

H. Peter
Trommsdorff
Jean-Claude Vial

Transfert de protons par effet tunnel dans des cristaux à liaison hydrogène à très basse température

L'effet tunnel est un phénomène quantique qui permet à une particule de franchir des barrières de potentiel qui, en mécanique classique, l'arrêteraient. Cet effet est souvent invoqué pour des réactions à transfert d'atomes d'hydrogène, mais son observation, en phase condensée, devient difficile pour des particules relativement lourdes comme l'est le proton. Nous avons développé et utilisé des méthodes de spectroscopie optique pour accéder aux manifestations à la fois spectrales et dynamiques de l'effet tunnel de protons dans des liaisons hydrogène.

Introduction

Le phénomène que l'on appelle "effet tunnel" est certainement une des manifestations les plus spectaculaires des lois de la mécanique quantique, qui met en évidence la nature ondulatoire de la matière. La délocalisation de la fonction d'onde limite la précision avec laquelle la position d'une particule peut être mesurée - elle est d'autant plus grande que la masse de la particule est petite. Pour des systèmes isolés, l'effet tunnel et la délocalisation quantique sont bien compris et ont été modélisés très tôt dans le cas où une seule particule est impliquée et le potentiel peut être réduit à une dimension. Sans utiliser le nom "effet tunnel", Gamow et indépendamment Condon avec Gurney ont ainsi, en 1928, expliqué la désintégration nucléaire par émission de particules alpha (Gamow [7] ; Gurney et Condon [9, 10]) alors que F. Hund, en 1927 déjà, discute l'interconversion lente d'isomères optiques (Hund [16]) (une bonne discussion sur les origines de la chiralité de molécules est donné par Quack [24]) et le dédoublement des niveaux de l'ammoniac par inversion au travers de la barrière de potentiel que constitue la configuration plane de la molécule. Ces deux exemples mettent à la lumière deux facettes de l'effet tunnel (voir appendice A) :

- d'une part, l'oscillation de la probabilité de présence d'une particule dans deux puits équivalents si initialement elle est localisée dans un des puits. La fréquence de cette oscillation, ν , correspond à la différence d'énergie, J , des états stationnaires ($J = h\nu$) ;

- d'autre part, le phénomène irréversible d'échappement d'un puits de potentiel métastable pour une particule dont l'énergie, en mécanique classique, serait insuffisante pour franchir la barrière.

Ce deuxième aspect est invoqué pour expliquer des réactions chimiques à très basse température, en l'absence d'activation thermique (Goldanskii [8]).

Pour les réactions de transfert d'hydrogène, la contribution de l'effet tunnel à la vitesse de réaction est souvent invoquée, et

cette question est évidemment d'une très grande importance dans tout système biologique, au vu du rôle central que joue ici la liaison hydrogène (Maréchal [20]). L'importance de cette question contraste avec une absence quasi totale de données expérimentales, même pour des systèmes modèles relativement simples. Cette situation provient du fait que la description théorique devient difficile si plusieurs particules sont mises en jeu et si le potentiel est multidimensionnel et plus complexe. En phase condensée, surtout, l'étude de l'effet tunnel devient plus intéressante et s'adresse à des questions posées dans le milieu vivant. Le potentiel du proton n'est alors pas seulement déterminé par un édifice moléculaire isolé, mais est modifié par l'interaction avec tous les autres atomes de l'environnement. Même dans un cristal à basse température où les positions de ces atomes sont bien déterminées, la compréhension de l'interaction d'un système à effet tunnel avec son "bain" reste un challenge comme le témoignent les nombreux travaux récents à ce sujet (voir par exemple Hänggi *et al.*, [11]). Ces interactions sont à l'origine d'une friction qui s'exerce sur le mouvement de la particule ; elles brisent également la symétrie du potentiel et tendent à localiser la particule dans l'un ou l'autre des puits. Sur le plan expérimental, l'observation de l'effet tunnel est également rendue difficile sinon impossible : à basse température où les phénomènes quantiques seraient le plus clairement observables, la particule reste localisée, gelée dans la position énergétique la plus favorable.

Nous avons découvert une approche originale, basée sur des méthodes de spectroscopie optique, pour l'étude de l'effet tunnel dans des solides à très basse température. Cette approche a permis d'étudier les deux facettes de l'effet tunnel et utilise à son avantage le fait que le potentiel du proton est influencé par l'environnement. Ainsi une molécule de colorant peut servir de perturbateur et simultanément de sonde, car ses transitions optiques reflètent les états et la dynamique du proton dont l'effet tunnel nous intéresse.

Transfert de protons dans les liaisons hydrogène

La liaison hydrogène est une force purement électrostatique dont l'intensité se situe entre celles des forces covalentes (environ 10 fois plus fortes) et des forces de Van der Waals (10 fois plus faibles) (Schuster *et al.* [27]). L'atome d'hydrogène, par sa petite taille, joue un rôle particulier en permettant aux partenaires (des atomes plus lourds comme l'oxygène ou l'azote) de s'approcher à une distance plus faible que la somme des rayons de Van der Waals. Dans la plupart des liaisons hydrogène, le mouvement du proton est gouverné par un potentiel en double puits. Les configurations nucléaires correspondant aux minimums d'énergie sont les formes tautomères dans lesquelles l'atome d'hydrogène établit une liaison covalente avec l'atome lourd le plus proche. Leur interconversion, la tautomérisation, se fait par le transfert du proton vers l'autre minimum. Ce transfert est l'une des réactions chimiques les plus simples, mais aussi l'une des plus importantes, surtout en biologie. Si les deux tautomères sont équivalents, le potentiel est symétrique et sa description théorique devient plus simple. Cette situation est réalisée plus facilement si la liaison hydrogène est intramoléculaire (fig. 1).

