



HAL
open science

**Etude de l'état B de la molécule d'iode par excitation
laser : propriétés magnétiques, prédissociations
gyroscopique et hyperfine**

Michel Broyer

► **To cite this version:**

Michel Broyer. Etude de l'état B de la molécule d'iode par excitation laser : propriétés magnétiques, prédissociations gyroscopique et hyperfine. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1977. Français. NNT: . tel-00011829

HAL Id: tel-00011829

<https://theses.hal.science/tel-00011829>

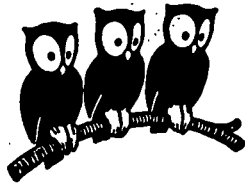
Submitted on 8 Mar 2006

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

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

UNIVERSITÉ DE PARIS

LABORATOIRE DE PHYSIQUE
DE L'ÉCOLE NORMALE
SUPÉRIEURE



THESE DE DOCTORAT D'ETAT
ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

à

l'Université Pierre et Marie Curie
(Paris VI)

par

MICHEL BROYER

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ES SCIENCES.

Sujet de la thèse : "ETUDE DE L'ETAT B DE LA MOLECULE D'IODE PAR
EXCITATION LASER : PROPRIETES MAGNETIQUES.
PREDISSECIATIONS GYROSCOPIQUE ET HYPERFINE".

soutenue le JUIN 1977 devant le Jury composé de :

MM. J. BROSEL	Président
C. COHEN-TANNOUJJI) Examineurs
Mme H. LEFEBVRE-BRION	
MM. J.C. LEHMANN	
J.C. PEBAY-PEYROULA	

THESE DE DOCTORAT D'ETAT
ÈS SCIENCES PHYSIQUES
PRÉSENTÉE
À
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE
(PARIS VI)
PAR

MICHEL BROYER

POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

SUJET DE LA THÈSE : "ÉTUDE DE L'ÉTAT B DE LA MOLÉCULE D'IODE PAR
EXCITATION LASER : PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES,
PRÉDISSOCIATIONS GYROSCOPIQUE ET HYPERFINE".

SOUTENUE LE 24 JUIN 1977 DEVANT LE JURY COMPOSÉ DE :

MM. J. BROSSEL	PRÉSIDENT
C. COHEN-TANNOUJJI) EXAMINATEURS
MME H. LEFEBVRE-BRION	
MM. J.C. LEHMANN	
J.C. PEBAY-PEYROULA	

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE I : "LES ÉTATS MOLÉCULAIRES DE L'IODE. PERTURBATIONS POSSIBLES"

1. <u>Approximation de Born-Oppenheimer</u>	p. 5
a) Fonction d'onde électronique	p. 6
b) Fonction d'onde nucléaire	p. 7
c) Termes négligés dans la séparation des mouvements électroniques et nucléaires	p. 8
2. <u>Structure fine des molécules diatomiques</u>	p. 8
a) Hamiltonien de structure fine	p. 8
b) Cas de couplage de Hund	p.10
α) <i>cas a de Hund</i>	p.10
β) <i>cas b de Hund</i>	p.12
γ) <i>cas c de Hund</i>	p.14
δ) <i>cas d de Hund</i>	p.15
ε) <i>cas e de Hund</i>	p.15
c) Conclusions concernant les cas de Hund	p.16
3. <u>Symétries des fonctions d'onde moléculaires</u>	p.16
a) Symétrie de réflexion par rapport à un plan passant par l'axe internucléaire	p.17
b) Parité de la fonction d'onde totale	p.17
c) Cas des molécules homonucléaires. Symétries u ou g	p.18
4. <u>Termes non diagonaux de l'hamiltonien moléculaire dans une base de type cas a de Hund</u>	p.18
a) H_V	p.19
b) H_{SO} et H_{SS}	p.19
c) H_{SR} et H_{OR}	p.19
d) Partie non diagonale de H_{rot}	p.19
e) Ordre de grandeur des différents termes dans le cas de l'iode	p.20
5. <u>Les états moléculaires de l'iode</u>	p.20
a) Les états de la configuration 2431	p.20
b) Perturbations possibles de l'état $B^3\Pi^+_u$	p.22
6. <u>Conclusion</u>	p.23

CHAPITRE II : "STRUCTURE HYPERFINE DES MOLÉCULES DIATOMIQUES
HOMONUCLÉAIRES. APPLICATION À LA MOLÉCULE I₂ p. 25

I. Propriétés générales de la structure hyperfine des molécules	p. 25
1. <u>Caractère ortho ou para des niveaux de rotation</u>	p. 25
2. <u>Hamiltonien hyperfin</u>	p. 28
a) Interaction entre les électrons et les noyaux	p. 28
α) <i>Interaction dipolaire magnétique</i>	p. 29
β) <i>Interaction quadrupolaire électrique</i>	p. 30
γ) <i>Autres termes multipolaires</i>	p. 30
b) Interaction entre les deux noyaux	p. 30
α) <i>Interaction dipolaire magnétique</i>	p. 30
β) <i>Interaction quadrupolaire électrique</i>	p. 31
γ) <i>Autres termes</i>	p. 32
c) Ordre de grandeur des différents termes de l'hamiltonien hyperfin	p. 32
d) Remarque concernant les termes traduisant les effets de blindage	p. 33
3. <u>Éléments de matrice de l'hamiltonien hyperfin</u>	p. 34
a) Propriétés de symétrie de l'hamiltonien hyperfin	p. 34
b) Éléments de matrice de H_{hf}	p. 37
α) <i>Éléments de matrice de $H_{MD}^{(1)}$</i>	p. 38
β) <i>Éléments de matrice de $H_{EQ}^{(1)}$</i>	p. 41
γ) <i>Éléments de matrice de $H^k(1)$</i>	p. 42
δ) <i>Éléments de matrice de $H_{hf}^{(1,2)}$</i>	p. 42
c) Règles de sélection de H_{hf}	p. 44
d) Remarque concernant les éléments de matrice réduits électroniques	p. 44
II. Etude de H_{hf} au second ordre de la théorie des perturbations	p. 45
1. <u>Expression formelle de H_{hf} effectif en tenant compte des termes du second ordre</u>	p. 45
2. <u>Principe général du calcul des termes du second ordre</u>	p. 46
3. <u>Développement sur une base d'opérateurs tensoriels irréductibles</u>	p. 50
a) Les termes croisés $V-H^k(i)$	p. 51
b) Les termes croisés $H^k(i) H^{k'}(j)$	p. 52

4. <u>Sommation sur I'</u>	p. 53
a) Termes du type $H^{kk'}(i,i)$	p. 53
b) Termes du type $H^{kk'}(i,j)$	p. 54
5. <u>Sommation sur J'</u>	p. 55
a) Les niveaux perturbateurs sont les niveaux électroniques voisins appartenant au même état électronique	p. 55
b) Les niveaux perturbateurs appartiennent à d'autres états électroniques	p. 56
6. <u>Discussion des résultats obtenus</u>	p. 57
a) Examen des différents termes	p. 57
b) Relation entre les différents termes	p. 59
c) Remarque concernant la méthode de calcul utilisée	p. 60
 III. Application à l'état $B^3\Pi_{O_u}$ de l'iode	p. 61
1. <u>Etude théorique des différents termes à considérer</u>	p. 61
a) Termes du 1er ordre	p. 61
b) Termes du second ordre	p. 62
a) Termes du type $V-H^k(i)$	p. 63
b) Termes du type $H^k - H^{k'}$	p. 64
2. <u>Discussion et comparaison avec les résultats expérimentaux</u>	p. 65
a) La constante "eqQ"	p. 65
b) La constante $c = c_E + c_D$	p. 66
c) La constante d	p. 66
d) La constante δ	p. 67
e) Les constantes e, f et h	p. 68
f) L'octupole magnétique $oO = (oO)_E$	p. 68
g) L'hexadécapole électrique "hH"	p. 69
 IV. Conclusion	

CHAPITRE III : "PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DE LA MOLÉCULE I₂" p. 73

I. Etude théorique p. 73

1. Hamiltonien Zeeman de la molécule p. 73
2. Eléments de matrice de $H_Z = H_Z^e + H_Z^N$ p. 74
3. Facteur de Landé g_J dans un état moléculaire $|\Lambda\Sigma\Omega\rangle$ p. 75
4. Facteur de Landé g_J dans un état moléculaire $\Omega = 0$ p. 77
5. Expression générale du facteur de Landé g_F dû au mélange des états électroniques p. 78
6. Interprétation physique du facteur de Landé g_F dans un état $\Omega = 0$ p. 80
7. Correction au facteur de Landé nucléaire dû au mélange des états électroniques p. 81
 - a) Expression générale des éléments de matrice p. 81
 - b) Rôle des différents termes de l'hamiltonien hyperfin p. 83
 - c) Influence de l'état perturbateur $|\Omega'\rangle$ p. 84
 - α) 1er cas : l'état perturbateur est un état lu p. 84
 - β) 2ème cas : l'état perturbateur est un état O^-u p. 85
 - d) Interprétation physique p. 86
 - e) Comparaison avec la physique atomique p. 86
8. Contribution diagonale à la correction au facteur de Landé nucléaire p. 87
 - a) Calcul de cette correction p. 87
 - b) Interprétation physique de H_{ZD}^N p. 90
9. Hamiltonien Zeeman effectif pour un état moléculaire $\Omega = 0$ p. 90
 - a) Expression de H_Z^{eff} p. 90
 - b) Facteur de Landé d'un sous-niveau hyperfin $|\Omega v J e F\rangle$ p. 91

II. Etude expérimentale des facteurs de Landé des sous-niveaux hyperfins de l'état $B^3\Pi_{0+u}$ de l'iode p. 92

1. Méthodes expérimentales utilisées p. 92
 - a) Effet Hanle p. 92
 - b) Résonances en lumière modulée p. 92
2. Niveaux étudiés p. 93
 - a) Raie 5208 Å p. 93
 - b) Raie 5145 Å p. 93
 - c) Raie 5017 Å p. 94

3. <u>Résultats obtenus</u>	p. 95
a) $v = 62, J = 27$	p. 95
b) $v = 64, J = 40$	p. 97
c) $v = 67, J = 50$	p. 98
d) $v = 70, J = 55$	p. 98
e) $v = 61, J = 12$	p. 98
4. <u>Interprétation des résultats</u>	p. 99
a) Comparaison entre les valeurs des constantes σ_E, g_E et c_E	p. 99
b) Interprétation des variations des différentes constantes au voisinage de la limite de dissociation	p.100
5. <u>Conclusion</u>	p.103

CHAPITRE IV : "PRÉDISSOCIATION GYROSCOPIQUE" p.105

I. <u>Position du problème</u>	p.105
1. <u>Durée de vie radiative d'une molécule diatomique homonucléaire</u>	p.105
2. <u>Prédissoiation</u>	p.106
a) Définition	p.106
b) Règle d'or de Fermi	p.107
c) Conditions de validité	p.108
d) Prédissoiations faibles et prédissoiations fortes	p.109
3. <u>L'hypothèse de la prédissoiation naturelle de la molécule I_2</u>	p.109
4. <u>La théorie de Tellinghuisen</u>	p.111
5. <u>Insuffisances et contradictions</u>	p.113
II. Mesures de durée de vie. Dispositif expérimental	p.114
1. <u>Conditions à réaliser</u>	p.114
2. <u>Montage expérimental</u>	p.115
a) Le laser à colorant accordable	p.115
b) Mesure de la longueur	p.117
c) La cellule d'iode	p.117
d) Etude de la lumière de fluorescence	p.117
e) Etude de la décroissance exponentielle de la lumière de fluorescence	p.119

III. Résultats obtenus	p. 122
1. <u>Mesure de la constante de temps d'une exponentielle</u>	p. 122
2. <u>Extrapolation à pression d'iode nulle</u>	p. 122
3. <u>L'ensemble des résultats pour $9 \leq v' \leq 20$</u>	p. 122
4. <u>Caractère exponentiel ou non des courbes expérimentales</u>	p. 123
a) Superradiance ?	p. 123
b) Amplification de l'émission spontanée ?	p. 125
c) Conclusion	p. 126
5. <u>Mesures de Γ_{rad} et k_v</u>	p. 126
6. <u>Variation de k_v avec l'énergie vibrationnelle</u>	p. 127
7. <u>Eléments de matrice réduits de la perturbation</u>	p. 127
a) Résultat expérimental	p. 127
b) Interprétation	p. 129
c) Evaluation du mélange entre les états $^1\Pi_{1u}$ et $^3\Pi_{1u}$	p. 129
d) Mélange entre les états $^3\Pi_{0+u}$ et $^1\Sigma_u^+$	p. 130
e) Conclusion	p. 130
8. <u>Variation de Γ_{rad} avec l'énergie vibrationnelle</u>	p. 131
IV. Conclusion	p. 131
a) Dépendance en $J(J+1)$	p. 131
b) k_v	p. 131
c) Γ_{rad}	p. 132
d) Une autre prédissociation dans l'état $B^3\Pi_{0+u}$	p. 132

CHAPITRE V : "PRÉDISSOCIATION HYPERFINE" p. 133

I. Etude théorique de la prédissociation hyperfine	p. 133
1. <u>Possibilité d'une prédissociation hyperfine de l'état $B^3\Pi_{0+u}$. Ordre de grandeur</u>	p. 133
2. <u>Influence des différents termes de l'hamiltonien hyperfin</u>	p. 134
3. <u>Application de la règle d'or de Fermi</u>	p. 135
4. <u>Calcul de la probabilité de prédissociation</u>	p. 136
a) Prédissociation hyperfine	p. 136
b) Terme d'interférence entre les deux prédissociations	p. 138
c) Probabilité de prédissociation totale	p. 139

5. <u>Influence éventuelle de H_{EQ} sur la probabilité de prédissociation</u>	p. 140
6. <u>Remarques concernant la probabilité de prédissociation hyperfine</u>	p. 141
II. Etude expérimentale de la prédissociation hyperfine	p. 142
1. <u>Conséquences de l'existence d'une prédissociation hyperfine</u>	p. 142
2. <u>Vérification expérimentale de l'existence d'une prédissociation hyperfine</u>	p. 143
a) Mise en évidence sur le niveau $v = 7$	p. 143
α) <i>Différence entre les durées de vie des états ortho et para</i>	p. 144
β) <i>Caractère non exponentiel des courbes</i>	p. 144
b) Les autres niveaux de vibration	p. 145
c) Accord quantitatif entre la théorie et l'expérience	p. 145
α) <i>Expression générale de l'intensité de fluorescence en fonction du temps</i>	p. 145
β) <i>Rôle de $\alpha(I, \epsilon, F, J)$</i>	p. 146
γ) <i>Signe du terme d'interférence</i>	p. 146
δ) <i>Traitement des courbes expérimentales</i>	p. 147
η) <i>Résultats. Causes possibles d'erreurs</i>	p. 147
3. <u>Discussion des résultats expérimentaux</u>	p. 148
a) $\Gamma_{rad}(v)$	p. 148
b) $ a_v ^2$	p. 149
c) $k_v = c_v ^2$. Rôle du terme d'interférence	p. 149
d) Rapport $ a_v ^2 / c_v ^2$	p. 151
4. <u>Explication des phénomènes observés dans les niveaux $v = 11$ et $v = 18$</u>	p. 151
5. <u>Durée de vie d'un sous-niveau hyperfin quelconque de l'état B de l'iode ?</u>	p. 153
6. <u>Conclusion</u>	p. 154

CHAPITRE VI : "DURÉE DE VIE DE L'ÉTAT B AU VOISINAGE DE LA LIMITE DE DISSOCIATION" p. 157

1. Niveaux de vibration étudiés p. 157
 - a) $v = 40, J = 77$, raie 5208 Å p. 157
 - b) $v = 43, J = 12$ et 16 , raie 5145 Å p. 158
 - c) $v = 62, J = 27$ et $v = 70, J = 55$, raie 5017 Å p. 158
2. Interprétation et discussion des résultats obtenus p. 160
 - a) Probabilité de transition radiative et taux de prédissociation p. 160
 - b) Remarque concernant la prédissociation hyperfine au voisinage de la limite de dissociation p. 162
 - c) Sections efficaces de collisions p. 162
3. Conclusion p. 163

CONCLUSION p. 165

APPENDICE I-A : "ÉTUDE DE L'HAMILTONIEN SPIN-ROTATION ET ORBITE-ROTATION" p. 167

APPENDICE II-A : "ÉTUDE DES TERMES DE BLINDAGE DE L'HAMILTONIEN HYPERFIN" p. 175

APPENDICE III-A : "ÉVALUATION DES ÉLÉMENTS DE MATRICE DE $H_{ZD}^N(1)$ " p. 181

APPENDICE V-A : "INFLUENCE DE L'INTERACTION QUADRUPOLAIRE ÉLECTRIQUE SUR LE CALCUL DE LA PRÉDISSOCIATION HYPERFINE" p. 185

RÉFÉRENCES p. 189

- INTRODUCTION -

- L'étude des états excités des molécules et en particulier des molécules diatomiques est une discipline fort ancienne. Jusque vers les années 1965-70, elle a consisté essentiellement à observer les spectres d'absorption et d'émission des molécules. De telles études permettent de trouver avec précision les niveaux d'énergie. Elles sont cependant limitées par la largeur Doppler des raies, et des paramètres très importants tels que les facteurs de Landé, les constantes de structure hyperfine, les durées de vie, etc... ne peuvent être obtenus par cette méthode.

En Physique Atomique par contre, la spectroscopie sans largeur Doppler s'est développée dès les années 1950 grâce notamment à l'introduction de techniques telles que la double résonance, les croisements des niveaux, l'effet Hanle, etc... La raison de cette différence entre les molécules et les atomes tient au phénomène suivant : pour exciter les états électroniques d'un atome, on utilisait en général une lampe à décharge contenant la même espèce atomique. Ce procédé est impossible à mettre en oeuvre en physique moléculaire. En effet, les radiations lumineuses produites par des lampes à décharge contenant des molécules sont constituées d'une multitude de raies. A partir d'une telle lampe, de nombreux niveaux moléculaires sont excités simultanément, et les expériences réalisées dans ces conditions sont très difficiles, voire impossibles à interpréter.

L'avènement des lasers, et plus particulièrement des lasers accordables de largeur spectrale inférieure ou de l'ordre de la largeur Doppler, a changé radicalement cette situation. Il est en effet devenu possible de réaliser l'excitation sélective des niveaux de rotation vibration d'un état électronique moléculaire, c'est-à-dire l'excitation d'un seul niveau choisi à l'avance.

Notre but a donc été d'appliquer les méthodes décrites plus haut à la physique moléculaire en utilisant un laser pour l'excitation optique. La molécule choisie est la molécule d'iode, elle présente l'avantage d'avoir un spectre d'absorption dans le visible, c'est-à-dire dans la zone spectrale où les lasers accordables se sont développés. De plus, elle est bien connue du point de vue spectroscopique, ce qui nous a facilité l'identification indispensable des niveaux excités. Elle a cependant l'inconvénient d'être une grosse molécule contenant un très grand nombre d'électrons. Pour une telle molécule, les calculs théoriques *ab initio* des états moléculaires ne sont pas pour l'instant possibles. Ceci est compensé par l'intérêt que la molécule I_2 a toujours suscité en physique moléculaire; de grands physiciens s'y sont intéressés : WOOD, VAN VLECK, MULLIKEN. De toute façon, il faudra attendre encore un peu de temps avant que des molécules plus simples telles que l'oxygène ou l'azote, voire l'hydrogène, soient excitées par un laser accordable.

