas où le centre de masse n'est pas centre de symétrie (comme, par exemple, pour PF_5 ou pour OsO_4). Par conséquent, le résultat (10) vaudra, sous la même forme, pour les molécules de ce type-là, toujours considérées comme des molécules vibrantes.

4 — Conclusion

La simplification que nous venons de démontrer possède certaines caractéristiques qui prennent de l'importance dans la perspective de nos recherches mentionnées dans l'Introduction.

(i) D'une part, cette simplification nous a conduit encore à une relation de proportionnalité directe entre la contribution nucléaire $m_{(n)}$ et le moment angulaire total \mathbf{J} ; d'après (10), compte tenu de (1) et (3), on a:

$$m_{(n)} = \frac{\mu_n}{\hbar} \frac{m_p}{m_B} Z_B \mathbf{J} \quad (32)$$

Remarquons en plus que cette constante de proportionnalité ne dépend nullement des coordonnées nucléaires. Ainsi, quoique ce résultat soit valable pour la molécule vibrante, il ne s'écarte point de celui de ESHBACH et STRANBERG, valable pour l'approximation du rotateur rigide. En conclusion, aucun effet n'est à attendre de cette contribution (nucléaire) du moment magnétique rotationnel en ce qui concerne les possibilités d'existence de transitions dipolaires magnétiques purement rotationnelles.

(ii) D'autre part, la dite simplification nous amène à une relation entre la contribution électronique $\mathbf{m}_{(e)}$ et \mathbf{J} qui est essentiellement non-scalaire; d'après (11), compte tenu de (1) et (3), on a en effet:

$$\mathbf{m}_{(e)} = - \frac{\mu_n}{\hbar} \frac{2m_p}{m_e} \mathfrak{L} [\mu] \mathbf{J} \quad (33)$$

où \mathfrak{L} est la quantité scalaire définie par (12) et où $[\mu]$ est le tenseur défini par (9). L'expression (33) s'écarte donc, d'une façon très nette, de celle obtenue par ESHBACH et STRANDBERG, pour le rotateur rigide.

Sous les hypothèses qui nous ont permis d'obtenir (33), nous pouvons déceler dans le présent résultat deux propriétés remarquables:

a) c'est le mouvement des noyaux, par la présence de $[\mu]$ dans (33), qui confère au tenseur $\{\mathfrak{E}_{(e)}^{\alpha\beta}\}$ son caractère essentiellement non-scalaire, en même temps qu'il le rend essentiellement dépendant des coordonnées Q_k ;

b) l'influence des mouvements électroniques dans (33) n'est finalement représentée que par un facteur scalaire, \mathfrak{L} , qui, en plus, ne dépend pas des coordonnées vibrationnelles (pouvant être regardé comme une constante moléculaire).

En conclusion, la contribution électronique $\mathbf{m}_{(e)}$ du moment magnétique rotationnel — du fait que, par (33), elle ne s'aligne pas en général avec le moment angulaire total \mathbf{J} — pourra, en principe, dans son interaction avec le champ du rayonnement, être à l'origine de l'existence de transitions dipolaires magnétiques purement rotationnelles.

Notons encore que les composantes $\mu^{\alpha\beta}$ du tenseur $[\mu]$ peuvent être connues à une bonne approximation d'après l'interprétation théorique des spectres de vibration-rotation habituels (ceux

qui s'observent en provenance de transitions dipolaires électriques); cette connaissance expérimentale de $[\mu]$ est due à son intervention dans l'expression hamiltonienne de l'énergie cinétique du rotateur vibrant. Alors, il faut souligner que l'observation éventuelle de transitions dipolaires magnétiques, dont l'origine puisse être attribuée à l'interaction de $\mathbf{m}_{(e)}$ avec le rayonnement, conduirait à une connaissance expérimentale de la grandeur (constante) ξ . Ceci prend de l'importance quand on remarque que ξ , par son expression (12), pourra toujours être l'objet d'un calcul *ab initio* fondé sur la connaissance théorique des fonctions d'onde décrivant les états électroniques.

RÉFÉRENCES

- [1] J. K. G. WATSON, J. Mol. Spectr., **40**, 536 (1971); I. M. MILLS, J. K. G. WATSON and W. L. SMITH, Mol. Phys., **16**, 329 (1969).
- [2] C. BORDÉ, Communication privée (1980).
- [3] N. MACIAS MARQUES, M. L. PALMA e J. BORDÉ, Comunicação B. 1, 3.^a Conf. Nac. de Física (Física/82), Coimbra, Portugal (1982); M. L. PALMA, N. MACIAS MARQUES and J. BORDÉ, Communication 0.1, VIII Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Tours, France (1983).
- [4] M. L. PALMA, N. MACIAS MARQUES and J. BORDÉ, «Actas da 4.^a Conferência Nacional de Física (Física/84), Évora, Portugal (1984)», Comunicação 2.13. Publication en 1985.
- [5] J. R. ESHBACH and M. W. P. STRANDBERG, Phys. Rev., **85**, 24 (1952).
- [6] F. MICHELOT, Mol. Phys., **45**, 949 et 971 (1982).
- [7] J. K. G. WATSON, Mol. Phys., **15**, 479 (1968).
- [8] W. H. FLYGARE and R. C. BENSON, Mol. Phys., **20**, 225 (1971).
- [9] R. E. MOSS and J. PERRY, Mol. Phys., **25**, 1121 (1973).