Si un seul atome d'hydrogène ou un proton est transféré entre molécules différentes, un des partenaires de la réaction doit être un radical ou un ion. De telles réactions peuvent être étudiées en phase vapeur, tandis qu'en phase condensée, à cause des fortes interactions avec l'environnement, le système est facilement piégé dans une configuration très asymétrique. Si, par contre, deux atomes d'hydrogène (ou protons) sont transférés simultanément de façon concertée entre deux molécules, la charge et le spin de chaque molécule ne sont pas changés et la surface de potentiel sur laquelle se situe le chemin de la réaction est moins sensible à des perturbations par l'environnement. Il est facile de réaliser des situations où le transfert se fait entre molécules identiques et où les deux tautomères sont également identiques.

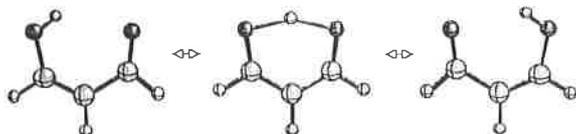


FIGURE 1. - L'aldéhyde malonique, ($C_3O_2H_4$), est le prototype d'une tautomérisation intramoléculaire symétrique et un modèle pour le calcul du transfert, par effet tunnel, d'un proton dans une surface multidimensionnelle. Cette surface a pu être modélisée par un calcul *ab initio*. Les calculs, à la limite des possibilités des machines d'aujourd'hui, conduisent à des éclatements tunnel proches des valeurs expérimentales (Shida *et al.* [28]).

Un système modèle : l'acide benzoïque

L'acide benzoïque, comme de nombreux acides carboxyliques (Leiserowitz [18]), forme des dimères et constitue ainsi un bon modèle pour l'étude expérimentale (fig. 2). Les deux tautomères, indiscernables pour un dimère isolé, deviennent inéquivalents dans le cristal (Sim *et al.* [31] ; Feld *et al.* [6]) : leurs orientations par rapport aux axes cristallographiques et les contacts avec les autres molécules sont différents. Néanmoins, la différence d'énergie des deux formes reste faible, et dans le cristal à la température ambiante les deux formes sont thermiquement peuplées (Hayashi et Kimura [12] ; Hayashi et Umemura [13]) : les protons sont désordonnés en occupant de façon aléatoire les positions correspondant aux minimums d'énergie. Mais c'est un désordre dynamique qui change à l'échelle de temps de l'interconversion entre les tautomères. Cette interconversion se fait par

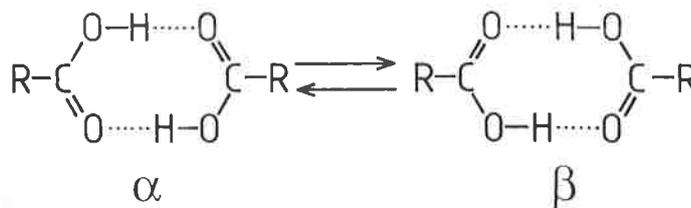


FIGURE 2. - Dimère d'acide carboxylique. Les deux formes tautomères α et β pour un dimère isolé sont équivalentes et séparées par une barrière de potentiel qui, à basse température, est franchie par effet tunnel.

activation thermique et sa vitesse est connue grâce à des mesures de résonance magnétique nucléaire (Nagaoka *et al.* [21, 22] ; Agaki *et al.* [1]) et de diffusion inélastique de neutrons (Ernst *et al.* [4, 5]). Par contre, à basse température, les protons s'ordonnent en occupant les minimums de plus basse énergie : le processus d'interconversion devient inobservable par des méthodes conventionnelles. Dans tous les solides à liaison hydrogène, connus à l'heure actuelle, cette localisation, par interaction avec l'environnement, domine la tendance à la délocalisation quantique. En d'autres termes (voir *appendice A*), l'élément de matrice d'effet tunnel, J , est beaucoup plus faible que la différence d'énergie, A , des minimums du potentiel. C'est la raison pour laquelle ni la vitesse de transfert des protons à très basse température ni l'élément de matrice d'effet tunnel n'ont pu être mesurés.

Mesures optiques

La nouvelle approche par des mesures optiques a été démontrée dans des cristaux d'acide benzoïque dopés à une très faible concentration ($< 10^{-5}$ mol/mol) avec des colorants ayant des propriétés optiques souhaitables (absorption dans un domaine spectral commode, bon rendement de fluorescence et raies spectrales fines) et dont la taille est comparable à un dimère d'acide, de telle sorte qu'une molécule de colorant remplace dans le cristal un dimère (Clemens *et al.* [3]). L'énergie de la transition optique du colorant dépend alors de la configuration (α ou β) des dimères voisins et les spectres renseignent ainsi sur les énergies et la relaxation des états des protons comme l'illustre la figure 3.