Notre travail consiste donc en l'étude de l'état $B^3\Pi_{0+u}$ de la molécule d'iode par excitation laser. Il est divisé en six chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à la présentation des états électroniques de la molécule d'iode et à la discussion des termes non diagonaux de l'hamiltonien susceptibles de les coupler en eux.

- Dans le deuxième chapitre, nous étudions en détail l'hamiltonien hyperfin effectif des molécules diatomiques homonucléaires, en tenant compte en particulier des termes de perturbation du second ordre. Les résultats sont appliqués à la structure hyperfine de l'état B de l'iode qui a été mesurée (dans d'autres laboratoires que le nôtre) par la méthode de l'absorption saturée. Nous montrons que l'hamiltonien hyperfin effectif utilisé dans la littérature n'est pas toujours correct. Par ailleurs, le formalisme développé dans cette première partie sera utilisé dans toute la suite.

- Le troisième chapitre traite des propriétés magnétiques de l'état $B^3\Pi_{0+u}$. Essentiellement on s'intéresse aux facteurs de Landé rotationnels g_J et aux corrections diamagnétiques aux moments magnétiques nucléaires g_I . Dans une première partie théorique, nous donnons l'expression formelle de g_J et g_I en

tenant compte des effets du second ordre. Ces effets du second ordre sont particulièrement importants ici car pour un état $\Omega = 0$, g_J est nul au premier ordre. La seconde partie est consacrée aux mesures expérimentales de g_J et g_I et à leur interprétation.

Dans les chapitres IV et V, nous étudions le problème de la prédissociation de l'état $B^3\Pi_{0+u}$. La méthode choisie pour cette étude est la mesure systématique des durées de vie des niveaux de l'état B en fonction de v et de J , les nombres quantiques de vibration et de rotation.

■ Le chapitre IV est consacré à l'étude de la prédissociation que nous avons appelée gyroscopique, car elle est due au couplage de l'état B avec un état électronique dissociatif par l'hamiltonien de rotation de la molécule. Elle est proportionnelle à $J(J + 1)$. Son existence est prouvée expérimentalement pour la première fois dans l'état B de l'iode. Cependant son intensité est très faible et les résultats des mesures de durée de vie suggèrent l'existence d'une autre prédissociation. On montre alors que cette nouvelle prédissociation ne peut être due qu'à l'hamiltonien hyperfin, d'où le nom de prédissociation hyperfine.

■ Dans le chapitre V, nous étudions donc la prédissociation hyperfine. Une première partie est consacrée au calcul de la probabilité de prédissociation hyperfine et à l'examen des conséquences qu'il en résulte sur la durée de vie des niveaux de l'état B. La deuxième partie est expérimentale, elle montre que toutes les prédictions théoriques sont vérifiées, et elle permet de conclure à l'observation d'une prédissociation hyperfine, pour la première fois en physique moléculaire.

■ Le chapitre VI est très court, il donne les résultats des mesures de durée de vie pour les niveaux très proches de la limite de dissociation. Ces résultats sont interprétés qualitativement.

- CHAPITRE I -

LES ETATS MOLECULAIRES DE L'IODE. PERTURBATIONS POSSIBLES

Dans tout ce mémoire, nous sommes intéressés par l'étude de l'état $B^3\Pi_{0+u}$ de la molécule d'iode et plus particulièrement par le problème de la perturbation de cet état par les états électroniques voisins. Nous allons donc, dans ce chapitre d'introduction, donner les états électroniques de la molécule d'iode susceptibles de perturber l'état $B^3\Pi_{0+u}$, et les termes de l'hamiltonien qui peuvent être responsables du couplage.

1. APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER. NOTATION MOLECULAIRE

Le but de ce paragraphe n'est pas de traiter du problème général de l'approximation de Born-Oppenheimer, mais de donner seulement les résultats essentiels. De plus, on ne considèrera ici que des molécules diatomiques.

L'hamiltonien d'une molécule peut s'écrire :

$$H_0 = H_e + H_N \quad (1)$$

H_N ne contient que les coordonnées des noyaux, alors que dans H_e apparaissent à la fois les coordonnées des électrons et des noyaux. On néglige pour l'instant les termes qui font intervenir le spin de l'électron, comme l'hamiltonien spin-orbite, spin-spin, etc.

$$H_e = \sum_e T_e + V(\vec{r}_e, \dots, \vec{r}_1, \vec{r}_2) ; \quad (2)$$

\vec{r}_e est le rayon vecteur de l'électron e . On pose $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$, \vec{r}_2 étant le rayon vecteur du noyau 2 et \vec{r}_1 celui du noyau 1.

T_e est l'énergie cinétique des électrons et $V(\vec{r}_e, \dots, \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ l'interaction électrostatique entre les électrons et entre les électrons et les noyaux.

$$H_N = T_N + V(r) , \quad (3)$$

où T_N est l'énergie cinétique des noyaux et $V(r)$ l'énergie d'interaction électrostatique entre les deux noyaux.

L'approximation de Born-Oppenheimer ⁽¹⁾ consiste à rechercher les fonctions propres de H_0 sous une forme factorisée :

$$\psi = \psi_e(\vec{r}_e, \dots, \vec{r}) \psi_N(\vec{r}) ,$$

ψ_e est la fonction d'onde électronique, ψ_N la fonction d'onde nucléaire.

a) La fonction d'onde électronique ψ_e

$\psi_e(\vec{r}_e, \dots, \vec{r})$ est une fonction propre de H_e lorsque les coordonnées des noyaux sont considérées comme fixes. Soit $E_e(r)$ l'énergie correspondante, elle dépend de la distance des noyaux r . Soit \vec{L} le moment orbital résultant de tous les électrons, la projection Λ de \vec{L} sur l'axe internucléaire est un bon nombre quantique, car l'axe internucléaire est un axe de symétrie. De plus, on montre, à partir des propriétés de symétrie de H_e , que, si Λ est différent de zéro, il existe une dégénérescence double et que seule compte pour l'énergie la valeur absolue de Λ .

Soit \vec{S} le spin résultant de tous les électrons; S est également un bon nombre quantique et la valeur de S joue un rôle important même lorsqu'on ne tient pas compte des termes spin-orbite ou spin-spin de l'hamiltonien. En effet, à cause du principe de Pauli, la fonction d'onde électronique, donc l'énergie $E_e(r)$, dépendent de la valeur de S .

L'état d'énergie $E_e(r)$ est donc essentiellement caractérisé par deux nombres quantiques $|\Lambda|$ et S . On note souvent de ce fait un état moléculaire $2S+1|\Lambda|$, c'est-à-dire que si $|\Lambda| = 0, 1, 2$, on parlera d'états $2S+1\Sigma$, $2S+1\Pi$, $2S+1\Delta$, etc... Les deux nombres quantiques $|\Lambda|$ et S ne suffisent bien évidemment pas à caractériser un état électronique moléculaire : deux états $^3\Pi$ par exemple peuvent avoir des fonctions d'onde très différentes. Il faut, en fait, connaître la fonction d'onde elle-même, c'est-à-dire essentiellement la configuration électronique des électrons de valence. L'étude détaillée de ces configurations est en dehors du cadre de notre travail et nous ne l'aborderons pas.

Les spectroscopistes notent d'ailleurs de façon simplifiée les états liés des molécules diatomiques par une lettre X, A, B, etc..., X désignant l'état fondamental, A l'état lié excité d'énergie la plus basse, B le suivant, etc... D'où le nom d'état B de l'iode pour l'état moléculaire que nous étudions dans ce travail.

b) Le facteur nucléaire de la fonction d'onde moléculaire

Ce sont les fonctions propres de l'hamiltonien effectif :

$$T_N + V(r) + E_e(r) .$$

On pose parfois $U_e(r) = V(r) + E_e(r)$. La courbe $U_e(r)$ est la courbe de potentiel de l'état électronique ψ_e . Si elle présente un minimum suffisant, l'état électronique ψ_e possède des états liés, la molécule est stable; si $U_e(r)$ ne présente pas de minimum, l'état électronique est dissociatif; si la molécule se trouve dans un tel état, les deux atomes se repoussent et se séparent.

En coordonnées sphériques, T_N peut se mettre sous la forme :

$$T_N = H_V + H_{rot} = - \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \vec{R}^2 , \quad (4)$$

où \vec{R} est le moment angulaire de rotation des noyaux.

On peut alors montrer qu'en première approximation

$$\psi_N(\vec{r}) = \psi_V(r) \psi_{rot} \left(\frac{\vec{r}}{r} \right)$$

où $\psi_V(r)$ est la fonction d'onde de vibration et $\psi_{rot} \left(\frac{\vec{r}}{r} \right)$ la fonction d'onde de rotation.

$\psi_{\text{rot}} \left(\frac{\vec{r}}{r} \right)$ est fonction propre de l'opérateur $H_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \vec{R}^2$

$\psi_{\text{v}}(r)$ est fonction propre de l'opérateur

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + U_e(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \langle \vec{R}^2 \rangle .$$

La valeur moyenne de \vec{R}^2 est prise sur la fonction d'onde $\psi_{\text{rot}} \left(\frac{\vec{r}}{r} \right)$ considérée.

A la fonction d'onde électronique est associée l'énergie électronique E_e , à la fonction d'onde de vibration l'énergie vibrationnelle E_v et à la fonction d'onde de rotation l'énergie rotationnelle E_{rot} . En général on peut montrer que ⁽³⁾

$$E_{\text{rot}} \sim \left(\frac{m}{\mu} \right)^{1/2} E_v \sim \frac{m}{\mu} E_e ,$$

où m est la masse de l'électron et μ la masse réduite des noyaux.

c) Termes négligés dans la séparation des mouvements électroniques et nucléaires

H_0 n'est en fait pas diagonal sur la base de fonctions propres de type Born-Oppenheimer, et ceci à cause de l'opérateur T_N . Envisageons en effet deux fonctions propres de H_e , ψ'_e et ψ''_e . A priori $\langle \psi''_e | T_N | \psi'_e \rangle \neq 0$, car ψ'_e et ψ''_e dépendent de \vec{r} .

Or T_N comprend deux termes : $T_N = H_v + H_{\text{rot}}$. A chacun d'eux correspond en fait deux types de perturbations possibles des états électroniques que nous étudierons dans la suite de ce chapitre.

2. STRUCTURE FINE DES MOLECULES DIATOMIQUES

a) Hamiltonien de structure fine

L'hamiltonien de structure fine des molécules est assez complexe, il peut s'écrire :

$$H_{\text{fs}} = H_{\text{SO}} + H_{\text{SS}} + H_{\text{SR}} + H_{\text{OR}}$$

H_{SO} est l'hamiltonien spin-orbite, H_{SS} l'hamiltonien spin-spin, H_{SR} l'hamiltonien spin-rotation, enfin H_{OR} est l'hamiltonien orbite-rotation. Si on néglige certaines corrections relativistes, H_{SO} s'écrit :

$$H_{SO} = \frac{\mu_0}{4\pi} 2 \mu_B^2 \left[\sum_e \frac{Z_1}{r_{1e}^3} \vec{l}_{1e} \cdot \vec{s}_e + \frac{Z_2}{r_{2e}^3} \vec{l}_{2e} \cdot \vec{s}_e \right] - \frac{\mu_0}{4\pi} 2 \mu_B^2 \left[\sum_{e' \neq e} \frac{1}{r_{ee'}^3} \vec{s}_e \cdot (\vec{r}_{e'e} \wedge \vec{p}_e + 2 \vec{r}_{ee'} \wedge \vec{p}'_e) \right] \quad (5)$$

Z_1 et Z_2 sont les charges des noyaux 1 et 2.

$\vec{l}_{1e} = \frac{1}{\hbar} \vec{r}_{1e} \wedge \vec{p}_e$ et $\vec{l}_{2e} = \frac{\vec{r}_{2e} \wedge \vec{p}_e}{\hbar}$. La sommation se fait sur tous les électrons de la molécule.

Dans l'équation (5), les deux premiers termes représentent l'interaction entre un électron e et un noyau. Le troisième terme représente l'interaction entre deux électrons.

H_{SS} est l'interaction habituelle entre deux spins électroniques

$$H_{SS} = \sum_{e \neq e'} g_S^2 \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \mu_B^2 \frac{r_{ee'}^2 (\vec{s}_e \cdot \vec{s}_{e'}) - 3 (\vec{r}_e \cdot \vec{s}_e) (\vec{r}_e \cdot \vec{s}_{e'})}{r_{ee'}^5} - \sum_{e \neq e'} g_S^2 \frac{\mu_0}{4\pi} \mu_B^2 \frac{8\pi}{3} \vec{s}_e \cdot \vec{s}'_e \delta(\vec{r}_{ee'}) \quad (6)$$

g_S est le facteur de Landé de l'électron libre.

H_{SR} est l'interaction entre le champ magnétique créé par la rotation des noyaux et le moment magnétique des électrons. H_{SR} est donc proportionnel aux composantes de \vec{S} et à celles de \vec{R} . Cependant, il n'est pas simplement proportionnel à $\vec{S} \cdot \vec{R}$.

H_{SR} est étudié et évalué plus en détail dans l'appendice I-a. On montre d'ailleurs facilement qu'il est négligeable devant H_{SO} .

H_{OR} est un terme de type orbite-orbite, il représente l'énergie d'interaction entre le moment magnétique d'une orbite électronique et le champ magnétique créé par la rotation des noyaux. Il est du même ordre de grandeur que H_{SR} et il est également étudié dans l'appendice I-a.

Il est évident que H_{fs} est un opérateur non diagonal vis-à-vis des fonctions d'onde de type Born-Oppenheimer. Cependant, dans un premier temps, nous allons seulement nous intéresser aux valeurs de H_{fs} à l'intérieur d'un multiplet du type $^{2S+1} |\Lambda|$..

On sait ⁽⁵⁾ que lorsque la masse nucléaire augmente, la contribution de l'hamiltonien spin-spin décroît et que celle de l'hamiltonien spin-orbite augmente. Comme nous nous intéressons essentiellement aux molécules lourdes telles que l'iode, nous allons négliger H_{SS} en première approximation. De plus, on montre ⁽²⁾⁽⁵⁾ qu'à l'intérieur d'un multiplet $^{2S+1} |\Lambda|$, H_{SO} peut se mettre sous la forme :

$$H_{SO} = A(r) \vec{L} \cdot \vec{S}$$

où $A(r)$ est une constante qui dépend éventuellement de r , la distance internucléaire.

Suivant les valeurs relatives de l'énergie de structure fine E_{fs} , de l'énergie de rotation E_{rot} et de l'écart d'énergie entre niveaux électroniques ΔE_e , on distingue différents cas de couplage des moments angulaires de la molécule : les cas de couplage de Hund.

b) Les cas de couplage de Hund

a) Cas a de Hund

Il correspond à la situation suivante :

$$\Delta E_e \gg E_{fs} \gg E_{rot}$$

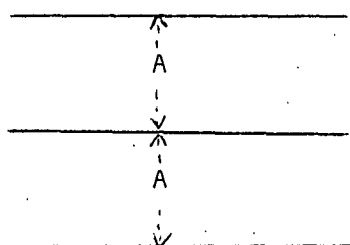
On doit alors diagonaliser H_{SO} avant H_{rot} . Soit Σ la projection de \vec{S} sur l'axe internucléaire. Dans la base des fonctions d'onde électroniques $|\Lambda S \Sigma \rangle$, H_{SO} est diagonal et vaut :

$$H_{SO} = A \Lambda \Sigma$$

Σ est donc un bon nombre quantique et $\Omega = \Lambda + \Sigma$ également. On notera un état électronique $^{2S+1} |\Lambda|_{\Omega}$ ou $|S \Lambda \Sigma \Omega\rangle$ suivant les cas.

Prenons l'exemple d'un multiplet $^3\Pi$ qui est six fois dégénéré; on obtient 3 états, deux fois dégénérés chacun :

$$\begin{array}{l}
 ^3\Pi_2 \quad \Lambda = 1 \quad \Sigma = 1 \\
 \text{ou} \\
 \Lambda = -1 \quad \Sigma = -1 \\
 ^3\Pi_1 \quad \Lambda = +1 \quad \Sigma = 0 \\
 \Lambda = -1 \quad \Sigma = 0 \\
 ^3\Pi_0 \quad \Lambda = 1 \quad \Sigma = -1 \\
 \Lambda = -1 \quad \Sigma = 1
 \end{array}$$



On peut maintenant chercher les états propres de H_{rot} . Si \vec{J} est le moment cinétique total de la molécule en l'absence des spins nucléaires : $\vec{J} = \vec{R} + \vec{L} + \vec{S}$ et la projection de \vec{J} sur l'axe internucléaire est égale à Ω .

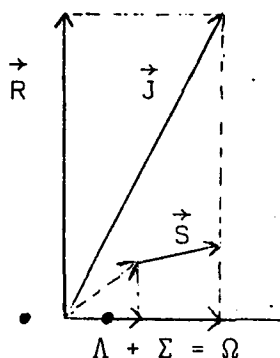
On montre alors qu'à condition de se limiter à un état électronique donné Ω , les fonctions propres de H_{rot} sont égales, à un facteur de normalisation près, aux matrices de rotation $\mathcal{D}_{M_J \Omega}^{J \star}(\alpha, \beta, \gamma)$ où α, β, γ sont les angles d'Euler qui repèrent le référentiel lié à la molécule. Ce référentiel est choisi de telle façon que l'axe Oz coïncide avec l'axe internucléaire. La fonction d'onde de rotation dépend donc de Ω .

Les valeurs propres de H_{rot} sont : $\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (J(J+1) - \Omega^2)$.

En résumé, si le cas de couplage est le cas a de Hund, la fonction d'onde totale de la molécule peut se noter :

$$\begin{array}{ccc}
 |S \Lambda \Sigma \Omega\rangle & |v\rangle & |J \Omega M_J\rangle \\
 \uparrow & \uparrow & \swarrow \\
 \text{fonction} & \text{fonction} & \text{fonction} \\
 \text{d'onde} & \text{d'onde de} & \text{d'onde de} \\
 \text{électronique} & \text{vibration} & \text{rotation}
 \end{array}$$

Le cas a de Hund est souvent présenté dans le modèle vectoriel de la façon suivante :



Λ et Σ se couplent pour donner Ω .
 $\Omega \vec{n}$ et \vec{R} se couplent pour donner \vec{J}
 (\vec{n} est le vecteur unitaire de l'axe internucléaire)

Dans une base de type cas a de Hund, H_{rot} possède des éléments de matrice non diagonaux entre états de Ω différents et de même valeur de J du même multiplet $^{2S+1} |\Lambda|$. Ils sont dus au terme $-\frac{\hbar^2}{\mu r^2} \vec{J} \cdot \vec{S}$.

Lorsque ces éléments de matrice deviennent prépondérants devant l'écart d'énergie entre deux états de Ω différents du multiplet, on passe du cas de Hund a au cas de Hund b, que nous étudions au paragraphe suivant.

Bien sûr, l'hamiltonien moléculaire possède d'autres éléments de matrice non diagonaux dus à H_V , à H_{rot} $\left(-\frac{\hbar^2}{\mu r^2} (\vec{J} \cdot \vec{L} + \vec{L} \cdot \vec{S}) \right)$ ou à H_{fs} . Ces termes couplent des multiplets différents et donc, compte tenu de l'hypothèse de départ $\Delta E_e \gg E_{\text{rot}} \gg E_{\text{fs}}$, ils interviennent à un ordre plus élevé.

$\beta)$ Cas b de Hund

Il correspond à la situation suivante :

$$\Delta E_e \gg E_{\text{rot}} \gg E_{\text{fs}}$$

On diagonalisera donc H_{rot} avant H_{fs} .

On pose $\vec{N} = \vec{R} + \vec{L}$ et N est un bon nombre quantique.

Pour trouver les états propres et les valeurs propres de H_{rot} , il suffit de se reporter au cas de Hund a et de remplacer J et Ω par N et Λ . Les états propres sont donc du type :

$$|S \Lambda M_S \rangle |v \rangle |N \Lambda M_N \rangle$$

\uparrow f.o. électronique \uparrow vibration \uparrow rotation

M_S et M_N sont les composantes de \vec{S} et \vec{N} sur l'axe OZ du laboratoire.

$$\text{L'énergie des niveaux } N \text{ est } \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (N(N+1) - \Lambda^2)$$

Chaque niveau N possède, outre la dégénérescence $(2M_N + 1)$, une dégénérescence $2S+1$ due au spin. Cette dégénérescence est levée par H_{fs} . Soit $\vec{J} = \vec{N} + \vec{S}$; \vec{J} commute avec H_{fs} , donc les états propres de \vec{J} sont les fonctions propres de \vec{J}^2 , J_z . On peut les noter :

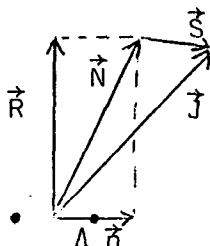
$$|v \rangle |S \Lambda N \Lambda J M_J \rangle;$$

ce sont des combinaisons linéaires des fonctions $|S \Lambda M_S \rangle |v \rangle |N \Lambda M_N \rangle$. Donc les fonctions propres correspondant au cas b ne sont plus des fonctions d'onde factorisées de type Born-Oppenheimer.

Dans une base de type cas de Hund b, H_{fs} a des éléments de matrice non diagonaux entre les états N et $N \pm 1$. C'est lorsque ces éléments de matrice deviennent prépondérants par rapport à la différence d'énergie des niveaux N voisins que l'on passe du cas de Hund b au cas de Hund a.

Evidemment, H_v , H_{rot} et H_{fs} ont des éléments de matrice non diagonaux entre états électroniques de multiplicités différentes, mais ces termes interviennent à un ordre plus élevé compte tenu de l'hypothèse de départ $\Delta E_e \gg E_{\text{rot}} \gg E_{fs}$.

On présente souvent le cas de Hund b par le modèle vectoriel suivant :



\vec{R} et $\Lambda \vec{n}$ se couplent pour donner \vec{N}
 \vec{N} et \vec{S} se couplent pour donner \vec{J} .

γ) Cas c de Hund

Il correspond à la situation suivante :

$$E_{fs} \approx \Delta E_e \gg E_{rot}$$

Lorsque la structure fine devient de l'ordre de grandeur de l'énergie électronique, on passe donc du cas de Hund a au cas de Hund c. C'est une situation que l'on trouve pour les molécules lourdes pour lesquelles H_{SO} est grand.

Il faut donc diagonaliser simultanément $H_e + H_{SO}$ et non plus se contenter des éléments de matrice de H_{SO} à l'intérieur d'un multiplet du type $^{2S+1} |\Lambda|$. Les règles de sélection de H_{SO} étant $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$, $\Delta S = 0, \pm 1$, $\Delta\Sigma = 0, \pm 1$ et $\Delta\Omega = 0$, H_{SO} mélange des états électroniques de même valeur de Ω . Le traitement de H_{rot} se fait de la même manière que pour le cas a.

Une fonction propre de l'hamiltonien moléculaire en couplage de cas c s'écrira :

$$(\alpha | S' \Lambda' \Sigma' \Omega \rangle + \beta | S \Lambda \Sigma \Omega \rangle + \dots) |v\rangle |J \Omega M_J\rangle$$

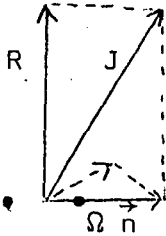
avec $|\alpha|^2 + |\beta|^2 + \dots = 1$.

Les valeurs propres de H_{rot} sont les mêmes que pour le cas a :

$$\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (J(J+1) - \Omega^2)$$

Le cas c est donc très voisin du cas a du point de vue des fonctions d'onde et des niveaux d'énergie.

En terme de couplage des moments angulaires, le cas c de Hund est illustré par le modèle ci-contre :

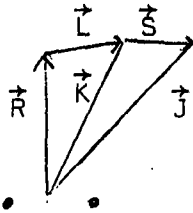


ni Λ ni \vec{S} ne sont définis, seule la projection Ω de $\vec{L} + \vec{S}$ sur l'axe internucléaire a un sens. $\vec{\Omega}$ et \vec{R} se couplent pour donner \vec{J} .

d) Cas d de Hund

Lorsque $E_{\text{rot}} \gg \Delta E_e \gg E_{\text{fs}}$, on a ce que l'on appelle le cas d de Hund. Λ n'est plus un bon nombre quantique et l'énergie de rotation est égale à $\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} R(R+1)$. C'est ce qui se produit lorsque les éléments de matrice non diagonaux (dans une base du type cas b) de $\frac{-\hbar^2}{\mu r^2} \vec{J} \cdot \vec{L}$ deviennent supérieurs à l'écart d'énergie entre états électroniques différents. On passe alors du cas de Hund b au cas de Hund d.

Le modèle vectoriel du cas de Hund d est le suivant :



\vec{R} et \vec{L} se couplent pour donner \vec{K} .

\vec{K} et \vec{S} se couplent pour donner \vec{J} .

e) Cas e de Hund

Il correspond à la situation suivante :

$$E_{\text{fs}} \gtrsim \Delta E_{\text{rot}} \gg \Delta E_e .$$

On passe du cas c de Hund au cas e de Hund lorsque les éléments de matrice non diagonaux de H_{rot} deviennent supérieurs à l'écart entre états électroniques. H_{rot} mélange des états de valeurs différentes de Ω .

Une fonction d'onde du type cas e de Hund s'écrit :

$$|v\rangle = (\alpha |S \Lambda \Sigma \Omega\rangle |J \Omega M_J\rangle + \beta |S' \Lambda' \Sigma' \Omega'\rangle |J \Omega' M_J\rangle + \dots)$$

Le cas e n'a jamais été réellement rencontré.

c) Conclusion concernant les cas de Hund

A chaque cas de Hund correspond une base de fonctions d'onde sur laquelle l'hamiltonien moléculaire peut être considéré comme diagonal à un degré d'approximation plus ou moins grand suivant les valeurs relatives de ΔE_e , E_{rot} et E_{fs} . Il est clair cependant qu'on peut choisir n'importe quelle base et faire tous les calculs dans cette base, à la condition de tenir compte des éléments de matrice non diagonaux de l'hamiltonien considéré.

Pour la molécule d'iode que nous étudions, le cas de couplage est intermédiaire entre le cas de Hund a et le cas de Hund c. Comme il y a une grande similitude entre la base de type cas a et celle de type cas c, nous utiliserons toujours une base de type cas a, la généralisation à une base de type cas c étant évidente.

Pour résumer ce que nous venons d'exposer, nous allons donner les règles de sélection des principaux termes non diagonaux de l'hamiltonien dans une base de type cas a. Cependant, pour y parvenir, il faut également connaître les symétries des fonctions d'onde moléculaires; nous les résumons brièvement dans le paragraphe suivant.

3. SYMETRIES DES FONCTIONS D'ONDES MOLECULAIRES

Nous ne discuterons pas ces symétries, nous donnerons seulement les résultats essentiels.

a) Symétrie par réflexion par rapport à un plan passant par l'axe Oz

Soit σ_0 l'opérateur représentant une telle symétrie $[H_e, \sigma_0] = 0$. Si la fonction d'onde électronique n'est pas dégénérée, c'est-à-dire s'il s'agit d'un état Σ , elle est soit invariante soit changée de signe dans cette opération. Dans le premier cas, on parlera d'un état Σ^+ , dans le deuxième cas d'un état Σ^- .

Si au contraire la fonction d'onde électronique est dégénérée, c'est-à-dire s'il s'agit d'états Π , Δ , etc..., on ne peut rien dire concernant la symétrie des fonctions d'onde électroniques vis-à-vis de σ_0 .

b) Parité de la fonction d'onde totale de la molécule

L'hamiltonien total moléculaire commute toujours avec l'opérateur parité Π_R (réflexion de toutes les coordonnées des électrons et des noyaux par rapport à l'origine). La fonction d'onde totale d'un état moléculaire non dégénéré est donc soit invariante (parité +), soit changée de signe dans cette opération (parité -).

Les états ${}^1\Sigma$ constituent un exemple d'états moléculaires non dégénérés.

On montre ⁽⁴⁾⁽⁷⁾ alors que la parité des niveaux de rotation des états ${}^1\Sigma^+$ et ${}^1\Sigma^-$ est la suivante :

- Pour un état ${}^1\Sigma^+$, les niveaux de rotation de J pair ont la parité +, ceux de J impair la parité - .
- Pour un état ${}^1\Sigma^-$, les niveaux de rotation de J pair ont la parité -, ceux de J impair la parité + .

Considérons maintenant un état moléculaire dégénéré, par exemple un état ${}^1\Pi$. Chaque niveau de rotation J (en plus de la dégénérescence Zeeman) est deux fois dégénéré, ceci étant dû au fait que Λ peut être égal à +1 ou -1. Cependant, si on tient compte de tous les termes non diagonaux de l'hamiltonien, cette dégénérescence est en principe levée et chaque niveau de rotation est doublé : c'est le Λ -doubling. Alors la parité + ou - de chacun des deux niveaux ainsi obtenus sera bien définie.

Les états $\Omega = 0$, lorsque la dégénérescence éventuelle est levée, sont notés 0^+ et 0^- (par exemple $^3\Pi_0^+$ et $^3\Pi_0^-$). Les états 0^+ sont ceux pour lesquels la parité des niveaux de rotation est égale à celle de J ; pour les états 0^- , elle est opposée à celle de J .

c) Cas des molécules homonucléaires. Symétrie u ou g

Si les deux noyaux sont identiques, le centre de la molécule est un centre de symétrie pour l'hamiltonien électronique H_e . Soit Π_e l'opérateur de réflexion par rapport au centre de symétrie de toutes les coordonnées des électrons.

Π_e commute avec H_e . Il y a deux possibilités :

- Soit Π_e laisse la fonction d'onde électronique invariante.
On parlera d'états g.
- Soit Π_e change le signe de la fonction d'onde électronique.
On parlera d'états u.

Les états moléculaires des molécules homonucléaires se notent donc par exemple $^1\Sigma_g^+$, $^3\Pi_{1u}$, etc... On comprend maintenant la notation $B^3\Pi_{0u}^+$ pour l'état moléculaire de l'iode que nous étudions dans ce mémoire.

4. TERMES NON DIAGONAUX DE L'HAMILTONIEN MOLECULAIRE DANS UNE BASE DE TYPE CAS A DE HUND. REGLES DE SELECTION

Nous négligeons pour l'instant toute structure hyperfine; l'hamiltonien correspondant sera étudié en détail dans le chapitre II.

Les termes non diagonaux que nous étudions ont déjà tous été cités, notamment à propos de l'étude des différents cas de Hund. Nous ne donnerons ici que leur liste et leurs règles de sélection dans la base de type a que nous utilisons. De cette façon, lorsqu'on rencontrera des états moléculaires très proches en énergie, ou dont les courbes de potentiels se croisent, on pourra consulter ces règles de sélection pour savoir quel terme de l'hamiltonien peut éventuellement les coupler.

La table 1 donne la liste des principaux termes non diagonaux de l'hamiltonien et leurs règles de sélection.

Les opérateurs considérés sont les suivants :

a) Opérateur H_V

C'est un opérateur assez important, puisqu'il est de l'ordre de grandeur de l'énergie de vibration E_V . Cependant ses règles de sélection sont extrêmement strictes, et donc assez souvent, les états électroniques qui peuvent être couplés par H_V sont très éloignés en énergie. Néanmoins, il arrive que deux états électroniques couplés par H_V aient des courbes de potentiel qui se croisent; les perturbations sont alors assez violentes.

b) H_{SO} et H_{SS}

Comme nous l'avons vu, ce sont les opérateurs importants de la structure fine des molécules. Ils couplent des états de même Ω , mais dont les valeurs de Λ , S et Σ sont différentes. Ils sont responsables, lorsque leurs éléments de matrice sont grands, du passage du cas de Hund a au cas de Hund b.

c) H_{SR} et H_{OR}

Ces opérateurs sont étudiés en détail dans l'appendice I-a.

Au point de vue règle de sélection, H_{SR} et H_{OR} sont assez analogues à la partie non diagonale de l'hamiltonien de rotation. Ils sont en général beaucoup plus faibles et on les néglige assez souvent.

d) H_{rot}

L'hamiltonien de rotation s'écrit :

$$H_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (\vec{J} - \vec{L} - \vec{S})^2 = \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} J^2 - \frac{\hbar^2}{\mu r^2} \vec{J} \cdot (\vec{L} + \vec{S}) + \frac{\hbar^2}{\mu r^2} \vec{L} \cdot \vec{S} + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (\vec{L}^2 + \vec{S}^2)$$

Les termes non diagonaux les plus importants sont $\frac{-\hbar^2}{\mu r^2} \vec{J} \cdot \vec{L}$ et $\frac{-\hbar^2}{\mu r^2} \vec{J} \cdot \vec{S}$, car ils sont linéaires en J, et si J est grand, ils peuvent être assez importants. De plus, ils ont comme règle de sélection $\Delta\Omega = 0, \pm 1$. Si on néglige, comme on le fait souvent, H_{SR} et H_{OR} , on voit que dans la table 1, seuls les termes $-\frac{\hbar^2}{\mu r^2} \vec{J} \cdot \vec{L}$ et $-\frac{\hbar^2}{\mu r^2} \vec{J} \cdot \vec{S}$ peuvent coupler des états électroniques ayant des valeurs différentes de Ω .

Le terme $\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \vec{L}^2$ a des règles de sélection très strictes et est assez faible comparé à H_V ; il joue un rôle peu important.

Le terme $\frac{\hbar^2}{\mu r^2} (\vec{L} \cdot \vec{S})$ est assez difficile à distinguer d'un terme de structure fine si ce n'est par des effets isotopiques.

e) Ordre de grandeur des différents termes dans le cas de l'iode

Dans la table 1, nous avons indiqué l'ordre de grandeur des différents termes non diagonaux de l'hamiltonien moléculaire dans le cas de l'iode. Pour une molécule lourde comme l'iode, H_{SO} est grand et les éléments non diagonaux de H_{rot} sont faibles. La situation serait totalement différente dans une molécule comme l'hydrogène. On voit tout de suite que dans le cas de l'iode, le cas du couplage sera le cas a de Hund ou le cas c.

5. LES ETATS MOLECULAIRES DE L'IODE

a) Les états de la configuration 2431

La figure 1 donne l'ensemble des états moléculaires de l'iode tels qu'ils sont prévus par MULLIKEN (9). L'état $B^3\Pi_{0+u}$ appartient à la configuration 2431

TABLE 1 : Termes non diagonaux de l'hamiltonien moléculaire. Règles de sélection pour une base de type cas a de Hund

Termes de l'hamiltonien	Règles de sélection	Influence sur le cas du couplage	Ordre de grandeur dans le cas de I ₂
$H_V = -\frac{\kappa^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right)$	$\Delta J=0, \Delta \Lambda=0, \Delta S=0, \Delta \Sigma=0, \Delta \Omega=0$		$\sim 200 \text{ cm}^{-1}$
H_{SO}	$\Delta J=0; \Delta \Lambda=0, \pm 1; \Delta S=0, \pm 1; \Delta \Sigma=0, \pm 1; \Delta \Omega=0$	transition vers le cas de Hund c	$\sim 5000 \text{ cm}^{-1}$
H_{SS}	$\Delta J=0; \Delta \Lambda=0, \pm 1, \pm 2; \Delta S=0, \pm 1, \pm 2; \Delta \Sigma=0, \pm 1, \pm 2; \Delta \Omega=0$	transition vers le cas de Hund c	$< 1 \text{ cm}^{-1}$
H_{SR}	$\Delta J=0; \Delta \Lambda=0, \pm 1; \Delta S=0, \pm 1; \Delta \Sigma=0, \pm 1; \Delta \Omega=0, \pm 1$	en principe transition vers le cas de Hund b en général négligeable	$\sim 10^{-4} \text{ J cm}^{-1}$
H_{OR}	$\Delta J=0; \Delta \Lambda=0, \pm 1; \Delta S=0; \Delta \Sigma=0; \Delta \Omega=0, \pm 1$	en principe transition vers le cas d en général négligeable	$\sim 10^{-4} \text{ J cm}^{-1}$
$H_{\text{rot}} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \frac{\kappa^2 L^2}{2\mu r^2} \\ \frac{\kappa^2}{\mu r^2} (\vec{L} \cdot \vec{S}) \\ -\frac{\kappa^2}{\mu r^2} J \cdot S \\ -\frac{\kappa^2}{\mu r^2} \vec{J} \cdot \vec{I} \end{array} \right.$	$\Delta J=0; \Delta \Lambda=0; \Delta S=0; \Delta \Sigma=0; \Delta \Omega=0$	négligeable devant H_{SO}	$\sim 0.03 \text{ cm}^{-1}$
	$\Delta J=0; \Delta \Lambda=0, \pm 1; \Delta S=0; \Delta \Sigma=0, \pm 1; \Delta \Omega=0, \pm 1$	transition vers le cas b	$\sim 0.06 \text{ J cm}^{-1}$
	$\Delta J=0; \Delta \Lambda=0, \pm 1; \Delta S=0; \Delta \Sigma=0; \Delta \Omega=0, \pm 1$	transition vers le cas d	$\sim 0.06 \text{ J cm}^{-1}$

REMARQUE GENERALE : Pour tous les opérateurs étudiés dans ce tableau, le couplage entre états u et g est interdit, de même qu'entre états de type 0^+ et 0^- .

(il s'agit seulement d'une notation de MULLIKEN pour repérer les configurations électroniques).

Les états électroniques de cette configuration sont les suivants :

- l'état singulet $^1\Pi_u$
- le triplet $^3\Pi_u$

La structure fine sépare les différentes composantes du triplet Π ; on obtient :

$$\begin{array}{ll}
 & \Lambda = 1 \quad \Sigma = -1 \\
 ^3\Pi_{0u} & \Lambda = -1 \quad \Sigma = +1 \\
 \\
 & \Lambda = 1 \quad \Sigma = 0 \\
 ^3\Pi_{1u} & \Lambda = -1 \quad \Sigma = 0 \\
 \\
 & \Lambda = 1 \quad \Sigma = 1 \\
 ^3\Pi_{2u} & \Lambda = -1 \quad \Sigma = -1
 \end{array}$$

Ils sont tous 2 fois dégénérés car $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$.

Le $^3\Pi_0$ a l'énergie la plus grande car dans l'iode la constante de structure fine est négative (dans l'atome, le niveau $^3P_{1/2}$ est au-dessus du niveau $^3P_{3/2}$).

Si on s'intéresse uniquement aux états électroniques de cette configuration, seuls les états $^3\Pi_1$ et $^1\Pi_1$ peuvent être mélangés par l'hamiltonien spin-orbite H_{SO} . C'est donc pour eux que la tendance au cas de couplage c de Hund sera la plus forte.