Élément de matrice d'effet tunnel

La mesure directe de l'élément de matrice d'effet tunnel n'est possible que dans le cas d'un potentiel en double puits presque symétrique, de telle sorte que $J \geq A$. L'asymétrie doit être suffisamment petite pour que le proton soit effectivement délocalisé sur les deux puits. Si cette condition est réalisée, la transition directe entre les deux niveaux peut être vue par diffusion inélastique de neutrons, mais une telle mesure n'a été faite que dans un seul cas, l'hydrogène dans un cristal de niobium (Magerl *et al.* [19]). Pour tous les systèmes à liaison hydrogène, connus à présent, l'asymétrie du potentiel domine l'effet tunnel. La possibilité de modifier, par une sonde perturbatrice, l'asymétrie du potentiel nous a permis de réaliser la situation illustrée dans la figure 3a : l'asymétrie du potentiel est presque nulle, car le colorant voisin, dans son état fondamental, compense la dissymétrie du cristal. Cette compensation (accidentelle) n'opère plus si le colorant est dans un état électronique différent. La mesure des transitions optiques entre état fondamental et excité du colorant donne alors directement la séparation des niveaux pour le dimère qui est perturbé par la molécule de colorant. L'intensité relative

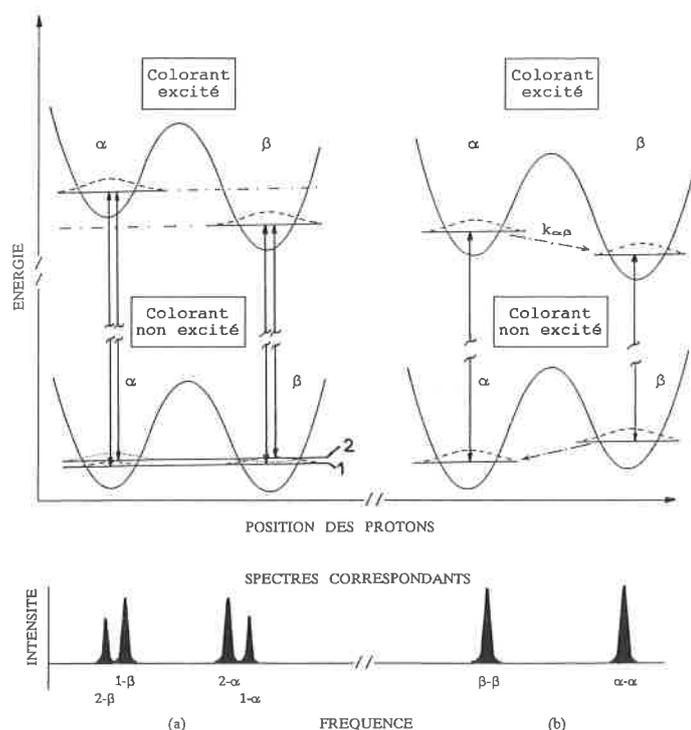


FIGURE 3. - Utilisation d'une sonde optique pour accéder à la structure et la dynamique de niveaux dans un potentiel en double puits :

- a) un système peut être presque symétrique dans l'état fondamental sans l'être dans l'état excité (ou l'inverse). Les transitions optiques ont une amplitude qui dépend du mélange des états localisés et conduisent à un spectre à 4 raies d'intensités inégales ;
- b) pour un système dissymétrique, les états sont localisés. Seules deux transitions optiques sont intenses et produisent un spectre à 2 raies.

des raies mesure le carré de l'amplitude de la fonction d'onde du proton dans chacun des deux puits, donc le degré de la délocalisation. En pratique, cette information est cachée par l'élargissement, dit inhomogène, des raies dans un solide (voir *appendice Ba*). Mais il existe des méthodes laser qui permettent de s'affranchir de cet élargissement ; elles sont basées sur le fait qu'un laser de faible largeur spectrale peut exciter sélectivement une classe de molécules caractérisées par la même énergie de transition (voir *appendice Bb*). Ces méthodes ont été utilisées pour mesurer la valeur de J , c'est-à-dire l'éclatement des niveaux d'énergie par effet tunnel que l'on observerait pour un potentiel parfaitement symétrique (*figure 4*) (Hochstrasser et Trommsdorff [14] ; Oppenländer *et al.* [23]). La valeur de 8,4 GHz trouvée ici pour J ne peut pas, pour l'instant, être comparée à aucune autre valeur mesurée en phase vapeur ou en phase condensée, mais nous pensons qu'elle est typique d'un dimère d'acide carboxylique. Cette mesure servira d'étalon des calculs directs qui commencent à être à la portée des ordinateurs les plus puissants (Shida *et al.* [28, 29]).

Transfert de protons par effet tunnel

Le deuxième volet de l'effet tunnel, l'échappement d'un puits métastable, a également pu être étudié par voie optique dans les mêmes cristaux d'acide benzoïque (Clemens *et al.* [3] ; Holtom *et al.* [15] ; Rambaud *et al.* [25]). Quand l'asymétrie domine, les protons sont localisés et on observe l'une ou l'autre des deux formes tautomères. Avec certaines molécules de colorant, il a été

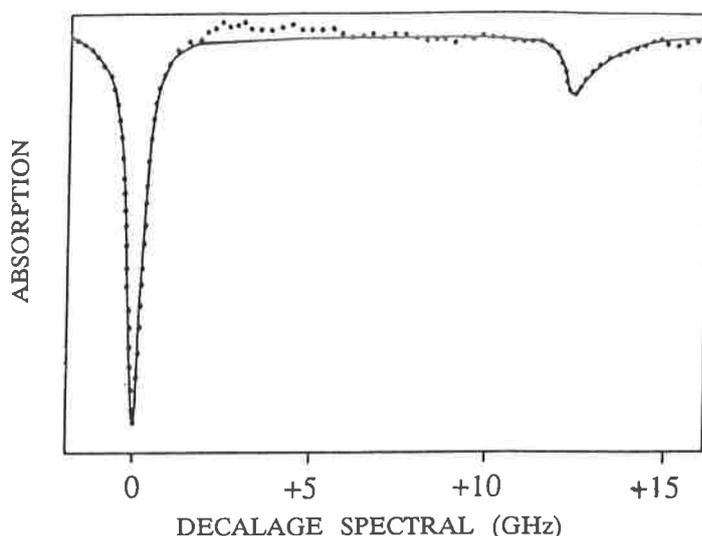


FIGURE 4. - Spectre expérimental de trous observés dans l'acide benzoïque.