La dégénérescence de l'état $^3\Pi_0$ peut être levée par H_{SO} , alors que celle des états $^3\Pi_1$ et $^3\Pi_2$ ne l'est pas :

Prenons par exemple le $^3\Pi_1$; il est couplé par H_{SO} à d'autres états électroniques $\Omega = 1$, également deux fois dégénérés. Dans ces conditions, si on fait par exemple une théorie des perturbations au second ordre, les deux composantes du $^3\Pi_1$ seront déplacées de la même énergie.

Par contre, pour le ${}^3\Pi_0$, prenons comme base d'états le ${}^3\Pi_{0+u}$ et le ${}^3\Pi_{0-u}$; on voit que ces deux états peuvent être couplés par H_{SO} à des états non dégénérés. Par exemple, le ${}^3\Pi_{0-u}$ peut être couplé à un état ${}^1\Sigma_u^-$ non dégénéré ou ${}^3\Sigma_{(0-u)}^+$ également non dégénéré.

C'est exactement ce qui se passe dans le cas de l'iode. L'état ${}^3\Pi_{0-u}$ est couplé par H_{SO} à un état ${}^1\Sigma_u^-$ et à deux états ${}^3\Sigma_{(0-u)}^+$ qui sont assez proches de lui en énergie (voir figure 1). Il est donc déplacé vers le bas. Par contre, le ${}^3\Pi_{0+u}$ est peu déplacé car les états ${}^1\Sigma_u^+$ ou ${}^3\Sigma_{(0+u)}^-$ avec lesquels il interagit par H_{SO} sont très éloignés en énergie (voir figure 1). MULLIKEN (9) estime que l'état ${}^3\Pi_{0-u}$ est environ 2000 cm^{-1} en dessous de l'état ${}^3\Pi_{0+u}$.

b) Perturbations possibles de l'état $B^3\Pi_{0+u}$

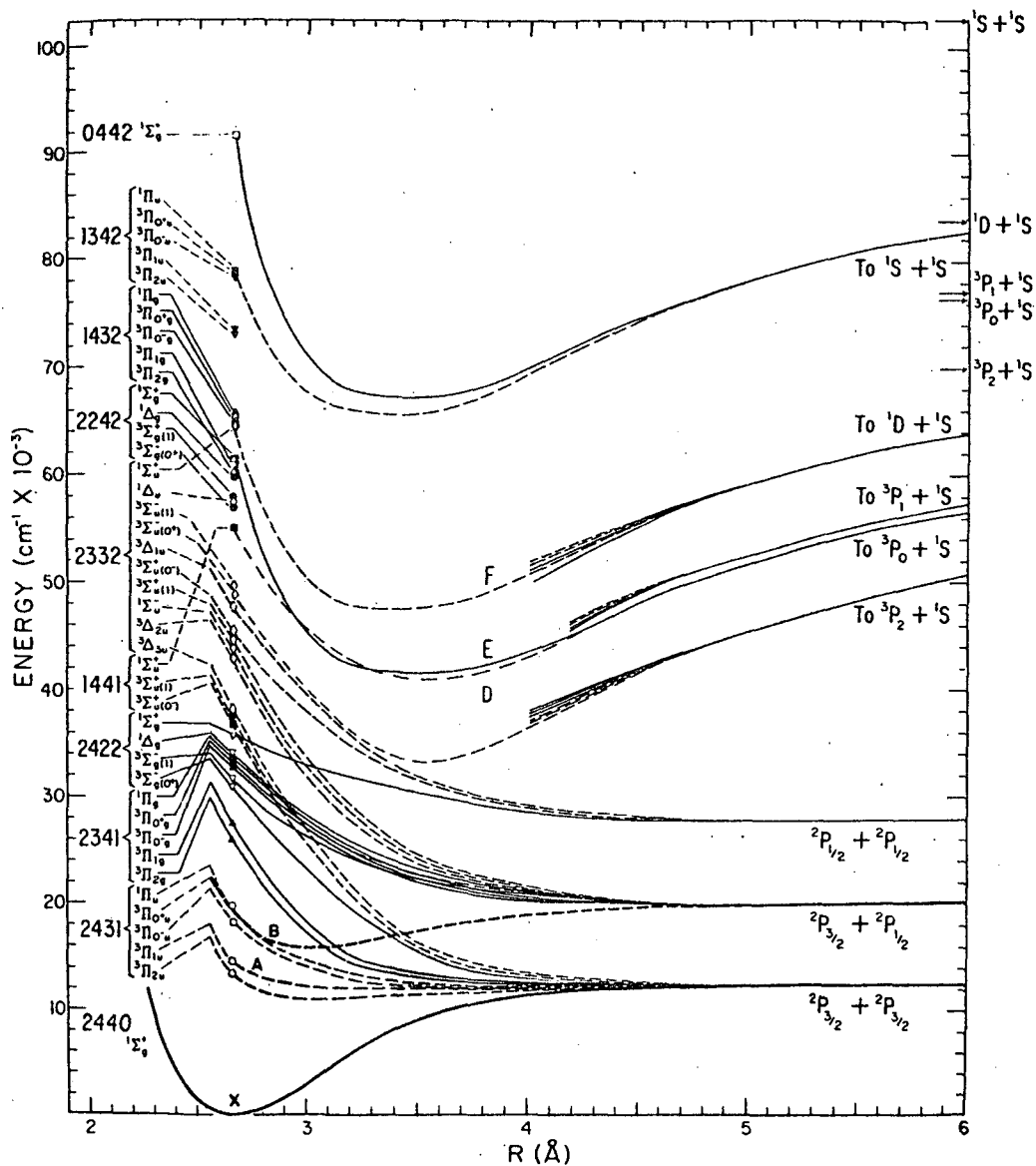
Si on s'intéresse aux perturbations possibles de l'état $B^3\Pi_{0+u}$ par d'autres états électroniques, par l'intermédiaire des termes non diagonaux de la table 1, il faut distinguer deux cas :

i) Au voisinage de la limite de dissociation de l'état B, il y a 9 états électroniques qui peuvent perturber les niveaux de vibration de grandes valeurs de v de l'état B.

Parmi ces 9 états, il n'y a aucun état 0^+u , donc H_{SO} et H_{SS} ne peuvent coupler l'état B à aucun d'eux. Par contre, il y a deux états $1u$, l'état ${}^3\Sigma_{1u}^+$ de la configuration 1441 et l'état ${}^3\Sigma_{1u}^+$ de la configuration 2332. Si on néglige H_{SR} et H_{OR} (appendice I-a), le couplage sera réalisé par le terme $-\frac{\hbar^2}{\mu r^2} \vec{J}(\vec{L} + \vec{S})$.

ii) Enfin, les courbes de potentiel de l'état $B^3\Pi_{0+u}$ et de l'état ${}^1\Pi_{1u}$ se croisent. A priori, si on regarde la table 1, le couplage entre les états ${}^3\Pi_{0+u}$ et ${}^1\Pi_{1u}$ peut sembler interdit, mais il ne faut pas oublier que l'état ${}^1\Pi_{1u}$ est mélangé à l'état ${}^3\Pi_{1u}$ par H_{SO} . Donc a priori les états ${}^3\Pi_{0+u}$ et " ${}^1\Pi_{1u}$ " sont couplés par $-\frac{\hbar^2}{\mu r^2} \vec{J}(\vec{L} + \vec{S})$. Comme l'état " ${}^1\Pi_{1u}$ " est dissociatif, il en résultera une prédissociation de l'état B.

IODINE REVISITED



Estimated potential curves for valence-shell states of iodine (see Secs. II and III). Each curve is drawn to pass through one point at 2.666 Å (R_x of state X) obtained from an estimated vertical energy at that R value (see Table I). The curves for states of even (g) parity are shown by full lines, those for states of odd (u) parity by dashed lines. The asymptote of each of the lower set of curves (those which dissociate to two ground-configuration atoms) is reliably known theoretically, except that in few cases, it is not certain which of two curves of the same case-c type and nearly the same estimated vertical energy is really lower; for example, it is possible that the vertical energies and the dissociation asymptotes of the 2341, ${}^3\Pi_0^+$, and the 2422, ${}^2\Sigma_0^-(0^+)$ curves should be reversed. Except for the X and B states (shown by heavy curves), and to some extent the A state, the detailed forms of the curves are not known, but they have been drawn in accordance with qualitative considerations on bonding or antibonding characteristics of the MO's involved (see Sec. III). The upper set of states are of ion-pair character, and tend to dissociate to various states of I^+ plus $\dots 5p^4, {}^1S$ of I^- whose energies are indicated at the right of the figure, but actually many of them must shortcut to dissociate to yield one excited-configuration and one ground-configuration atom (see Sec. III). For most of these states, only the vertical energy at R_x of state X , and the estimated forms of the curves at large R (based on a $1/R$ ion-pair potential modified by some allowance for polarization) are shown. Complete curves are sketched in for a few cases; for the E and F states (see Sec. VIII) the energies of the minima of their potential curves, and some indications as to their R_x values, are known. The position shown for the D curve is uncertain, but its approximate location is indicated by evidence discussed in Secs. VII and VIII.

FIGURE 1.1

6. CONCLUSION

Dans tout ce mémoire, nous considérerons que, pour l'état $B^3\Pi_0^+$ de la molécule I_2 , la partie non diagonale de l'hamiltonien moléculaire est

$V = - \frac{\kappa^2}{\mu r^2} \vec{J} \cdot (\vec{L} + \vec{S})$. Il faudra évidemment y ajouter l'hamiltonien hyperfin et l'hamiltonien Zeeman lorsqu'un champ magnétique est appliqué.

Nous tiendrons compte éventuellement de H_{SO} en considérant que H_{SO} est déjà diagonalisé et que la base des états électroniques est une base de type cas c. Cependant, nous n'utiliserons une telle base que lorsque nous nous intéresserons de façon précise aux éléments de matrice réduits électroniques, c'est-à-dire assez peu souvent. Pour l'écriture formelle des éléments de matrice, nous garderons une base de type cas a pour ne pas compliquer les notations.

- CHAPITRE II -

STRUCTURE HYPERFINE DES MOLECULES

DIATOMIQUES HOMONUCLEAIRES. APPLICATION A LA MOLECULE I₂

Dans le chapitre précédent, nous avons négligé l'existence de la structure hyperfine. Ce n'est pas parce qu'elle est négligeable; au contraire, dans nos études sur la molécule d'iode, elle joue un rôle essentiel, tant en ce qui concerne le problème des propriétés magnétiques que celui des prédissociations. Nous avons au contraire décidé de lui consacrer un chapitre spécial:

Dans ce chapitre, nous étudions donc de façon générale la structure hyperfine des molécules diatomiques homonucléaires. L'hamiltonien hyperfin a des éléments de matrice non diagonaux dans une base de type Born-Oppenheimer et peut coupler des états électroniques différents. Ceci est pris en compte dans une théorie des perturbations valable jusqu'au second ordre; nous obtenons ainsi l'hamiltonien hyperfin effectif dans un état moléculaire Ω donné. Les résultats sont appliqués à l'état $B^3\Pi_{0+u}$ de l'iode pour lequel des mesures très précises de structure hyperfine avaient été effectuées récemment aux Etats-Unis. De plus, tous les calculs compliqués de ce mémoire sont groupés dans ce chapitre et les résultats seront abondamment utilisés dans la suite. Cependant, ce chapitre n'est pas essentiel à la compréhension de ce mémoire; on peut très bien le laisser de côté en première lecture, à condition d'admettre les résultats des calculs.

I. PROPRIETES GENERALES DE LA STRUCTURE HYPERFINE DES MOLECULES

1. CARACTERE ORTHO OU PARA DES NIVEAUX DE ROTATION

Lorsque les noyaux sont identiques, la fonction d'onde totale de la molécule doit être symétrique ou antisymétrique par échange des noyaux, suivant que ceux-ci sont des bosons ou des fermions.

En l'absence de structure hyperfine, cette fonction d'onde s'écrit ⁽¹⁾ :

$$\phi = \psi_N \psi_e \psi(I_1, I_2)$$

ψ_N et ψ_e sont les fonctions d'onde nucléaires et électroniques.

$\psi(I_1, I_2)$ est la fonction d'onde de spin des noyaux.

\vec{I}_1 est le spin nucléaire du noyau numéro 1, \vec{I}_2 celui du noyau numéro 2 ($I_1 = I_2$).

Soit $\Pi_{\epsilon N}$ l'opérateur d'échange des noyaux :

$$\Pi_{\epsilon N} \phi = \epsilon \phi$$

$\epsilon = +1$ si les noyaux sont des bosons;

$\epsilon = -1$ si les noyaux sont des fermions.

On peut également définir les opérateurs suivants :

Π_{IN} l'opérateur d'échange des coordonnées de spin des noyaux;

Π_{ON} l'opérateur d'échange des coordonnées orbitales des noyaux;

Π_R l'opérateur parité, c'est-à-dire l'opérateur réflexion par rapport à l'origine des coordonnées des électrons et des noyaux;

Π_e l'opérateur réflexion des coordonnées des électrons par rapport au centre de symétrie de la molécule (cf. chapitre I).

On a évidemment $\Pi_{\epsilon N} = \Pi_{ON} \Pi_{IN}$.

De plus $\Pi_{ON} = \Pi_R \Pi_e$, car pour échanger les coordonnées des deux noyaux, on peut faire une réflexion par rapport au centre de symétrie des coordonnées des électrons et des noyaux, puis une réflexion des coordonnées des électrons seulement.

Donc $\Pi_{\epsilon N} = \Pi_R \Pi_e \Pi_{IN}$.

Or, nous avons vu, au chapitre I, qu'un niveau moléculaire donné possédait une parité bien définie ^(*). Donc :

(*) Sauf en cas de dégénérescence. Mais la dégénérescence est en général levée par le Λ -doubling.

$$\Pi_R \psi_N \psi_e = \epsilon_R \psi_N \psi_e$$

$\epsilon_R = +1$ si la parité est positive;
 $\epsilon_R = -1$ si la parité est négative.

De même $\Pi_e \psi_N \psi_e = \epsilon_e \psi_N \psi_e$

$\epsilon_e = +1$ si l'état électronique est g;
 $\epsilon_e = -1$ s'il est u.

De plus, si on appelle \vec{I} le spin nucléaire total de la molécule :
 $\vec{I} = \vec{I}_1 + \vec{I}_2$, la fonction d'onde des spins nucléaires dépend en fait de I ,
on la note $\psi(I_1, I_2, I)$ et on montre facilement ⁽²⁾ que :

$$\Pi_{IN} \psi(I_1, I_2, I) = (-1)^{I_1 + I_2 - I} \psi(I_1, I_2, I)$$

Donc :

$$\Pi_{eN} \phi = \epsilon_R \epsilon_e (-1)^{I_1 + I_2 - I} \phi = \epsilon \phi$$

et

$$(-1)^{I_1 + I_2 - I} = \epsilon_R \epsilon_e \epsilon \quad (0)$$

Pour un niveau moléculaire donné, les valeurs de I ne sont pas quelconques; elles sont soit paires, soit impaires.

Pour illustrer ceci, nous prendrons l'exemple de la molécule d'iode et de l'état $B^3\Pi_0^+u$.

Le noyau de l'atome ^{127}I possède un spin $5/2$. C'est un fermion $\epsilon = -1$.

L'état B est un état u , $\epsilon_e = -1$.

C'est un état D^+ , les niveaux de rotation de J pair sont de parité +, ceux de J impair de parité - (cf. chapitre I).

En conséquence :

- si J est pair, $\psi(I_1, I_2, I)$ doit être symétrique par échange de I_1 et I_2 . L'état est appelé état ortho. D'après la formule (0), I est impair et donc $I = 1, 3, 5$. Il y a alors 21 sous-niveaux hyperfins $((2 \times 1 + 1) + (2 \times 3 + 1) + (2 \times 5 + 1))$;

- si J est impair, $\psi(I_1, I_2, I)$ doit être antisymétrique par échange de I_1 et I_2 . L'état est appelé état para. D'après la formule (0), I est pair et donc $I = 0, 2, 4$. Il y a 15 sous-niveaux hyperfins $((2 \times 0 + 1) + (2 \times 2 + 1) + (2 \times 4 + 1))$.

2. HAMILTONIEN HYPERFIN

L'hamiltonien hyperfin moléculaire est très complexe. Il est dû à l'interaction entre les moments multipolaires électriques et magnétiques d'un noyau avec les champs électriques et magnétiques créés par les électrons et les autres noyaux. A cause de la conservation de la parité, seuls les moments multipolaires électriques pairs et les moments multipolaires magnétiques impairs sont non nuls. De plus, le théorème de Wigner-Eckart a pour conséquence que seuls existent les moments 2^k polaires vérifiant $k \leq 2I_i$ où I_i est le spin du noyau considéré.

Dans l'étude de l'hamiltonien hyperfin d'une molécule diatomique homonucléaire, nous allons distinguer d'une part les termes d'interaction entre les noyaux et les électrons et, d'autre part, les termes d'interaction entre les deux noyaux.

a) Interaction entre les atomes et les noyaux

Cette interaction peut s'écrire :

$$H_{hf} = H_{MD} + H_{EQ} + H_{MO} + H_{EH} + \dots$$

H_{MD} est l'hamiltonien dipolaire magnétique;

H_{EQ} est l'hamiltonien quadrupolaire électrique;

H_{MO} est l'hamiltonien octupolaire magnétique;

H_{EH} est l'hamiltonien hexadécapolaire électrique.

Puisque nous considérons seulement des molécules diatomiques homonucléaires, chaque terme est la somme de deux termes. Par exemple $H_{MD} = H_{MD}(1) + H_{MD}(2)$. $H_{MD}(1)$ étant l'interaction entre les électrons et le noyau numéro 1 et $H_{MD}(2)$ celle entre les électrons et le noyau numéro 2.

a) Interaction dipolaire magnétique

Elle est la somme de trois termes :

$$H_{MD}(1) = H_{LI}(1) + H_{SI}(1) + H_{FI}(1) .$$

- $H_{LI}(1)$ est l'énergie d'interaction entre le moment orbital des électrons et le moment magnétique du noyau 1.

$$H_{LI}(1) = \sum_e - 2 g_{I_1} \mu_B \mu_N \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\vec{I}_1 \cdot \vec{\ell}_e(1)}{r_{1e}^3} .$$

La sommation doit être prise sur tous les électrons. μ_B est le magnéton de Bohr, μ_N le magnéton nucléaire. μ_B est négatif et μ_N positif. g_{I_1} est le facteur de Landé nucléaire ($\vec{\mu}_{I_1} = g_{I_1} \mu_N \vec{I}_1$). Le système d'unité utilisé est le système SI : $\frac{\mu_0}{4\pi} = 10^{-7}$. \vec{I}_1 et $\vec{\ell}_e(1)$ sont sans dimension. $\vec{\ell}_e(1) = \vec{r}_{1e} \wedge \vec{p}_e$. \vec{p}_e est l'impulsion de l'électron e. $\vec{r}_{1e} = \vec{r}_e - \vec{r}_1$, \vec{r}_1 étant la position du noyau 1 et \vec{r}_e celle de l'électron e.

- $H_{SI}(1)$ est l'énergie d'interaction entre le spin du noyau 1 et les spins des électrons.

$$H_{SI}(1) = \sum_e - g_S g_{I_1} \mu_N \mu_B \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3(\vec{S}_e \cdot \vec{r}_{1e})(\vec{I}_1 \cdot \vec{r}_{1e}) - (\vec{I}_1 \cdot \vec{S}_e)(\vec{r}_{1e} \cdot \vec{r}_{1e})}{r_{1e}^5} .$$

\vec{S}_e est le spin de l'électron e et g_S le facteur de Landé de l'électron libre ($g_S \approx 2$).