La différence d'énergie entre le trou principal et le trou latéral est une mesure de l'effet tunnel des protons de la liaison hydrogène (le trou symétrique par rapport à O n'est pas montré). La forme du trou latéral reflète la distribution des asymétries du potentiel (Oppenländer *et al.* [23]).

possible de modifier le potentiel de la manière montrée dans la *figure 3b* : l'asymétrie du potentiel change de signe si le colorant est porté dans un état électronique excité. On peut alors, même à la température du zéro absolu, créer, par excitation optique, la forme tautomère métastable. Le passage, par effet tunnel, vers la forme stable peut être suivi en mesurant l'évolution temporelle du spectre du colorant qui sert de sonde. Cette mesure devient très facile si la molécule de colorant "fluoresce" et si la durée de vie de l'état excité est plus longue que le processus de relaxation. Il suffit de suivre, après excitation sélective par une impulsion lumineuse brève de l'une des configurations, l'évolution temporelle de l'émission de fluorescence du colorant aux longueurs d'onde caractéristiques de chacune des deux configurations α et β . Une analyse simple des deux signaux donne la vitesse de relaxation $k_{\alpha\beta}$ (Clemens *et al.* [3] ; Holtom *et al.* [15]). D'autres techniques optiques (méthodes de pompe sonde, ou de "réseaux transitoires") permettent également de suivre directement l'évolution de la population des quatre niveaux d'énergie mis en jeu dans l'expérience, et on a déterminé ici également la vitesse de relaxation d'un dimère voisin d'un colorant dans son état fondamental (Rambaud *et al.* [25]). Les constantes de vitesse, $k_{\alpha\beta}$, ainsi mesurées, se situent dans une fourchette de 2 à $5 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ pour des asymétries de 20 à 40 cm^{-1} (0,24 à 0,48 kJ/mol). Elles sont, jusqu'à 12 K, pratiquement indépendantes de la température.

Ces valeurs sont à comparer à celles mesurées dans des cristaux purs et à des températures supérieures à 50 K où le passage de la barrière par activation thermique commence à dominer et donne une contribution à la cinétique qui vaut : $k_b = k_z \cdot \exp(-W/kT)$ (avec $k_z = 2,7 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ et $W \approx 5 \text{ kJ/mol}$). A la température ambiante, k_b vaut $3,6 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$.

Avec la mesure du dédoublement des niveaux (élément de matrice J) ainsi que de la cinétique de passage de la barrière (constante de vitesse k_0), nous avons déterminé pour un même système physique deux grandeurs caractéristiques des deux facettes de l'effet tunnel. Ces deux grandeurs peuvent être reliées entre elles dans un modèle simple qui assimile les phonons du cristal à un ensemble d'oscillateurs harmoniques qui sont couplés linéairement au potentiel en double puits qui décrit le mouvement des protons (Skinner et Trommsdorff [32]) (voir *appendice A*). Si l'on fait l'hypothèse que les paramètres (a , J , C , voir *appendice A*) sont les mêmes pour tous les dimères étudiés et ne

dépendent donc pas de la nature de la sonde utilisée, on prévoit que k_0 est proportionnel à Δ . Cette relation est approximativement vérifiée par les expériences et on a déterminé ainsi la grandeur de a , la seule inconnue. La valeur de cette constante a également été déterminée de façon indépendante par la mesure de la variation de l'éclatement des niveaux, et donc de la variation de l'asymétrie, en fonction d'une contrainte appliquée (Rambaud *et al.* [26]). Le bon accord qualitatif montre que ce modèle très simplifié décrit, pour l'essentiel, correctement, le mécanisme de transfert pour des protons localisés.

Le modèle précédent s'applique aux dimères où $A \gg J$, mais n'est pas valable pour décrire la relaxation de protons délocalisés (Silbey et Trommsdorff [30]). La cinétique de relaxation de protons délocalisés a aussi été déterminée à partir de la mesure, par "Holeburning" de la largeur homogène des raies et en comparant les mesures obtenues pour des cristaux protonés et deutérés (figure 5). Elle augmente de façon très rapide en fonction de la température et prend, à la température de l'hélium liquide déjà, une valeur qui est, à un ordre de grandeur près, celle qui a été mesurée, à la température ambiante, pour les protons localisés (dans le même cristal d'acide benzoïque). Cette observation suggère que le transfert de protons par effet tunnel pourrait, pour des potentiels à asymétrie faible, dominer les transferts par passage thermiquement activé de la barrière : une conclusion qui aurait évidemment des répercussions importantes pour de nombreuses réactions non seulement chimiques, mais surtout biochimiques.

Remerciements : Le travail qui est résumé ici a été accompli en collaboration avec nombreux collègues qui se trouvent cités dans les références : J.M. Clemens, R.M. Hochstrasser, G.R. Holtom, A. Oppenländer, M. Pierre, Ch. Rambaud, R. Silbey, et J.L. Skinner.

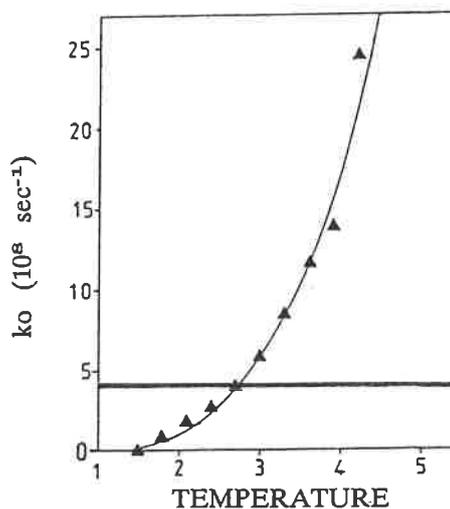


FIGURE 5. - Variation, en fonction de la température, de la vitesse de relaxation entre niveaux tunnel des dimères d'acide benzoïque symétrisés par une molécule de colorant. Les valeurs sont déduites des mesures de largeurs de trous spectraux. Pour la comparaison est représentée sur la même figure, par le trait horizontal, la vitesse de relaxation entre niveaux localisés pour une asymétrie de 40 cm^{-1} correspondant au cristal pur (Rambaud *et al.* [25]).

APPENDICE A

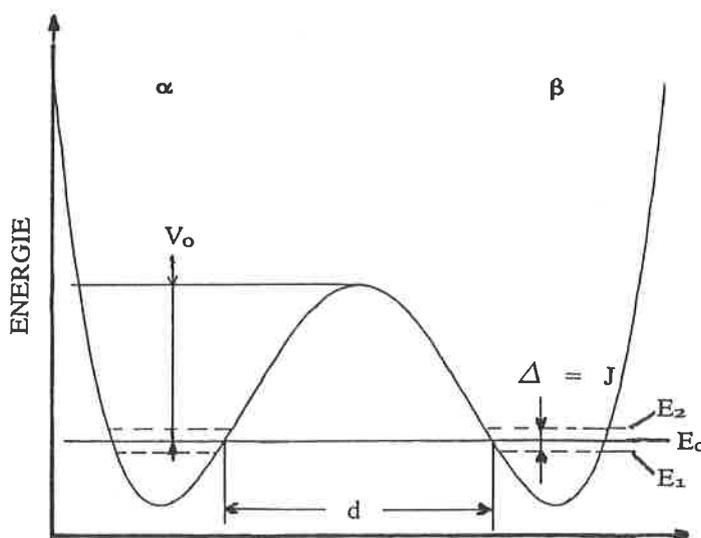
Effet tunnel translationnel

Effet tunnel d'une particule isolée dans un potentiel en double puits symétrique

La description d'une particule, de masse m , soumise à un potentiel en double puits symétrique $U_0(x)$ (figure 6) est un exercice classique que l'on trouve dans les livres de mécanique quantique (voir par exemple : Landau et Lifshitz [17]). En première approximation, l'état fondamental est doublement dégénéré : les fonctions d'onde, $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$, sont celles des puits pris indépendamment, localisées dans le puits gauche ou droit, respectivement, et ayant la même énergie E_0 . Tenir compte de la proximité des puits et de la barrière de potentiel finie qui les sépare conduit à un mélange de ces deux fonctions et à un éclatement en deux niveaux d'énergie, E_1 et E_2 . Cet éclatement est la manifestation de l'effet tunnel dans l'espace des fréquences : les fonctions d'onde $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ n'étant pas confinées dans chacun des puits, l'élément de matrice de l'opérateur énergie cinétique $J/2 = \langle \beta | (\hbar^2/2m)(d^2/dx^2) | \alpha \rangle$ est différent de zéro et apporte une correction à l'énergie. Un calcul approché donne :

$$J = E_2 - E_1 = (E_0/\pi) \exp[-(\sigma d/\hbar) \sqrt{2mV_0}] \quad (1)$$

La signification des paramètres E_0 , V_0 , et d , est indiquée dans la figure 6 et σ prend une valeur proche de 1 pour des formes de barrière classiques (triangle, parabole). Notons que la description d'une particule moins idéalisée, comme un proton dans une liaison hydrogène, devient plus complexe, car le potentiel ne peut être réduit à une dimension.



POSITION DE LA PARTICULE

FIGURE 6.

Effet d'un environnement solide

Dans un solide, il faut, en plus, tenir compte de l'environnement et le potentiel en double puits, auquel est soumis le proton, est donc modifié. Si on représente par Q l'ensemble des variables de l'environnement, l'hamiltonien du problème peut s'écrire :

$$H = H_0(x) + H_B(Q) + V(x, Q) \quad (2)$$

où $H_0(x)$ est l'hamiltonien du proton dans le potentiel en double puits décrit précédemment. Dans un cristal à basse température, l'environnement, décrit par le deuxième terme de (2), $H_B(Q)$, est assimilé à un ensemble d'oscillateurs harmoniques :

$$H_B(Q) = 1/2 \sum_i [P_i^2 + (\omega_i Q_i)^2] \quad (3)$$

Le troisième terme de (2), $V(x, Q)$, représente l'énergie d'interaction proton-environnement qui peut être développée en série de Taylor, dont on ne retiendra que le premier terme :

$$V(x, Q) = aQx = aQ_0x + (\sum a_i Q_i)x \quad (4)$$

Q_0 donne la position d'équilibre de l'environnement et le terme aQ_0x représente la déformation statique du potentiel du proton par l'environnement (fig. 7). La dissymétrie du potentiel qui en résulte a tendance à localiser le proton dans l'un ou l'autre des puits. Les fonctions d'onde du proton et les énergies dans le potentiel déformé sont :

$$|u\rangle = \cos \Phi |\alpha\rangle + \sin \Phi |\beta\rangle ; E_u = E_0 + 1/2\Delta \quad (5)$$

$$|l\rangle = -\sin \Phi |\beta\rangle + \cos \Phi |\alpha\rangle ; E_l = E_0 - 1/2\Delta \quad (6)$$

Avec $\tan 2\Phi = J/A$, $A/2 = -\langle \alpha | aQ_0x | \alpha \rangle = \langle \beta | aQ_0x | \beta \rangle$, et $\Delta = (A^2 + J^2)^{1/2}$. En prenant E_0 comme zéro d'énergie, l'hamiltonien total pour les deux états de plus basse énergie