- $H_{FI}(1)$ est l'énergie d'interaction de contact de Fermi :

$$H_{FI}(1) = \sum_e - g_S g_{I_1} \mu_B \mu_N \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \vec{I}_1 \cdot \vec{S}_e \delta(\vec{r}_{1e}) .$$

β) Interaction quadripolaire électrique

Elle s'écrit :

$$H_{EQ}(1) = \sum_e \sum_q (-1)^q Q_q^2(1) V_{e-q}^2(1)$$

$$Q_q^2(1) = \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \sum_{\substack{\text{protons} \\ \text{noyau 1}}} e_p r_p^2 Y_q^2(\theta_p, \phi_p)$$

r_p , θ_p et ϕ_p sont les coordonnées radiales et angulaires des protons p à l'intérieur du noyau 1. e_p est la charge du proton ($e_p > 0$).

$$V_{eq}^2(1) = \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r_{1e}^3} Y_q^2(\theta_{1e}, \phi_{1e});$$

θ_{1e} et ϕ_{1e} sont les coordonnées angulaires du vecteur \vec{r}_{1e} . e est la charge de l'électron (e est négatif).

γ) Autres termes multipolaires

Nous n'explicitons pas en détail H_{MO} et H_{EH} ; il nous suffira de les écrire sous la forme :

$$H_{MO}(1) = \sum_e \sum_q (-1)^q Q_q^3(\vec{I}_1) V_{-q}^3(\vec{J}_e(1))$$

$$H_{EH}(1) = \sum_e \sum_q (-1)^q Q_q^4(\vec{I}_1) V_{-q}^4(\vec{J}_e(1))$$

$\vec{J}_e(1) = \vec{L}_e(1) + \vec{S}_e$. $V_q^k(\vec{J}_e(1))$ est un opérateur tensoriel de rang k agissant sur les coordonnées orbitales et de spin de l'électron e .

$Q_q^k(\vec{I}_1)$ est un opérateur tensoriel de rang k agissant sur les coordonnées de spin du noyau 1.

b) Interaction entre les deux noyaux

a) Interaction dipolaire magnétique

Le moment magnétique d'un noyau interagit avec le moment angulaire orbital de l'autre noyau. De plus, les deux moments magnétiques des deux

noyaux interagissent entre eux :

$$H_{MD}(1,2) = H_{IR}(1,2) + H_{I_1 I_2}(1,2)$$

$$H_{IR}(1,2) = 2(2g_I - 1) \frac{\mu_0}{4\pi} \mu_N^2 \left(\frac{Z}{M_N} \right) \frac{(\vec{I}_1 + \vec{I}_2) \cdot \vec{R}}{r^3}$$

Z est la charge du noyau et M_N son nombre de masse.

$\frac{Z}{M_N}$ ($\sim \frac{1}{2}$) est sans dimension. $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$. \vec{R} est le moment angulaire des deux noyaux. $\vec{R} = \vec{J} - \vec{L} - \vec{S}$ où \vec{J} est le moment cinétique total de la molécule, \vec{L} le moment orbital total des électrons et \vec{S} le spin électronique total. Donc :

$$H_{IR}(1,2) = 2(2g_I - 1) \frac{\mu_0}{4\pi} \mu_N^2 \frac{Z}{M_N} \frac{\vec{I} (\vec{J} - \vec{L} - \vec{S})}{r^3}$$

(On rappelle que $\vec{I} = \vec{I}_1 + \vec{I}_2$).

$$H_{I_1 I_2}(1,2) = g_{I_1} g_{I_2} (\mu_N)^2 \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{(\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2)(\vec{r} \cdot \vec{r}) - 3(\vec{I}_1 \cdot \vec{r})(\vec{I}_2 \cdot \vec{r})}{r^5}$$

β) Interaction quadrupolaire électrique

Le quadrupole d'un noyau interagit avec le gradient de champ électrique créé par la charge de l'autre noyau :

$$H_{EQ}(1,2) = \sum_q (-1)^q Q_q^2(1) V_{-q}^2(1,2) + (-1)^q Q_q^2(2) V_{-q}^2(2,1)$$

$Q_q^2(1)$ et $Q_q^2(2)$ ont déjà été définis.

$$V_q^2(1,2) = \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \frac{(-Ze)}{4\pi\epsilon_0 r^3} Y_q^2(\theta_{12}, \phi_{12})$$

r , θ_{12} , ϕ_{12} sont les coordonnées sphériques du vecteur \vec{r}_{12} . Nous avons évidemment $Y_q^2(\theta_{12}, \phi_{12}) = Y_q^2(\theta_{21}, \phi_{21})$.

En toute rigueur, on devrait également tenir compte de l'interaction entre les deux quadrupoles électriques des deux noyaux, $H_{Q_1 Q_2}(1,2)$. Ce terme est très similaire au terme d'interaction magnétique dipôle-dipôle $H_{I_1 I_2}$, il est proportionnel à $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_q (Q^2(I_2) \otimes Q^2(I_1))_q^4 \cdot V_{-q}^4(\theta_{12}, \theta_{12})$ où $(Q^2(I_1) \otimes Q^2(I_2))_q^4$ est un tenseur d'ordre quatre formé à partir du produit tensoriel contracté des tenseurs $Q^2(I_1)$ et $Q^2(I_2)$. Nous verrons que ce terme est négligeable.

γ) Autres termes multipolaires

Il y a également un terme d'interaction $H_{OM}(1,2)$ entre l'octupole d'un noyau et le moment magnétique de l'autre noyau, ou le dipôle magnétique dû à la rotation de la molécule. De même, il y a un terme d'interaction $H_{EH}(1,2)$ entre l'hexadécapole d'un noyau et la charge de l'autre, etc... Nous montrerons que ces termes sont négligeables.

c) Ordre de grandeur des différents termes de l'hamiltonien hyperfin

Pour estimer l'ordre de grandeur relatif des différents termes de l'hamiltonien hyperfin, nous les avons exprimés en fonction des paramètres suivants : l'énergie de masse de l'électron mc^2 , la constante de structure fine α , le nombre de charge Z , le rapport de la masse du proton à la masse de l'électron m/M , le rayon des noyaux r_N , le rayon de Bohr a_0 , la distance entre un noyau et un électron r_{1e} , la distance entre les noyaux r et J le nombre quantique de rotation.

Le 2^k pôle électrique est pris égal à $e r_N^k$ et le 2^k pôle magnétique à $\mu_N r_N^{k-1}$. Certains facteurs sans dimension de l'ordre de l'unité sont négligés.

Les résultats de cette évaluation d'ordre de grandeur sont donnés dans la table 1-a.

TABLE 1-a

Ordre de grandeur des différents termes de l'hamiltonien hyperfin

Hamiltonien	Energie / mc ²	Energie/h (Hz) estimée pour l'iode atomique et moléculaire	Energie/h (Hz) mesurée dans l'état ² P _{3/2} de l'atome ¹²⁷ I
structure fine $\vec{L} \cdot \vec{S}$	$\alpha^4 Z \langle \frac{a_0^3}{r_{1e}^3} \rangle$	(a)	2.10 ¹⁴
Structure hyperfine :			
1) <u>Dipolaire magnétique</u>			
$\vec{I} \cdot \vec{L}$ ou $\vec{I} \cdot \vec{S}$	$\alpha^4 \frac{m}{M} \langle \frac{a_0^3}{r_{1e}^3} \rangle$	2.10 ⁹	8.10 ⁸ (c)
$\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2$	$\alpha^4 (\frac{m}{M})^2 \langle \frac{a_0^3}{r^3} \rangle$	5.10 ²	
$\vec{I} \cdot \vec{R}$	$\alpha^4 (\frac{m}{M})^2 \langle \frac{a_0^3}{r^3} \rangle J$	5.10 ² J	
2) <u>Quadrupolaire électrique</u>			
Noyau-électron $H_{EQ}(1)+H_{EQ}(2)$	$\alpha^2 \frac{r_N^2}{a_0^2} \langle \frac{a_0^3}{r_{1e}^3} \rangle$	10 ⁹	10 ⁹ (c)
Noyau-noyau :			
Quadrupole-charge $H_{EQ}(1,2)$	$\alpha^2 \frac{r_N^2}{a_0^2} \langle \frac{a_0^3}{r^3} \rangle$	3.10 ⁷	
Quadrupole-quadrupole $H_{Q_1Q_2}(1,2)$	$\alpha^2 \frac{r_N^2}{a_0^4} \langle \frac{a_0^5}{r^5} \rangle$	3.10 ⁻⁴ (négligeable)	
3) <u>Octupolaire magnétique</u>			
noyau-électron $H_{OM}(1)+H_{OM}(2)$	$\alpha^4 \frac{m}{M} \frac{r_N^2}{a_0^2} \langle \frac{a_0^5}{r_{1e}^5} \rangle$	(b)	2.10 ³ (c)
noyau-noyau $H_{OM}(1,2)$	$\alpha^4 (\frac{m}{M})^2 \frac{r_N^2}{a_0^2} \langle \frac{a_0^5}{r^5} \rangle$	2.10 ⁻⁴ J (négligeable)	
4) <u>Hexadécapolaire électrique</u>			
noyau-électron $H_{EH}(1)+H_{EH}(2)$	$\alpha^2 \frac{r_N^4}{a_0^4} \langle \frac{a_0^5}{r_{1e}^5} \rangle$	10 ³	

(a) La structure fine atomique de l'iode est utilisée pour estimer $\langle 1/r_{1e}^3 \rangle$
 (b) La structure octupolaire mesurée est utilisée pour estimer $\langle 1/r_{1e}^5 \rangle$
 (c) Résultat de la référence (11).

Dans la 3ème colonne de cette table, nous donnons, à titre d'exemple, les évaluations numériques que l'on peut faire dans le cas de l'iode ($Z = 53$). Ces évaluations sont valables aussi bien pour l'atome que pour la molécule I_2 , car l'ordre de grandeur est le même dans les deux cas. La structure fine atomique est utilisée pour évaluer $\langle \frac{a_0^3}{r_{1e}^3} \rangle$, de même la structure octupolaire magnétique atomique est utilisée pour évaluer $\langle \frac{a_0^5}{r_{1e}^5} \rangle$. r_N^2 est obtenu à partir d'un article de SCHWARTZ (3)

$$\langle \frac{a_0^3}{r_{1e}^3} \rangle = 13 \quad \langle \frac{a_0^5}{r_{1e}^5} \rangle = 570 \quad \frac{r_N^2}{a_0^2} = 1.8 \cdot 10^{-8}$$

r est connu d'après les résultats moléculaires (5), $r \sim 3 \text{ \AA}$.

La quatrième colonne contient les valeurs des paramètres mesurés dans l'état fondamental $^2P_{3/2}$ de l'atome d'iode. Les mesures sont en bon accord avec les estimations. De toute façon, étant donné les hypothèses simplificatrices que nous avons faites pour nos estimations, les résultats peuvent très bien être faux d'un facteur de quelques unités.

De plus, il faut remarquer que les règles de sélection et les éléments de matrice réduits des opérateurs électroniques ne sont évidemment pas pris en compte dans les estimations d'ordre de grandeur. Par exemple, le terme dipolaire magnétique $\vec{I} \cdot \vec{L}$ que nous trouvons être de l'ordre de $2 \cdot 10^9$ Hz sera égal à zéro dans un état moléculaire $\Omega = 0$ (cf. la suite).

Enfin, l'examen des résultats donnés par la table 1-a montre que les termes les plus importants sont $H_{MD}(i)$ et $H_{EQ}(i)$ où $i = 1$ ou 2 . Ceci est particulièrement net pour la molécule I_2 , mais on peut considérer que ceci a un caractère assez général. On devine donc déjà que, puisque $H_{MD}(i)$ et $H_{EQ}(i)$ ont des éléments de matrice non diagonaux, l'influence de $H_{MD}(i)$, par exemple au second ordre, sera aussi importante que celle de $H_{MD}(1,2)$ au 1er ordre. Ceci explique pourquoi nous serons amenés à faire une théorie des perturbations au second ordre.

d) Remarque concernant les termes traduisant les effets de blindage

Nous avons négligé, dans l'hamiltonien hyperfin, tous les effets de blindage magnétique : par exemple, l'interaction entre les spins nucléaires \vec{I}_1 et \vec{I}_2 est blindée par la rotation des couches électroniques de tous les électrons, de même l'interaction entre le spin nucléaire \vec{I}_1 et le spin \vec{S}_e de l'électron e est blindée par la rotation des couches électroniques de tous les autres électrons. Les termes correspondant à cet effet de blindage ont pour origine les termes en \vec{A}^2 de l'hamiltonien, \vec{A} étant le potentiel vecteur. Par exemple le blindage de l'interaction entre \vec{I}_1 et \vec{I}_2 s'écrit :

$$H_{I_1 I_2}^D = \frac{e^2}{m} \sum_e \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 g_I^2 \mu_N^2 \frac{(\vec{I}_1 \times \vec{r}_{1e}) (\vec{I}_2 \times \vec{r}_{2e})}{r_{1e}^3 r_{2e}^3}$$

Ces termes de blindage viennent diminuer de façon négligeable les termes d'interaction eux-mêmes. Ils sont étudiés dans l'appendice II-a. Nous les négligeons ici.

3. ELEMENTS DE MATRICE DE L'HAMILTONIEN HYPERFIN

Dans tous les calculs que nous présentons ici, nous utilisons une base de vecteurs propres du type $|S, \Lambda, \Sigma, \Omega; v; J; (I_1, I_2) I; F M_F\rangle$ où $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$. Cela signifie que nous utilisons une base du type cas a de Hund. Les résultats sont très facilement généralisables à une base de type cas c. v est le nombre quantique de vibration, mais il pourra aussi représenter un indice continu dans le cas d'un état dissociatif.

a) Propriétés de symétrie de l'hamiltonien hyperfin

L'hamiltonien hyperfin peut s'écrire sous la forme :

$$H_{hf} = H_{hf}(1) + H_{hf}(2) + H_{hf}(1,2)$$

$H_{hf}(1)$ traduit l'interaction entre les électrons et le noyau 1, $H_{hf}(2)$ l'interaction entre les électrons et le noyau 2, $H_{hf}(1,2)$ l'interaction directe entre les deux noyaux.

Colloque CNRS

États atomiques et moléculaires couplés à un continuum.

Atomes et molécules hautement excités.

(AUSOIS 1977)

Ce Colloque rentre dans le cadre général des Colloques Internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique. Son financement a donc été assuré essentiellement par cet organisme.

Les organisateurs tiennent également à remercier les Institutions et les Sociétés suivantes pour l'aide complémentaire qu'elles ont bien voulu leur apporter, et l'intérêt qu'elles ont ainsi manifesté pour ce Colloque :

*Services de Physique Atomique et de Génie Isotopique du
COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE - Centre de Saclay*

*Laboratoires de Recherche de la
COMPAGNIE GÉNÉRALE D'ÉLECTRICITÉ - Marcoussis*

SPECTRA-PHYSICS France - Palaiseau

COHÉRENT RADIATION - Gentilly

*SOCIÉTÉ INSTRUMENTS S. A.
Division JOBIN-YVON - Longjumeau*

SOCIÉTÉ SOPRA - La Garenne-Colombe

Les propriétés des trois termes $H_{hf}(1)$, $H_{hf}(2)$ et $H_{hf}(1,2)$ sont différentes : $H_{hf}(1)$ et $H_{hf}(2)$ peuvent coupler des états moléculaires différents. Par contre, $H_{hf}(1,2)$, qui ne fait intervenir que les coordonnées des noyaux ou les dérivées par rapport aux coordonnées des noyaux, est essentiellement diagonal vis-à-vis des fonctions d'onde électroniques. Comme nous le verrons, $H_{hf}(1,2)$ peut avoir des éléments de matrice non diagonaux; c'est le cas en particulier de $H_{MD}(1,2)$, mais ces éléments de matrice non diagonaux ne joueront pas un rôle très grand.

De plus, $H_{hf}(1)$, $H_{hf}(2)$ et $H_{hf}(1,2)$ n'ont pas les mêmes propriétés vis-à-vis des opérateurs $\Pi_{\epsilon N}$, Π_R , Π_{IN} et Π_e définis au début de ce chapitre. En effet :

$$\begin{aligned}\Pi_{\epsilon N} H_{hf}(1) \Pi_{\epsilon N}^+ &= H_{hf}(2) \\ \Pi_{\epsilon N} H_{hf}(1,2) \Pi_{\epsilon N}^+ &= H_{hf}(1,2) \quad ,\end{aligned}$$

car pour échanger les noyaux, on remplace \vec{r}_1 par \vec{r}_2 et \vec{I}_1 par \vec{I}_2 .

Evidemment, $H_{hf}(1)$ et $H_{hf}(1,2)$ sont des opérateurs pairs, donc :

$$\begin{aligned}\Pi_R H_{hf}(1) \Pi_R^+ &= H_{hf}(1) \\ \text{et } \Pi_R H_{hf}(1,2) \Pi_R^+ &= H_{hf}(1,2).\end{aligned}$$

On a vu que si l'origine est placée au centre de symétrie,

$$\Pi_R = \Pi_e \Pi_{ON}$$

$$\text{Or } \Pi_{\epsilon N} = \Pi_{ON} \Pi_{IN} \quad , \text{ d'où}$$

$$\begin{aligned}\Pi_R H_{hf}(2) \Pi_R^+ &= H_{hf}(2) = \Pi_R \Pi_{\epsilon N} H_{hf}(1) \Pi_{\epsilon N}^+ \Pi_R^+ \\ &= \Pi_e \Pi_{ON} \Pi_{ON} \Pi_{IN} H_{hf}(1) \Pi_{IN}^+ \Pi_{ON}^+ \Pi_{ON}^+ \Pi_e^+ = \Pi_e \Pi_{IN} H_{hf}(1) \Pi_{IN}^+ \Pi_e^+\end{aligned}$$

Donc :

$$\boxed{\Pi_e \Pi_{IN} H_{hf}(1) \Pi_{IN}^+ \Pi_e^+ = H_{hf}(2)}$$

Mais $\Pi_{IN} H_{hf}(1) \Pi_{IN}^+$ n'est égal ni à $H_{hf}(1)$ ni à $H_{hf}(2)$;
de même $\Pi_e H_{hf}(1) \Pi_e^+$ n'est égal ni à $H_{hf}(1)$ ni à $H_{hf}(2)$.

Par contre

$$\begin{aligned} \Pi_{IN} H_{hf}(1,2) \Pi_{IN}^+ &= H_{hf}(1,2) \\ \Pi_e H_{hf}(1,2) \Pi_e^+ &= H_{hf}(1,2) \end{aligned}$$

Le résultat important est que l'hamiltonien hyperfin n'est pas invariant vis-à-vis de la réflexion des coordonnées des électrons par rapport au centre de symétrie. Ceci peut d'ailleurs se vérifier facilement sur n'importe quel terme de $H_{hf}(1)$ ou $H_{hf}(2)$. Donc l'hamiltonien hyperfin peut coupler des états électroniques u et g.