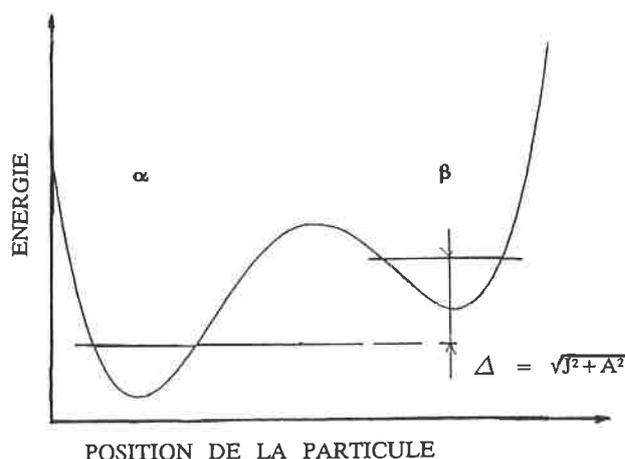


FIGURE 7.

s'écrit :

$$H = 1/2\Delta\sigma_z + 1/2\sum \{ P_i^2 + (\omega_i Q_i)^2 \} + (1/2\Delta)(J\sigma_x - A\sigma_z)\sum a_i Q_i \quad (7)$$

où σ_i sont les matrices de Pauli. Le dernier terme de (7), dont la valeur moyenne est nulle, est responsable de la relaxation entre ces deux niveaux "tunnel". On note que le couplage avec l'environnement est responsable à la fois de la dissymétrie du potentiel et de la relaxation.

Transfert par effet tunnel. Relaxation

Dans l'approximation du potentiel déformable et pour le modèle de Debye, la vitesse de relaxation de la population du niveau supérieur vers le niveau inférieur est donnée par un calcul de perturbation au deuxième ordre (Skinner et Trommsdorff [32]) :

$$k_0 = C \cdot J^2 \cdot \Delta \cdot a^2 [n(\omega) + 1] \quad (8)$$

La constante C contient des paramètres du matériau (densité, fréquence de Debye), $n(\omega)$ est la fonction de distribution d'Einstein-Bose et le couplage du proton avec les phonons est supposé être isotrope tels que $a_i = a$. A basse température, la vitesse de transfert par effet tunnel est proportionnelle à la différence d'énergie des deux niveaux, pourvu que cette différence soit plus

petite que la fréquence de Debye. Pour des potentiels presque symétriques, cette différence (et donc la vitesse) devient très petite. Dans ce cas, des processus d'ordre supérieur doivent être pris en compte. Des processus à deux phonons apparaissent via le terme de couplage linéaire de l'équation (7), mais à un ordre supérieur de calcul de perturbation. Alternativement des termes supérieurs, quadratiques dans les coordonnées de l'environnement $(QbQ)x$, du développement de $V(x, Q)$ (éq. 4), doivent être considérés (Silbey et Trommsdorff [30]). Dans ce cas, la vitesse de relaxation est dominée par des processus Raman (pour des valeurs faibles de Δ) et varie de façon plus complexe en fonction de la température et de la séparation énergétique.

APPENDICE B

Élargissement inhomogène et méthodes d'affinement des raies spectrales

a) Élargissement homogène et élargissement inhomogène des transitions optiques

Nos expériences utilisent des cristaux faiblement dopés en centres optiques avec un dopage de type substitutionnel.

- Pour un cristal parfait et une substitution idéale, les molécules optiquement actives occupent des sites identiques (cas de la figure 8a) et les transitions optiques individuelles coïncident tou-

tes. La largeur spectrale de la raie est alors la largeur naturelle ou largeur homogène Γ_H (typiquement ≈ 10 MHz pour une transition singulet-singulet d'une molécule à basse température).

- Pour un cristal réel, les transitions optiques sont spectralement distribuées (fig. 8b). Pour un cristal de bonne qualité, la largeur spectrale de cette distribution (Γ_1) peut atteindre des dizaines de GHz et domine la largeur homogène à basse température.

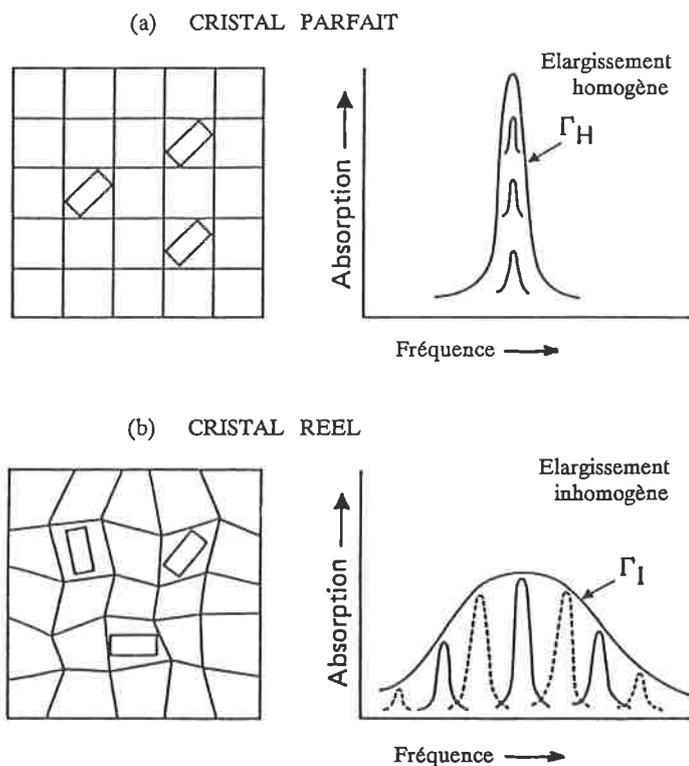


FIGURE 8.

b) Techniques d'affinement spectral dans les solides : le "holeburning" spectral et la fluorescence sélective

Ces deux techniques utilisent une excitation spectralelement sélective grâce à un laser fin et accordable (figure 9). Toutes les deux visent à sélectionner à l'intérieur d'une raie inhomogène des classes de molécules ayant les mêmes fréquences de résonance. Si la largeur spectrale du laser peut être négligée et pour un échantillon faiblement absorbant, la distribution spectrale de cette classe sélectionnée représente la largeur homogène de raie.

- En fluorescence sélective, la détection se fait sur la fluorescence consécutive à l'excitation fine. Cette émission étant résonnante, la raie de fluorescence possède une largeur qui est le produit de convolution de la largeur spectrale de la classe sélectionnée avec la largeur homogène de raie. Pour un profil de raie lorentzienne, cette largeur est deux fois la largeur homogène de raie.

- En "holeburning", la détection se fait par absorption : la classe sélectionnée de molécules est détruite et ne participe plus à l'absorption. Dans la raie d'absorption inhomogène apparaît un trou. Pour le spectroscopiste, ces trous sont l'équivalent de raies fines. En ce qui concerne le profil spectral du trou, les mêmes considérations que pour la fluorescence sélective s'appliquent.

Références

[1] Agaki T., Imashiro F., Terao T., Hirota N., Hayashi S., "A Study of Hydrogen-Bond Dynamics in Carboxylic Acids by NMR T_1 Measurements : Isotope Effects and Hydrogen Bond Length Dependence", *Chem. Phys. Letters*, **1987**, 139, 331.

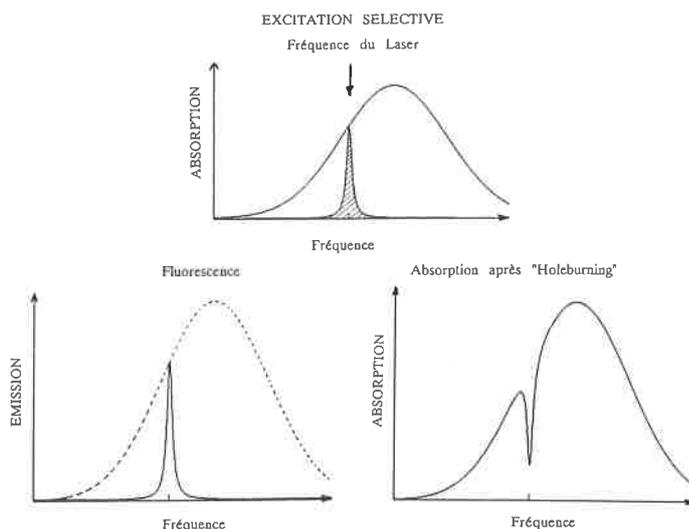


FIGURE 9.

c) Résolution des structures à l'intérieur des raies inhomogènes

Cas du "holeburning" : Un doublet (α , β), dans l'état fondamental, noyé dans l'élargissement inhomogène, fera que deux classes de molécules, (a) et (b), seront sélectionnées par le laser et photolysées (fig. 10). En l'absence de relaxation entre composantes du doublet, on obtient un seul trou à la fréquence du laser. Lors de la relaxation, le déficit de population s'équilibre sur les deux niveaux. Le spectre est constitué d'un trou principal et de deux trous latéraux dont la distance reflète la structure de niveaux de l'état fondamental.

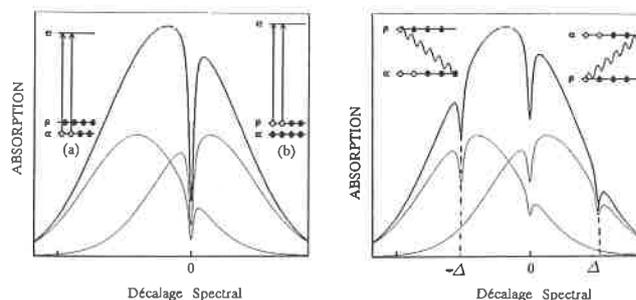


FIGURE 10.

Cas de la fluorescence sélective : On observe deux raies latérales même sans relaxation entre niveaux proches. Si, par contre, on souhaite résoudre une structure fine de l'état excité, une relaxation entre niveaux proches plus rapide que la fluorescence est nécessaire (alors qu'en "holeburning" on observe, dans ce cas, des trous latéraux sans relaxation). En pratique, la difficulté de filtrer la lumière du laser rend la méthode de holeburning supérieure.

[2] Barbara P.F., Trommsdorff H.P., "Spectroscopy and dynamics of elementary proton transfer in polyatomic systems", Special issue *Chemical Physics*, **1989**, 136 (2), 153-360.