On peut appliquer les relations de symétrie précédentes au calcul des éléments de matrice; on obtient :

$$\langle u I' | H_{hf}(1) | u I \rangle = (-1)^{I + I'} \langle u I' | H_{hf}(2) | u I \rangle$$

et

(1)

$$\langle g I' | H_{hf}(1) | u I \rangle = (-1)^{I + I' + 1} \langle g I' | H_{hf}(2) | u I \rangle$$

Par contre :

$$\langle u I' | H_{hf}(1,2) | u I \rangle = (-1)^{I + I'} \langle u I' | H_{hf}(1,2) | u I \rangle$$

et

(2)

$$\langle u I' | H_{hf}(1,2) | g I \rangle = 0$$

Les relations (1) et (2) assurent que H_{hf} ne viole pas le principe de Pauli de symétrie ou d'antisymétrie de la fonction d'onde électronique totale de la molécule par échange des deux noyaux identiques. Par exemple, les deux niveaux rotationnels ortho et para de deux états u ne peuvent être couplés par H_{hf} . Mais les niveaux rotationnels ortho d'un état g peuvent être couplés avec les niveaux para d'un état u. Donc, comme l'avait déjà suggéré HERZBERG (1), les caractéristiques ortho et para ne sont plus strictement valables en présence de structure hyperfine. Cependant, le nombre de sous-niveaux hyperfins d'un niveau rotationnel donné qui dépend du caractère initialement ortho ou para reste constant, du moins tant que le mélange n'est pas trop fort.

Essayons d'évaluer l'ordre de grandeur du mélange u - g ou ortho - para. Soit par exemple un niveau de rotation de J pair d'un état électronique $^3\Pi_0^+$ de la molécule I_2 : c'est un état ortho. La fonction d'onde est en fait du type :

$$|0^+_{\text{u}} \nu J \rangle = |\text{ortho} \rangle + \alpha |\Omega g \nu J \rangle + |\text{para} \rangle + \dots$$

α est typiquement de l'ordre de $\frac{H_{\text{hf}}(1)}{\Delta E}$ où ΔE est la distance des niveaux électroniques 0^+_{u} et Ωg . Si on prend le cas de l'iode (voir table 1), $H_{\text{hf}}(1)$ est de l'ordre de $10^9 \text{ Hz} \approx \frac{1}{30} \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta E \approx 10.000 \text{ cm}^{-1}$, donc normalement on doit s'attendre à $\alpha \approx 10^{-5}$ à 10^{-6} et, par suite, on devrait pouvoir le négliger totalement. Cependant, il ne semble pas impossible de trouver dans la nature, par suite d'effets de résonances, des cas pathologiques où α soit beaucoup plus grand. On pourrait alors observer dans une molécule diatomique homonucléaire un spectre de rotation vibration analogue à celui d'une molécule hétéronucléaire. Pour autant que nous sachions, de tels effets n'ont pas encore été observés.

b) Eléments de matrice de H_{hf}

Nous voulons maintenant donner les éléments de matrice de H_{hf} entre deux états électroniques, qui peuvent être différents ou identiques, dans le but d'obtenir l'hamiltonien hyperfin effectif valable jusqu'au second ordre de perturbation. Des éléments de matrice de ce type ont déjà été calculés par FREED ⁽⁴⁾ dans le cas des molécules hétéronucléaires lorsqu'un seul des noyaux possède un spin nucléaire. Les résultats de FREED sont évidemment valables si nous utilisons les vecteurs de base $|S, \Lambda, \Sigma, \Omega, \nu, (J I_1) F_1, M_{F_1}, I_2, M_{I_2} \rangle$ pour $H_{\text{hf}}(1)$; ($\vec{F}_1 = \vec{J} + \vec{I}$). Pour obtenir les éléments de matrice de $H_{\text{hf}}(1)$ dans la bonne base $|S, \Lambda, \Sigma, \Omega, \nu, J, (I_1 I_2) I, F, M_F \rangle$, nous devons utiliser les méthodes habituelles de l'algèbre angulaire. Les résultats sont donnés ici. Ils ont été calculés pour une molécule homonucléaire neutre dans laquelle $\Lambda, S, \Sigma, \Omega, J, I$ et F sont entiers. Nous ne faisons pas figurer M_F dans les vecteurs de base car pour H_{hf} , $\Delta M_F = 0$ et les éléments de matrice sont indépendants de M_F .

$\alpha)$ Eléments de matrice de $H_{MD}(1)$

$H_{MD}(1)$ est la contribution de trois termes :

$$\begin{aligned} & \langle S', \Lambda-M, \Sigma+\mu, \Omega', \nu' J' (I_1 I_2) I' F | H_{SI}(1) | S \Lambda \Sigma \Omega \nu J (I_1 I_2) I F \rangle \\ &= (-1)^{-\Lambda+1+S'} 30^{1/2} \begin{pmatrix} S' & 1 & S \\ \Sigma+\mu & -\mu & -\Sigma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ \mu & -\Delta\Omega & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & \Delta\Omega & \Omega \end{pmatrix} D_{\Lambda-M \Lambda}^{S' S}(1) \\ & (-1)^{I+I'+J+J'+F+I_1+I_2+1} \left\{ (2J+1)(2J'+1)(2I+1)(2I'+1)(2I_1+1)I_1(I_1+1) \right\}^{1/2} \\ & \quad \left\{ \begin{matrix} I_2 & I' & I_1 \\ 1 & I_1 & I \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} F & I' & J' \\ 1 & J & I \end{matrix} \right\} \end{aligned}$$

Nous avons posé $\Delta\Omega = \Omega' - \Omega$ (ici $\Delta\Omega = \mu - M$).

$$\begin{aligned} & \langle S', \Lambda-M, \Sigma+\mu, \Omega', \nu' J' (I_1 I_2) I' F | H_{LI}(1) | S \Lambda \Sigma \Omega \nu J (I_1 I_2) I F \rangle \\ &= \delta_{\mu 0} \delta_{SS'} (-1)^{\Omega'} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & \Delta\Omega & \Omega \end{pmatrix} G_{\Lambda-M, \Lambda}(1) \left\{ (2J'+1)(2J+1)(2I'+1)(2I+1)(2I_1+1)I_1(I_1+1) \right\}^{1/2} \\ & (-1)^{I+I'+J+J'+F+I_1+I_2+1} \left\{ \begin{matrix} I_2 & I' & I_1 \\ 1 & I_1 & I \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} F & I' & J' \\ 1 & J & I \end{matrix} \right\} \end{aligned}$$

$\delta_{\mu 0} = 1$ si $\mu = 0$, $\delta_{\mu 0} = 0$ si $\mu \neq 0$. Il en est de même pour $\delta_{SS'}$.

$$\begin{aligned} & \langle S' \Lambda', \Sigma+\mu, \Omega', \nu' J' (I_1 I_2) I' F | H_{FI}(1) | S \Lambda \Sigma \Omega \nu J (I_1 I_2) I F \rangle \\ &= (-1)^{-\Lambda+1+S'-\mu} \begin{pmatrix} S' & 1 & S \\ \Sigma+\mu & -\mu & -\Sigma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & \Delta\Omega & \Omega \end{pmatrix} K_{\Lambda' \Lambda}^{S' S}(1) \left\{ (2J+1)(2J'+1)(2I+1)(2I'+1) \right. \\ & \left. (2I_1+1)I_1(I_1+1) \right\}^{1/2} (-1)^{I+I'+J+J'+F+I_1+I_2+1} \left\{ \begin{matrix} I_2 & I' & I_1 \\ 1 & I_1 & I \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} F & I' & J' \\ 1 & J & I \end{matrix} \right\} \end{aligned}$$

Les trois éléments de matrice réduits électroniques correspondant aux trois termes sont :

$$D_{\Lambda-M, \Lambda}^{S'S(1)} = -g_S g_{I_1} \mu_B \mu_N \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \langle S' \Lambda - M v' | | \Sigma T^1(\vec{S}_e) \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \frac{Y_{-M}^2(\theta_{1e}, \phi_{1e})}{r_{1e}^3} | | S \Lambda v \rangle$$

$$G_{\Lambda-M, \Lambda}^{S'S(1)} = -2g_{I_1} \mu_B \mu_N \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \langle \Lambda - M v' | | \Sigma \frac{T_{-M}^1(\vec{L}_{1e})}{r_{1e}^3} | | \Lambda v \rangle$$

$$K_{\Lambda, \Lambda}^{S'S(1)} = -\frac{8\pi}{3} g_S g_{I_1} \mu_B \mu_N \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \delta_{\Lambda\Lambda'} \langle S' \Lambda v' | | \Sigma T^1(\vec{S}_e) \delta(\vec{r}_{1e}) | | S \Lambda v \rangle$$

(μ_B est négatif).

Il est intéressant de remarquer que nous pouvons condenser ces trois termes en un seul car beaucoup d'expressions sont en facteur. Donc :

$$\begin{aligned} & \langle S', \Lambda - M, \Sigma + \mu, \Omega', v', J' (I_1 I_2) I' F | H_{MD}(1) | S \Lambda \Sigma \Omega v J (I_1 I_2) I F \rangle \\ &= f_1(1, \Omega', \Omega) (-1)^{I+I'+J+J'+F+I_1+I_2+1} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & \Delta\Omega & \Omega \end{pmatrix} \left((2J'+1)(2J+1)(2I+1)(2I'+1) \right)^{1/2} \\ & \quad \left\{ \begin{matrix} I_2 & I' & I_1 \\ 1 & I_1 & I \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} F & I' & J' \\ 1 & J & I \end{matrix} \right\} \end{aligned} \quad (3)$$

où :

$$f_1(1, \Omega', \Omega) = \left[(-1)^{-\Lambda+1+S'} (30)^{1/2} \begin{pmatrix} S' & 1 & S \\ \Sigma+\mu & -\mu & -\Sigma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ \mu & M-\mu & -M \end{pmatrix} D_{\Lambda-M, \Lambda}^{S'S(1)} + \right.$$

$$\left. \delta_{\mu 0} \delta_{SS'} (-1)^{\Omega'} G_{\Lambda-M, \Lambda}^{S'S(1)} + (-1)^{-\Lambda+1+S'-\mu} \begin{pmatrix} S' & 1 & S \\ \Sigma+\mu & -\mu & -\Sigma \end{pmatrix} K_{\Lambda-M, \Lambda}^{S'S(1)} \right]$$

$$\left[(2I_1+1) I_1 (I_1+1) \right]^{1/2} \quad (4)$$

$f_1(1, \Omega', \Omega)$ dépend aussi de $S, S', \Lambda, \Lambda', v, v'$, etc... En particulier, si les éléments de matrice réduits électroniques dépendent peu de r , la distance internucléaire, $f_1(1, \Omega', \Omega)$ est proportionnel au facteur de Franck-Condon $\langle v' | v \rangle$. Pour simplifier les notations, cette dépendance de $f_1(1, \Omega', \Omega)$ est, pour l'instant, oubliée, mais il faudra s'en souvenir à la fin du calcul.

Dans l'expression (3), le fait que le moment dipolaire magnétique est un tenseur de rang 1 apparaît clairement dans le symbole $3j \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & \Delta\Omega & \Omega \end{pmatrix}$ et le symbole $6j \begin{pmatrix} F & I' & J' \\ 1 & J & I \end{pmatrix}$. De plus, cette formule montre également, ce qui est bien connu, que le terme dipolaire magnétique $H_{MD}(1)$ est nul au 1er ordre à l'intérieur d'un état $\Omega = 0$ car $\begin{pmatrix} J & 1 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = 0$. La raison physique de ce fait est la suivante :

Le symbole $3j \begin{pmatrix} J & k & J \\ -\Omega & 0 & \Omega \end{pmatrix}$ apparaît chaque fois qu'on doit prendre la valeur moyenne dans un état de rotation de la molécule d'un opérateur tensoriel de rang k défini dans le référentiel lié à la molécule.

De façon plus précise, dans le cas de $H_{MD}(1)$, on doit prendre la moyenne, lorsque la molécule tourne, du champ magnétique créé par le cortège électronique au niveau du noyau 1. On voit bien que si la molécule tourne autour d'un axe perpendiculaire à l'axe des noyaux, ce qui est le cas lorsque $\Omega = 0$, ce champ magnétique est en moyenne nul.

De plus, les éléments de matrice de $H_{MD}(1)$ peuvent être nuls parce que les éléments de matrice réduits électroniques contenus dans $f_1(1, \Omega', \Omega)$ sont nuls; ceci signifie alors que le champ magnétique est nul au niveau du noyau 1. En fait $f_1(1, \Omega', \Omega)$ n'est nul que si $\Lambda = 0$ et $S = 0$, moyennant quoi $\Omega = 0$ et le symbole $3j$ est également nul. Cependant, il ne faut pas confondre les deux situations; par exemple, si on s'intéresse aux 3 termes $H_{SI}(1)$, $H_{LI}(1)$ et $H_{FI}(1)$, on peut voir que pour un état $^1\Pi$ par exemple $H_{SI}(1)$ et $H_{FI}(1)$ ont des éléments de matrice diagonaux nuls à cause des éléments de matrice réduits électroniques ($S = 0$) et non pas à cause du symbole $3j$.

B) Eléments de matrice de $H_{EQ}^{(1)}$

$$\begin{aligned}
 & \langle S, \Lambda-M, \Sigma, \Omega', v', J' (I_1 I_2) I' F | H_{EQ}^{(1)} | S \Lambda \Sigma \Omega v J (I_1 I_2) I F \rangle \\
 &= f_2(1, \Omega', \Omega) (-1)^{2+I_1+I_2+F+I+I'+J+J'} \left((2J'+1)(2J+1)(2I'+1)(2I+1) \right)^{1/2} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & \Delta\Omega & \Omega \end{pmatrix} \\
 & \quad \left\{ \begin{matrix} I_2 & I' & I_1 \\ 1 & I_1 & I \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} F & I' & J' \\ 2 & J & I \end{matrix} \right\} \quad (5) \\
 & \quad (\text{ici } \Delta\Omega = -M)
 \end{aligned}$$

où :

$$f_2(1, \Omega', \Omega) = (-1)^{-\Omega'} \left((2I_1+3)(2I_1+2)(2I_1+1) / 2I_1(2I_1-1) \right)^{1/2} Q_{\Lambda-M, \Lambda}^{(1)} \quad (6)$$

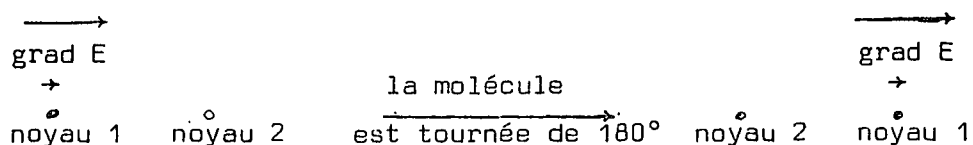
$$Q_{\Lambda-M, \Lambda} = \frac{1}{4} |e| Q q_{\Lambda-M, \Lambda}$$

$$Q = \langle I_1 M_I = I_1 | \sum_{\substack{\text{protons du} \\ \text{noyau 1}}} (3 z_p^2 - r_p^2) | I_1 M_I = I_1 \rangle$$

$$q_{\Lambda-M, \Lambda} = 2 \langle \Lambda - M || \sum_e \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r_{1e}^3} \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_{-M}^2(\theta_{1e}, \phi_{1e}) || \Lambda \rangle$$

Le fait que le moment quadrupolaire soit un opérateur tensoriel de rang 2 apparaît clairement dans la formule (5).

Il faut remarquer que les éléments de matrice diagonaux de $H_{EQ}^{(1)}$ à l'intérieur d'un état $\Omega = 0$ ne sont pas nuls car $\begin{pmatrix} J & 2 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \neq 0$. On peut d'ailleurs vérifier que le gradient du champ électrique au point où se trouve le noyau 1 n'est pas nul en valeur moyenne lorsque la molécule tourne autour d'un axe perpendiculaire à l'axe internucléaire; en effet, le gradient du champ électrique au niveau du noyau ne change pas de sens lorsque la molécule tourne de 180° :



γ) Éléments de matrice de $H^k(1)$

Plus généralement, les éléments de matrice d'une interaction 2^k polaire électrique ou magnétique $H^k(1)$ peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned} & \langle \Omega' \nu' J' (I_1 I_2) I' F | H^k(1) | \Omega \nu J (I_1 I_2) I F \rangle \\ &= f_k(1, \Omega', \Omega) (-1)^{k+I_1+I_2+F+I+I'+J+J'} \left((2J+1)(2J'+1)(2I+1)(2I'+1) \right)^{1/2} \\ & \begin{pmatrix} J' & k & J \\ -\Omega' & \Delta\Omega & \Omega \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} I_2 & I_1 & I \\ k & I' & I_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} F & I' & J' \\ k & J & I \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (7)$$

Il est facile de vérifier que :

$$f_k^*(1, \Omega', \Omega) = f_k(1, \Omega, \Omega')$$

Puisque le symbole $3j \begin{pmatrix} J & k & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ est égal à zéro si k est impair, les éléments de matrice diagonaux de $H^k(1)$ sont nuls à l'intérieur d'un état $\Omega = 0$ si k est impair.

δ) Éléments de matrice de $H_{hf}(1,2)$

$$H_{IR}(1,2) = (4g_I - 2) \mu_N^2 \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{Z}{M_N} \left(\frac{\vec{I} \cdot \vec{J}}{r^3} - \frac{I \cdot (\vec{L} + \vec{S})}{r^3} \right)$$

La première partie de H_{IR} ne peut pas coupler des états électroniques différents

$$\langle \Omega \nu' J' I' F | \frac{\vec{I} \cdot \vec{J}}{r^3} | \Omega \nu J I F \rangle = \delta_{II'} \delta_{JJ'} \langle \Omega \nu' | \frac{1}{r^3} | \Omega \nu \rangle \frac{1}{2} (F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)) \quad (8)$$

La seconde partie de H_{IR} est assez similaire à $H_{LI}(1)$. Cependant, elle ne peut pas coupler des états u et g et elle est diagonale en I :

$$\langle \Omega' v' J' I' F | \frac{\vec{I} \cdot (\vec{L} + \vec{S})}{r^3} | \Omega v J I F \rangle = \delta_{II'} (-1)^{\Omega'} (-1)^{I+F+J+J'} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & \Delta\Omega & \Omega \end{pmatrix}$$

$$\left((2J'+1)(2J+1)(2I+1)I(I+1) \right)^{1/2} \begin{Bmatrix} F & I & J' \\ 1 & J & I \end{Bmatrix} \langle \Omega' v' | \frac{T_{\Delta\Omega}^1(\vec{L}) + T_{\Delta\Omega}^1(\vec{S})}{r^3} | \Omega v \rangle \quad (9)$$

Ce dernier terme est environ 2000 fois plus petit ($\sim \frac{\mu_B}{\mu_N}$) que $H_{LI}(1)$ et on pourra donc la négliger devant $H_{LI}(1)$.