[3] Clemens J.M., Hochstrasser R.M., Trommsdorff H.P., "Di-

- rect Studies of Proton Tunneling in Hydrogen Bonded Mixed Molecular Crystals by Optical Excitation", *J. Chem. Phys.*, **1984**, *80*, 1744.
- [4] Ernst R.R., Furrer A., Heidemann A., Stöckli A., Schoenberger Ch., "Dynamics of Hydrogen Bonds in Carboxylic Acid Dimers", ILL Report N° 9-04-350 of Dec. 23., **1985**.
- [5] Ernst R.R., Furrer A., Heidemann A., Stöckli A., Anderson I., "Dynamics of Hydrogen Bonds in Carboxylic Acid Dimers", ILL Report N° 9-04-371 of Dec. 12., **1986**.
- [6] Feld R., Lehmann M.S., Muir K.W., Speakman J.C., "The Crystal Structure of Benzoic Acid : A Redetermination with X-Rays at Room Temperature ; a Summary of Neutron-Diffraction Work at Temperatures Down to 5K", *Z. Krist.*, **1981**, *157*, 215.
- [7] Gamow G., "Zur Quantentheorie des Atomkerns", *Z. Phys.*, **1928**, *51*, 204.
- [8] Goldanskii V.I. "Quantum chemical reactions in the deep cold", *Scientific American*, **1986**, *254* (2) 38.
- [9] Gurney R.W., Condon E.U. "Wave Mechanics and Radioactive Desintegration", *Nature*, **1928**, *122*, 439.
- [10] Gurney R.W., Condon E.U., "Quantum Mechanics and Radioactive Desintegration", *Phys. Rev.*, **1929**, *33*, 127.
- [11] Hänggi P., Talkner P., Borkovec M., "Reaction Rate Theory : Fifty Years after Kramers", *Rev. Mod. Phys.*, **1990**, *62*, 251.
- [12] Hayashi S., Kimura N., "Infrared Spectra and Molecular Configuration of Benzoic Acid", *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **1966**, *44*, 335.
- [13] Hayashi S., Umemura J., "Disappearances of COOH Infra-red Bands of Benzoic Acid", *J. Chem. Phys.*, **1974**, *60*, 2630.
- [14] Hochstrasser R.M., Trommsdorff H.P., "Observation of Delocalized States of the Proton in Carboxylic Acid Dimers in Condensed Matter", *Chem. Phys.*, **1987**, *115*, 1.
- [15] Holtom G.R., Hochstrasser R.M., Trommsdorff H.P., "Impurity Induced Double Proton Transfer in Benzoic Acid Crystals", *Chem. Phys. Letters*, **1986**, *131*, 44.
- [16] Hund F., "Zur Deutung der Molekelspektren III", *Z. Phys.*, **1927**, *43*, 805.
- [17] Landau L.D., Livshitz E.M., Quantum Mechanics, Pergamon Press, Oxford, London, Paris, **1958**, p. 177.
- [18] Leiserowitz L., "Molecular Packing Modes. Carboxylic Acids", *Acta Cryst.*, **1976**, *B32*, 775.
- [19] Magerl A., Dianoux A.J., Wipf H., Neumaier K., Anderson I.S., "Concentration Dependence and Temperature Dependence of Hydrogen Tunneling in NB(OH)_x", *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, *56*, 159, et références citées.
- [20] Maréchal Y., "La liaison hydrogène", *La Recherche*, **1989**, *209*, 480.
- [21] Nagaoka S., Terao T., Imashiro F., Saika A., Hirota N., Hayashi S., "A Study on the Proton Transfer in the Benzoic Acid Dimer by ¹³C High-Resolution Solid-State NMR and Proton T₁ Measurements", *Chem. Phys. Letters*, **1981**, *80*, 580.
- [22] Nagaoka S., Terao T., Imashiro F., Saika A., Hirota N., Hayashi S., "An NMR Relaxation Study on the Proton Transfer in the Hydrogen Bonded Carboxylic Acid Dimers", *J. Chem. Phys.*, **1983**, *79*, 4694.
- [23] Oppenländer A., Rambaud Ch., Trommsdorff H.P., Vial J.C., "Translational Tunneling of Protons in Benzoic Acid Crystals", *Phys. Rev. Lett.*, **1989**, *63*, 1432.
- [24] Quack M., "Structure and Dynamics of Chiral Molecules", *Angew. Chem., Int Ed*, **1989**, *28*, 571.
- [25] Rambaud Ch., Oppenländer A., Pierre M., Trommsdorff H.P., Vial J.C., "Tunneling Dynamics of Delocalized Protons in Benzoic Acid Dimers : A Study of the Temperature Dependence by Time and Frequency Domain Optical Spectroscopy", *Chem. Phys.*, **1989**, *136*, 335.
- [26] Rambaud Ch., Oppenländer A., Trommsdorff H.P., Vial J.C., "Tunneling Dynamics of Delocalized Protons in Hydrogen Bonds at Low Temperatures", *J. Luminescence*, **1990**, *45*, 310.
- [27] Schuster P., Zundel G., Sandorfy C., Edts., The Hydrogen Bond, Vol. 1-3, North Holland, Amsterdam, New York, Oxford, **1976**.
- [28] Shida N., Barbara P.F., Almlöf J., "A Theoretical Study of Multidimensional Nuclear Tunneling in Malonaldehyde", *J. Chem. Phys.*, **1989**, *91*, 4061.
- [29] Shida N., Barbara P.F., Almlöf J., "A Reaction Surface Hamiltonian Treatment of the double Proton Transfer of Formic Acid Dimer", *J. Chem. Phys.* submitted (**1990**).
- [30] Silbey R., Trommsdorff H.P., "Two Phonon Relaxation in Tunneling Systems : An Anomalous Energy Gap Dependence", *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, *165*, 540.
- [31] Sim G.A., Robertson J.M., Goodwin T.H., "The Crystal and Molecular Structure of Benzoic Acid", *Acta Cryst.*, **1955**, *8*, 157.
- [32] Skinner J.L., Trommsdorff H.P., "Proton Transfer in Benzoic Acid Crystals : A Chemical Spin-Boson Problem. Theoretical Analysis of NMR, Neutron, and Optical Experiments", *J. Chem. Phys.*, **1988**, *89*, 897.