$H_{I_1 I_2}(1,2)$ est diagonal pour les fonctions d'onde électroniques, car il contient seulement les coordonnées des noyaux ($\vec{r} = \vec{r}_{12}$). Les éléments de matrice ont été calculés par BUNKER (5) :

$$\langle \Omega v' J' I' F | H_{I_1 I_2} | \Omega v J I F \rangle = \frac{\mu_O}{4\pi} g_I^2 \mu_N^2 \langle v' | \frac{1}{r^3} | v \rangle$$

$$I_1(I_1+1)(2I_1+1) (-1)^{I'+F+1} \left(30(2J+1)(2J'+1)(2I+1)(2I'+1) \right)^{1/2} \begin{Bmatrix} J' & 2 & J \\ -\Omega & 0 & \Omega \end{Bmatrix}$$

$$\begin{Bmatrix} F & I' & J' \\ 2 & J & I \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} I_1 & I_1 & 1 \\ I_2 & I_2 & 1 \\ I & I' & 2 \end{Bmatrix} \quad (10)$$

De même $H_{EQ}(1,2)$ est aussi diagonal vis-à-vis des fonctions d'onde électroniques parce qu'il contient uniquement les coordonnées des noyaux. Les éléments de matrice de $H_{EQ}(1,2)$ sont facilement calculables en utilisant les éléments de matrice connus des harmoniques sphériques dans la base des fonctions d'onde rotationnelles (voir par exemple la référence (6)) :

$$\langle \Omega v' J' I' F | H_{EQ}(1,2) | \Omega v J I F \rangle = 2 (-1)^{\Omega+2+I_1+I_2+F+I+I'+J+J'}$$

$$\left(\frac{(2I_1+3)(2I_1+2)(2I_1+1)}{2I_1(2I_1-1)} \right)^{1/2} \left((2J+1)(2J'+1)(2I+1)(2I'+1) \right)^{1/2} \begin{Bmatrix} J' & 2 & J \\ -\Omega & 0 & \Omega \end{Bmatrix}$$

$$\begin{Bmatrix} I_2 & I_1 & I \\ 2 & I' & I_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} F & I' & J' \\ 2 & J & I \end{Bmatrix} \frac{-ZeQ}{2} \langle \Omega v' | \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} | \Omega v \rangle \quad (11)$$

Nous ferions des considérations similaires pour $H_{MO}^{(1,2)}$, $H_{Q_1Q_2}$, $H_{EH}^{(1,2)}$, etc...

En conclusion, comme nous l'avons déjà signalé, $H_{hf}^{(1,2)}$ est essentiellement diagonal vis-à-vis des fonctions d'onde électroniques et sa partie non diagonale peut être négligée. Nous ne tiendrons donc pas compte de $H_{hf}^{(1,2)}$ lorsque nous nous intéresserons aux termes du second ordre.

c) Règles de sélection de H_{hf}

Les règles de sélection de H_{hf} se déduisent du calcul des éléments de matrice. On peut les trouver par un examen attentif des formules (3) à (11). Nous avons cependant résumé dans la table 1-b les règles de sélection des termes les plus importants : H_{LI} , H_{SI} , H_{FI} et H_{EQ} .

d) Remarque concernant les éléments de matrice réduits électroniques

Dans le calcul des éléments de matrice de H_{hf} , nous avons pris comme base des états du type $|\Lambda S \Sigma \Omega v J I F \rangle$; un tel état Ω est en principe dégénéré du moins à un certain niveau de diagonalisation de l'hamiltonien moléculaire. En fait, les vrais états propres, lorsque la diagonalisation est poussée plus loin, sont des états du type $\frac{1}{\sqrt{2}} (|\Lambda S \Sigma \Omega v J I F \rangle \pm | -\Lambda S -\Sigma -\Omega v J I F \rangle)$. Ce fait n'apporte pas de complications, mais il ne faut pas l'oublier lorsqu'on veut calculer réellement les éléments de matrice réduits électroniques.

Lorsque nous nous intéresserons au couplage entre états moléculaires différents, nous supposerons toujours que les états moléculaires $\Omega \neq 0$ sont quasi dégénérés; le couplage se fait toujours avec l'état qui a la bonne parité vis-à-vis de la fonction d'onde totale. Au contraire, les états moléculaires $\Omega = 0$ seront considérés comme non dégénérés. A partir de considérations de parité de la fonction d'onde totale, on peut montrer que :

- . pour H_{EQ} les transitions $0^+ \rightarrow 0^-$ sont interdites
- . pour H_{MD} les transitions $0^+ \rightarrow 0^+$ sont interdites.

Cette règle de sélection apparaît également lorsqu'on fait réellement le calcul des éléments de matrice réduits électroniques.

TABLE 1-b

Règles de sélection des principaux termes de H_{hf} . Elles viennent en complément des relations (1); en particulier, il ne faut pas oublier que pour tous les termes examinés dans cette table les transitions $u \leftrightarrow g$ sont permises.

termes de H_{hf}	Nombres quantiques électroniques	Nombre quantique de rotation J $\Delta J =$	Nombre quantique de spin I $\Delta I =$
$H_{LI}(1) + H_{LI}(2)$	$\Delta\Lambda = \Delta\Omega = 0, \pm 1$ $\Delta S = 0; \Delta\Sigma = 0$	$0, \pm 1$	$0, \pm 1$
$H_{SI}(1) + H_{SI}(2)$	$\Delta\Omega = 0, \pm 1$ $\Delta\Lambda = 0, \pm 1, \pm 2$ $\Delta S = 0, \pm 1; \Delta\Sigma = 0, \pm 1$	$0, \pm 1$	$0, \pm 1$
$H_{FI}(1) + H_{FI}(2)$	$\Delta S = 0, \pm 1; \Delta\Sigma = 0, \pm 1$ $\Delta\Lambda = 0$	$0, \pm 1$	$0, \pm 1$
$H_{EQ}(1) + H_{EQ}(2)$	$\Delta\Lambda = \Delta\Omega = 0, \pm 1, \pm 2$ $\Delta S = 0; \Delta\Sigma = 0$	$0, \pm 1, \pm 2$	$0, \pm 1, \pm 2$

II. INFLUENCE DES TERMES HYPERFINS AU SECOND ORDRE

Nous avons déjà noté que l'influence de $H_{EQ}(1)$ et $H_{MD}(1)$ au second ordre pouvait être aussi importante que celle de $H_{hf}(1,2)$. Elle devient particulièrement intéressante à étudier lorsque $\Omega = 0$ et qu'alors $H_{MD}(1)$ est nul au premier ordre.

Nous allons donc étudier H_{hf} au second ordre de la théorie des perturbations. Nous le ferons pour un état Ω quelconque; ce n'est d'ailleurs pas plus difficile que de se limiter à $\Omega = 0$. Nous ne considérerons pas la perturbation par $H_{hf}(1,2)$, mais seulement par $H_{hf}(1) + H_{hf}(2)$ pour les raisons indiquées plus haut. Dans $H_{hf}(1)$ les termes importants sont $H^1(1)$ et $H^2(1)$ (c'est-à-dire $H_{MD}(1)$ et $H_{EQ}(1)$), cependant nous considérerons la perturbation par des termes $H^k(1)$ où k est, a priori, quelconque car ce n'est pas plus compliqué.

1. EXPRESSION FORMELLE DE H_{hf} EFFECTIF EN TENANT COMPTE DES TERMES DU SECOND ORDRE

L'hamiltonien de perturbation peut s'écrire :

$$H_p = V + H_{hf}(1) + H_{hf}(2)$$

$$H_p = V + \sum_k H^k(1) + H^k(2)$$

V est la partie non diagonale de l'hamiltonien moléculaire lorsqu'on ne tient pas compte des spins nucléaires. V contient principalement l'hamiltonien de structure fine H_{fs} et la partie non diagonale de l'hamiltonien de rotation. Le fait de choisir une base de type cas a de Hund signifie que H_{fs} est déjà partiellement diagonalisé. On peut d'ailleurs choisir une base de type cas c dans laquelle les termes spin-orbite H_{SO} et spin-spin H_{SS} peuvent être considérés comme étant diagonalisés. Parmi les termes de structure fine, il reste alors seulement l'hamiltonien spin-rotation et orbite-rotation qui sont très faibles. Pour la suite des calculs, nous écrirons les états de base $|\Omega \nu J I F \rangle$; les résultats seront donc

valables aussi bien pour le cas de Hund a que pour le cas de Hund c, la différence entre les deux se situant uniquement au niveau du calcul des éléments de matrice réduits électroniques.

Si on se limite aux termes du second ordre, les éléments de matrice de l'hamiltonien hyperfin effectif d'une molécule diatomique homonucléaire sont donnés par :

$$\begin{aligned} & \langle \Omega v J I'' F | H_{hf} \text{ effectif} | \Omega v J I F \rangle = \\ & \langle \Omega v J I'' F | H_{hf}(1,2) + \sum_k H^k(1) + H^k(2) | \Omega v J I F \rangle + \\ & \sum_p \frac{|\langle \Omega v J I'' F | V + \sum_k H^k(1) + H^k(2) | p \rangle \langle p | V + \sum_k H^k(1) + H^k(2) | \Omega v J I F \rangle|^2}{E_{\Omega v J} - E_p} \end{aligned}$$

où $|p\rangle$ est un niveau perturbateur d'énergie E_p .

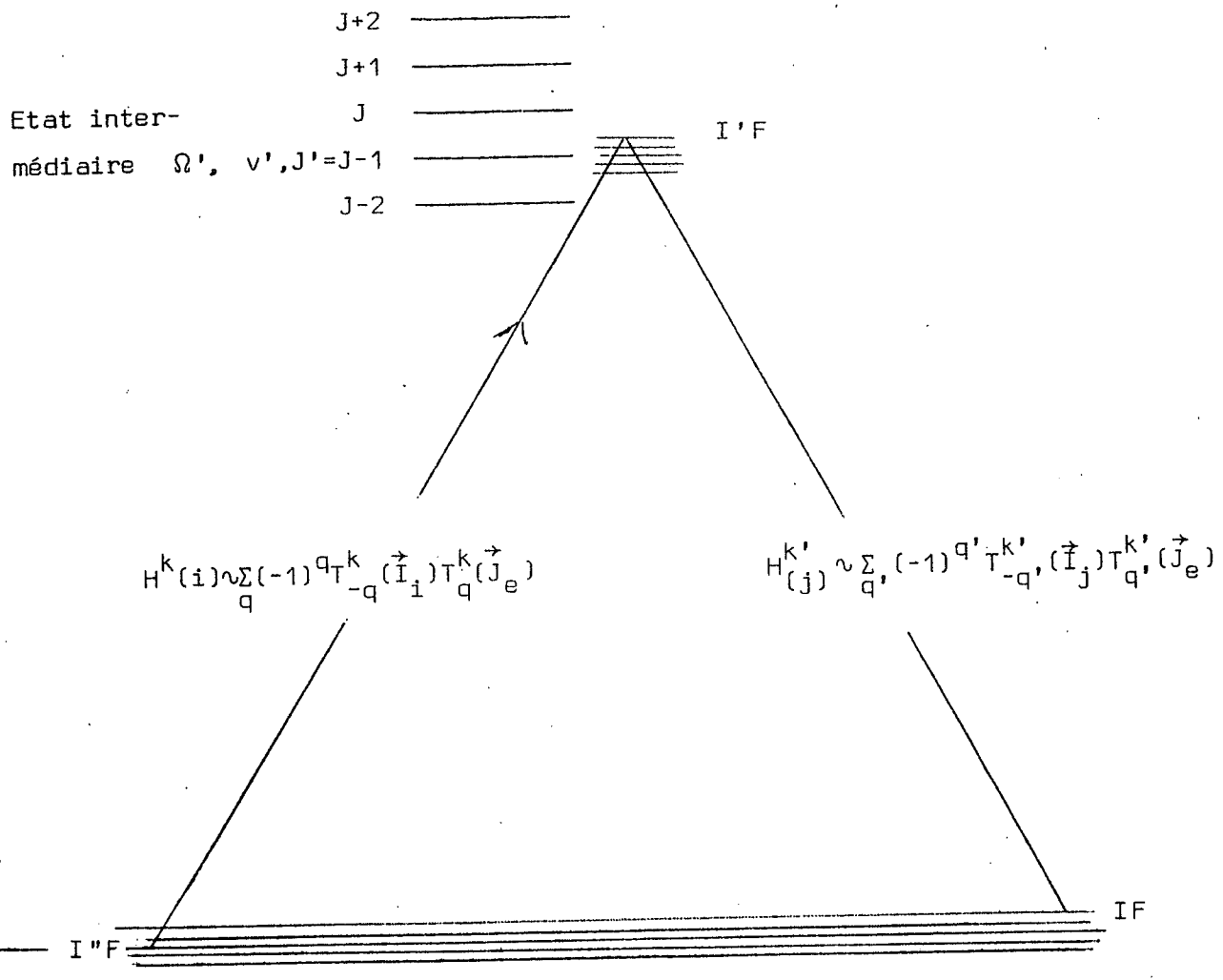
Nous supposerons, dans nos calculs, que $E_{\Omega v J} - E_p \gg \Delta E_{hf}$, ΔE_{hf} étant l'écart d'énergie entre les sous-niveaux hyperfins extrêmes. Dans le cas d'une coïncidence accidentelle entre deux structures hyperfines en interaction, la situation devrait être étudiée différemment.

Les niveaux perturbateurs $|p\rangle$ peuvent être les niveaux rovibrationnels appartenant soit à l'état électronique considéré, soit à d'autres états électroniques. $|p\rangle$ peut s'écrire $|\Omega' v' J' I' F\rangle$, $E_p = E_{\Omega' v' J'}$.

Les termes du second ordre où V intervient deux fois n'ont pas d'intérêt, car ils ont la même valeur pour tous les sous-niveaux hyperfins. Nous ne les considérerons pas.

2. PRINCIPE GENERAL DU CALCUL DES TERMES DU SECOND ORDRE

Le schéma général du calcul des termes du second ordre peut être résumé par le dessin ci-dessous :



On passe de $|\Omega v J I''F\rangle$ à $|\Omega' v' J' I'F\rangle$ par $H^k(i)$
 et on revient à $|\Omega v J I''F\rangle$ par $H^{k'}(j)$.

Il faut sommer sur tous les états intermédiaires $|\Omega' v' J' I'F\rangle$. De plus, il faut prendre toutes les valeurs possibles de i et j , ce qui fait 4 diagrammes équivalents à celui que nous avons dessiné.

Enfin, il faut donner à k et k' les différentes valeurs (0, 1, 2, etc...) correspondant aux termes du second ordre dont on veut tenir compte (on peut considérer que $k = 0$ correspond à V).

D'après la formule (7), $H^k(i)$ est proportionnel au produit scalaire $\sum_q (-1)^q T_{-q}^k(\vec{I}_i) T_q^k(\vec{J}_e)$. $T_q^k(\vec{I}_i)$ est un opérateur tensoriel irréductible agissant sur les variables de spin du noyau i et $T_q^k(\vec{J}_e)$ un opérateur tensoriel irréductible agissant sur les variables orbitales des électrons. Si on suppose que l'écart d'énergie entre les niveaux de rotation voisins est faible devant l'écart d'énergie entre les états électroniques $|\Omega\rangle$ et $|\Omega'\rangle$, on pourra mettre en facteur le dénominateur d'énergie de la formule des perturbations et réaliser facilement les sommations sur les nombres quantiques intermédiaires I' et J' .

Dans ces conditions, on peut considérer que la contribution d'un terme du type $H^k(i) H^{k'}(j)$ (cf. dessin) est proportionnelle à :

$$\sum_{qq'} (-1)^{q+q'} T_{-q}^k(\vec{I}_i) T_{-q'}^{k'}(\vec{I}_j) T_q^k(\vec{J}_e) T_{q'}^{k'}(\vec{J}_e).$$

On peut utiliser les règles habituelles de recombinaison des opérateurs tensoriels irréductibles; on obtient alors des termes du type :

$$\sum_q (-1)^q \left(T_q^k(\vec{I}_i) \otimes T_q^{k'}(\vec{I}_i) \right)_Q^K \left(T_q^j(\vec{J}_e) \otimes T_q^{k'}(\vec{J}_e) \right)_Q^K.$$

On verra donc apparaître dans l'hamiltonien hyperfin effectif tous les ordres tensoriels K compatibles avec la règle du triangle $|k-k'| \leq K \leq k+k'$.

De plus, il faut remarquer que les tenseurs du type $\left(T_q^k(\vec{I}_i) \otimes T_q^{k'}(\vec{I}_i) \right)_Q^K$ sont tous équivalents et proportionnels à $T_Q^K(\vec{I}_i)$ quels que soient k et k' . En fait, les termes du type $H^k(i) H^{k'}(i)$ seront proportionnels aux produits scalaires $\sum_Q (-1)^Q T_{-Q}^K(\vec{I}_i) T_Q^K(\vec{J})$ et ils auront la même dépendance angulaire que les termes du premier ordre pour $k = K$. Physiquement, ceci correspond au fait que même au second ordre, on a toujours une interaction entre le noyau i et les électrons.

Par contre, si on considère les tenseurs du type $(T^k(\vec{I}_i) \otimes T^{k'}(\vec{I}_j))^K$ avec $i \neq j$, on obtiendra un tenseur différent par groupes de valeurs données de k et k' . Les termes du type $H^k(i) H^{k'}(j)$ avec $i \neq j$ feront donc apparaître, dans l'hamiltonien effectif, des dépendances angulaires différentes de celles des termes du premier ordre $H^k(i)$. Physiquement, ceci correspond au fait que les termes du type $H^k(i) H^{k'}(j)$ créent, au second ordre, une interaction entre les deux noyaux par l'intermédiaire du cortège électronique et cette interaction dépend évidemment de k et k' .

On aura donc, au cours du calcul, à distinguer les deux types de termes.

Enfin, il faut remarquer le point suivant : considérons un diagramme du type de celui que nous avons dessiné, c'est-à-dire

$$|\Omega V J I'' F\rangle \xrightarrow{H^k(i)} \sum_{I', J'} |\Omega' V' J' I' F\rangle \xrightarrow{H^{k'}(j)} |\Omega V J I F\rangle .$$

Pour pouvoir mener à bien les calculs, il faut effectuer la sommation sur toutes les valeurs de I' et J' , y compris celles qui violent le principe d'exclusion de Pauli pour les noyaux, par exemple pour l'iode les valeurs paires de I , pour J pair dans l'état 0^+ . Cependant, la contribution totale de tels niveaux intermédiaires qui "violent Pauli" s'annule lorsqu'on effectue la sommation sur les 4 diagrammes : $H^k(1) H^{k'}(1)$, $H^k(1) H^{k'}(2)$, $H^k(2) H^{k'}(1)$, $H^k(2) H^{k'}(2)$. Par contre, pour un seul diagramme, cette contribution n'est pas nulle.

En résumé, le calcul de perturbation au second ordre fera apparaître tous les ordres tensoriels K compatibles avec $|k-k'| \leq K \leq k+k'$. Les termes qui font intervenir deux fois le même noyau ($H^k(i) H^{k'}(i)$) donneront les mêmes dépendances angulaires que les termes du premier ordre $H^k(i)$ avec $k = K$. Par contre, les termes qui font intervenir les deux noyaux ($H^k(1) H^{k'}(2)$) donneront des dépendances angulaires différentes.

Les 3 paragraphes suivants sont consacrés au détail des calculs qui s'effectuent par décomposition des différents opérateurs en opérateurs tensoriels irréductibles. Ces calculs peuvent être survolés en première lecture. Les résultats sont donnés par les formules (18) et (19) et discutés au paragraphe II.6.

3. DEVELOPPEMENT SUR UNE BASE D'OPERATEURS TENSORIELS IRREDUCTIBLES

Nous définissons deux bases d'opérateurs tensoriels irréductibles $\Omega', \Omega'' \begin{smallmatrix} T^k \\ J', J'' \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} q \\ q'' \end{smallmatrix}$ et $I', I'' \begin{smallmatrix} T^k \\ I', I'' \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} q \\ q'' \end{smallmatrix}$. Les premiers agissent sur les coordonnées orbitales des noyaux et des électrons, les seconds sur les coordonnées des spins nucléaires.

$\Omega', \Omega'' \begin{smallmatrix} T^k \\ J', J'' \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} q \\ q'' \end{smallmatrix}$ n'a d'éléments de matrice non nuls qu'entre états $\langle \Omega', J' |$ et $\langle \Omega'', J'' |$, et $I', I'' \begin{smallmatrix} T^k \\ I', I'' \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} q \\ q'' \end{smallmatrix}$ qu'entre états $\langle (I_1 I_2) I' |$ et $\langle (I_1 I_2) I'' |$.

Ils sont normalisés de la façon suivante :

$$\text{Tr}_{J', J''} \Omega', \Omega'' \begin{smallmatrix} T^k \\ J', J'' \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} q \\ q'' \end{smallmatrix} \left(\Omega', \Omega'' \begin{smallmatrix} T^{k_1} \\ J', J'' \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} q_1 \\ q_1 \end{smallmatrix} \right)^\dagger = \delta_{\Omega' \Omega''} \delta_{J' J''} \delta_{J' J''} \delta_{J' J''} \delta_{k k_1} \delta_{q q_1}$$

et :

(12)

$$\text{Tr}_{I', I''} I', I'' \begin{smallmatrix} T^k \\ I', I'' \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} q \\ q'' \end{smallmatrix} \left(I', I'' \begin{smallmatrix} T^{k_1} \\ I', I'' \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} q_1 \\ q_1 \end{smallmatrix} \right)^\dagger = \delta_{I_1 I_2} \delta_{I_1 I_2} \delta_{k k_1} \delta_{q q_1}$$

Les éléments de matrice du produit scalaire $\sum_q (-1)^q \Omega', \Omega'' \begin{smallmatrix} T^k \\ J', J'' \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} q \\ q'' \end{smallmatrix} I', I'' \begin{smallmatrix} T^{-k} \\ I', I'' \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} -q \\ -q'' \end{smallmatrix}$ sont obtenus par la formule (7.1.6) de EDMONDS (6) :

$$\langle \Omega', J', I', F | \sum_q (-1)^q \Omega', \Omega'' \begin{smallmatrix} T^k \\ J', J'' \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} q \\ q'' \end{smallmatrix} I', I'' \begin{smallmatrix} T^{-k} \\ I', I'' \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} -q \\ -q'' \end{smallmatrix} | \Omega'', J'', I'', F \rangle = (-1)^{J+I'+F} \begin{Bmatrix} F & I' & J' \\ k & J & I \end{Bmatrix}$$

$$\langle \Omega', J' | | \Omega', \Omega'' \begin{smallmatrix} T^k \\ J', J'' \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} q \\ q'' \end{smallmatrix} | | \Omega'' \rangle \langle I', I'' | | I', I'' \begin{smallmatrix} T^k \\ I', I'' \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} q \\ q'' \end{smallmatrix} | | I \rangle .$$

A partir des conditions de normalisation (12), on peut montrer que :

$$\langle \Omega', J' | | \Omega', \Omega'' \begin{smallmatrix} T^k \\ J', J'' \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} q \\ q'' \end{smallmatrix} | | \Omega'' \rangle = \sqrt{2k+1} \quad \text{et} \quad \langle I', I'' | | I', I'' \begin{smallmatrix} T^k \\ I', I'' \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} q \\ q'' \end{smallmatrix} | | I \rangle = \sqrt{2k+1} .$$

Soit $P_{\Omega'' J'' I''}$ le projecteur sur le sous-espace $| \Omega'' J'' I'' \rangle$, soit $H^{(i)}$ l'interaction multipolaire de rang k relative au noyau i . On a alors :

$$P_{\Omega', J', I'} H^{(i)} P_{\Omega'' J'' I''} = w_k(i, \Omega', \Omega'', J', J'', I', I'') \sum_q (-1)^q \Omega', \Omega'' \begin{smallmatrix} T^k \\ J', J'' \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} q \\ q'' \end{smallmatrix} I', I'' \begin{smallmatrix} T^{-k} \\ I', I'' \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} -q \\ -q'' \end{smallmatrix}$$

où :

$$w_k(i, \Omega', \Omega, J', J, I', I) = \frac{(-1)^{k+I_1+I_2+I+J'}}{(2k+1)} f_k(i, \Omega', \Omega) \left((2J+1)(2J'+1) \right. \\ \left. (2I+1)(2I'+1) \right)^{1/2} \begin{pmatrix} J' & k & J \\ -\Omega' & \Delta\Omega & \Omega \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} I_2 & I_1 & I \\ k & I' & I_1 \end{Bmatrix} \quad (13)$$

$f_k(i, \Omega', \Omega)$ est défini par la relation (7).

Les conséquences des relations (1) sont les suivantes :

$$w_k(1, \Omega'_u, \Omega_u, J', J, I', I) = (-1)^{I+I'} w_k(2, \Omega'_u, \Omega_u, J', J, I', I) \\ \text{et} \quad (1') \\ w_k(1, \Omega'_u, \Omega'_g, J', J, I', I) = (-1)^{I+I'+1} w_k(2, \Omega'_u, \Omega'_g, J', J, I', I) .$$

Il faut distinguer parmi les termes de perturbation au second ordre deux types de termes, les termes croisés $V H^k(i)$ et les termes croisés $H^k(i) H^k(j)$, i et j représentant soit le noyau 1, soit le noyau 2.

a) Les termes croisés $V H^k(i)$

V a pour règle de sélection $\Delta I = 0$ et $\Delta J = 0$ et ses éléments de matrice ne dépendent pas de I et de F . Donc les termes du second ordre du type $V H^k(i)$ ont exactement la même dépendance en I et F que les éléments de matrice diagonaux de $H^k(i)$.

A priori, les termes du second ordre du type $V H^k(i)$ sont difficiles à distinguer des termes du 1er ordre $H^k(i)$. Cependant parfois, il peut arriver que les éléments de matrice diagonaux de $H^k(i)$ soient nuls. De plus, les termes $V H^k(i)$ dépendent de v et de J ; par exemple si V est la partie non diagonale de l'hamiltonien de rotation, V est linéaire en J . Une étude systématique de la structure hyperfine en fonction de v et J peut parfois permettre de distinguer ces deux types de termes.

b) Les termes croisés $H^k(i) H^{k'}(j)$

Nous devons alors calculer les termes du second ordre du type :

$$\langle \Omega \nu J I'' F | H^k(i) \sum_{\Omega' \nu' J' I'} \frac{P_{\Omega' \nu' J' I'}}{E_{\Omega \nu J} - E_{\Omega' \nu' J'}} H^{k'}(j) | \Omega \nu J I F \rangle .$$

Posons $H^{kk'}(i, j) = H^k(i) \sum_{\Omega' \nu' J' I'} \frac{P_{\Omega' \nu' J' I'}}{E_{\Omega \nu J} - E_{\Omega' \nu' J'}} H^{k'}(j) ;$

alors :

$$P_{\Omega \nu J I''} H^{kk'}(i, j) P_{\Omega \nu J I} = \sum_{\Omega' \nu' J' I'} w_k(i, \Omega, \Omega', J, J', I'', I') w_{k'}(j, \Omega', \Omega, J', J, I', I)$$

$$\sum_{q, q'} (-1)^{q+q'} \frac{\Omega \Omega' T^k \quad \Omega' \Omega T^{k'}}{J J' T^q \quad J' J T^{q'} \quad I'' I T^{-q} \quad I' I T^{-q'}} \frac{T^k \quad T^{k'}}{I'' I T^{-q} \quad I' I T^{-q'}}}{E_{\Omega \nu J} - E_{\Omega' \nu' J'}}$$

Le produit des opérateurs $\frac{\Omega \Omega' T^k \quad \Omega' \Omega T^{k'}}{J J' T^q \quad J' J T^{q'}}$ peut être développé sur une base d'opérateurs tensoriels irréductibles $\frac{\Omega \Omega T^K}{J J T^Q}$. Ce développement s'écrit :

$$\frac{\Omega \Omega' T^k \quad \Omega' \Omega T^{k'}}{J J' T^q \quad J' J T^{q'}} = \sum_{KQ} \text{Tr} \left(\frac{\Omega \Omega' T^k \quad \Omega' \Omega T^{k'}}{J J' T^q \quad J' J T^{q'}} \left(\frac{\Omega \Omega T^K}{J J T^Q} \right)^\dagger \right) \frac{\Omega \Omega T^K}{J J T^Q}$$

$$= \sum_{KQ} (-1)^{2J'+Q} \left((2k+1)(2k'+1)(2K+1) \right)^{1/2} \begin{pmatrix} k' & k & K \\ q' & q & -Q \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} k & k' & K \\ J & J & J' \end{Bmatrix} \frac{\Omega \Omega T^K}{J J T^Q}$$

Ce résultat est une application directe de la formule (6.2.8) de EDMONDS.

De même, le produit des opérateurs $I'' I T^k \quad I' I T^{k'}$ s'écrit :

$$I'' I T^{-q} \quad I' I T^{-q'} = \sum_{KQ} (-1)^{2I'-Q} \left((2k+1)(2k'+1)(2K+1) \right)^{1/2} \begin{pmatrix} k' & k & K \\ -q' & -q & Q \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} k & k' & K \\ I & I'' & I' \end{Bmatrix} I'' I T^{-Q}$$

En effectuant les sommations sur q et q' , on obtient pour $H^{kk'}(i,j)$ l'expression suivante :

$$P_{\Omega V J I''} H^{kk'}(i,j) P_{\Omega V J I} = \sum_{\Omega', V', J', I', K} \frac{(-1)^{k+k'+K}}{E_{\Omega V J} - E_{\Omega', V', J'}} (2k+1)(2k'+1) w_k(i, \Omega, \Omega', J, J', I'', I') w_k(j, \Omega', \Omega, J', J, I', I) \begin{Bmatrix} k & k' & K \\ J & J & J' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k & k' & K \\ I & I'' & I' \end{Bmatrix} \sum_q (-1)^Q \frac{\Omega \Omega' K}{J J' Q} I'' I^{-Q} \quad (14)$$

Par la formule (14), les éléments de matrice de $H^{kk'}(i,j)$ sont exprimés sous la forme très agréable d'une somme de produits scalaires de 2 opérateurs de rang K dont l'un agit dans l'espace des coordonnées et l'autre dans l'espace des spins. Cependant la formule (14) reste compliquée; on peut la simplifier en effectuant les sommations sur I' et sur J' .

4. SOMMATION SUR I'

A ce stade, nous devons distinguer deux types de termes : ceux où le même noyau intervient deux fois $H^{kk'}(1,1)$ et $H^{kk'}(2,2)$ et ceux où les deux noyaux interviennent $H^{kk'}(1,2)$ et $H^{kk'}(2,1)$.

$\alpha)$ Termes du type $H^{kk'}(i,i)$

En utilisant la formule (13), on obtient :

$$P_{\Omega V J I''} H^{kk'}(i,i) P_{\Omega V J I} = \sum_{\Omega', V', J', I', K} \frac{(-1)^{I+I'+J+J'+K}}{E_{\Omega V J} - E_{\Omega', V', J'}} f_k^*(i, \Omega', \Omega) f_{k, (i, \Omega', \Omega)} (2J+1)(2J'+1)(2I'+1) \sqrt{(2I+1)(2I''+1)} \begin{Bmatrix} J' & k & J \\ -\Omega' & \Delta \Omega & \Omega \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J' & k' & J \\ -\Omega' & \Delta \Omega & \Omega \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k & I_1 & I_1 \\ I_2 & I' & I'' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k' & I_1 & I_1 \\ I_2 & I' & I \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} K & k' & k \\ I' & I'' & I \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k & k' & K \\ J & J & J' \end{Bmatrix} \sum_Q (-1)^Q \frac{\Omega \Omega' K}{J J' Q} I'' I^{-Q} \quad (15)$$

L'application de la formule (6.2.12) de EDMONDS a pour conséquence que
($I_1 = I_2$) :

$$\begin{aligned} & \sum_{I'} (2I'+1) (-1)^{I'} \begin{Bmatrix} k & I_1 & I_1 \\ I_1 & I' & I'' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k' & I_1 & I_1 \\ I_1 & I' & I \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k & k' & K \\ I & I'' & I' \end{Bmatrix} \\ & = (-1)^{K+k'+k+I+I''} \begin{Bmatrix} K & I & I'' \\ I_1 & I_1 & I_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} I & K & I_1 \\ k' & I_1 & k \end{Bmatrix} \end{aligned}$$

Donc la formule (15) devient :

$$\begin{aligned} P_{\Omega'VJI''} H^{kk'}(i,i) P_{\Omega VJI} &= \sum_{\Omega',v',J',K} \frac{(-1)^{k+k'+I''+J+J'}}{E_{\Omega VJ} - E_{\Omega'v'J'}} f_k^*(1,\Omega',\Omega) f_{k'}(1,\Omega',\Omega) (2J+1)(2J'+1) \\ & \sqrt{(2I+1)(2I''+1)} \begin{Bmatrix} K & I & I'' \\ I_1 & I_1 & I_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} I_1 & K & I_1 \\ k' & I_1 & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J' & k & J \\ -\Omega' & \Delta\Omega & \Omega \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J' & k' & J \\ -\Omega' & \Delta\Omega & \Omega \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k & k' & K \\ J & J & J' \end{Bmatrix} \\ & \sum_Q (-1)^Q \frac{\Omega\Omega K}{JJ^T Q} I'' I^T - Q \end{aligned} \quad (16)$$

B) Termes du type $H^{kk'}(i,j)$ avec $i \neq j$

Le résultat du calcul de $H^{kk'}(1,2)$ ou $H^{kk'}(2,1)$ est celui de l'expression (15) multiplié par $(-1)^{I+I'}$ ϵ où $\epsilon = 1$ si les deux états électroniques Ω et Ω' ont la même symétrie (u ou g) et $\epsilon = -1$ s'ils ont des symétries opposées ($\Omega'u$ et $\Omega'g$ ou $\Omega'g$ et Ωu).

Utilisons maintenant la formule :

$$\sum_{I'} (-1)^{2I'} (2I'+1) \begin{Bmatrix} k & I_1 & I_1 \\ I_1 & I' & I'' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k' & I_1 & I_1 \\ I_1 & I' & I \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k & k' & K \\ I & I'' & I' \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} I_1 & I & I_1 \\ k & K & k' \\ I_1 & I'' & I_1 \end{Bmatrix}$$

On obtient alors pour $H^{kk'}(i,j)$ l'expression suivante :

$$P_{\Omega v J I''} H^{k k'}(i, j) P_{\Omega v J I} = \sum_{\Omega' v' J' K} \frac{(-1)^{K+J+J'} \epsilon f_k^*(1, \Omega', \Omega) f_{k'}(1, \Omega', \Omega)}{E_{\Omega v J} - E_{\Omega' v' J'}} (2J+1)(2J'+1)$$

$$\sqrt{(2I+1)(2I''+1)} \begin{Bmatrix} I_1 & I & I_1 \\ k & K & k' \\ I_1 & I'' & I_1 \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} J' & k & J \\ -\Omega' & \Delta\Omega & \Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & k' & J \\ -\Omega' & \Delta\Omega & \Omega \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} k & k' & K \\ J & J & J' \end{Bmatrix}$$

$$\sum_Q (-1)^Q \begin{matrix} \Omega & \Omega & K \\ J & J & Q \\ I'' & I & -Q \end{matrix} \begin{matrix} T & K \\ -Q & \end{matrix} \quad (17)$$

5. SOMMATION SUR J'

Nous devons distinguer deux cas :

- a) Les niveaux perturbateurs sont les niveaux rotationnels voisins appartenant au même état électronique

Alors $\Omega = \Omega'$ et $v = v'$.

Le dénominateur d'énergie des formules (16) et (17) dépend fortement de J' , en particulier son signe n'est pas le même suivant les valeurs de J . Il n'y a pas alors de sommation simple sur J' . Tous les ordres tensoriels K tels que $|k-k'| < K < |k+k'|$ apparaissent. En fait, dans ce cas, la décomposition en opérateurs tensoriels irréductibles n'a aucun avantage. Les éléments de matrice réduits électroniques contenus dans $f_k(1, \Omega', \Omega)$ ou $f_{k'}(1, \Omega', \Omega)$ sont les mêmes que ceux qui existent dans les termes diagonaux de H^k et $H^{k'}$. Les énergies des niveaux perturbateurs sont connues. On peut donc faire le calcul exact de la structure hyperfine sans introduire de nouveaux paramètres correspondant à ces termes du second ordre.

Il faut remarquer que si les niveaux perturbateurs sont les niveaux vibrationnels du même état électronique, leur contribution est très petite. En effet, $\langle \Omega v' | \Omega v \rangle = 0$ et généralement les éléments de matrice de H_k dépendent très peu de r , la distance des deux noyaux. Suivant les différents cas, la contribution de tels termes pourra être soit négligée, soit incluse dans les termes du paragraphe b.

b) Les niveaux perturbateurs appartiennent à d'autres états électroniques

Dans ce cas l'énergie du dénominateur est généralement de l'ordre du millier de cm^{-1} . La sommation doit être faite sur les différents niveaux rotationnels d'un état électronique donné Ω' . Les règles de sélection sont telles que si $k \leq k'$, $J-k \leq J' \leq J+k$ et si $k' \leq k$, $J-k' \leq J' \leq J+k'$. Nous appliquerons notre théorie pour de faibles valeurs de k (1 ou 2). Comme l'énergie de rotation est très inférieure à l'énergie électronique, il est raisonnable de supposer que $E_{\Omega', \nu', J'} \approx E_{\Omega', \nu', J}$. Dans les expressions (16) et (17), on peut alors mettre en facteur $\frac{1}{E_{\Omega'VJ} - E_{\Omega', \nu', J}}$ et la sommation sur J' se fait alors facilement.

Utilisons la formule (2.19) du livre de ROTENBERG (7) :

$$\sum_{J'} (-1)^{J'} (2J'+1) \begin{pmatrix} J' & k' & J \\ -\Omega' & \Delta\Omega & \Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & k & J \\ -\Omega' & \Delta\Omega & \Omega \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} k & k' & K \\ J & J & J' \end{Bmatrix}$$

$$= (-1)^{\Omega'} \begin{pmatrix} k & k' & K \\ \Delta\Omega & -\Delta\Omega & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & J & K \\ \Omega & -\Omega & 0 \end{pmatrix} \quad (J, \Omega, \Omega' \text{ sont entiers}).$$

Les formules (16) et (17) deviennent alors :

$$P_{\Omega'VJI''} H^{kk'}(1,1) P_{\Omega'VJI} = \sum_{\Omega', \nu'} \frac{(-1)^{\Omega'+k+k'+J+I''}}{E_{\Omega'VJ} - E_{\Omega', \nu', J}} f_k^*(1, \Omega', \Omega) f_{k'}(1, \Omega', \Omega)$$

$$(2J+1) \sqrt{(2I+1)(2I''+1)} \sum_K \begin{Bmatrix} I_1 & K & I_1 \\ k' & I_1 & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} K & I & I'' \\ I_1 & I_1 & I_1 \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} k & k' & K \\ \Delta\Omega & -\Delta\Omega & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & J & K \\ \Omega & \Omega & 0 \end{pmatrix}$$

$$\sum_Q (-1)^Q \begin{pmatrix} \Omega & K \\ J & T & Q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Omega & K \\ I'' & T & -Q \end{pmatrix} ; \quad (18)$$

et avec $i \neq j$:

$$P_{\Omega v J I''} H^{kk'}(i,j) P_{\Omega v J I} = \sum_{\Omega' v'} \frac{\varepsilon (-1)^{\Omega'+K+J}}{E_{\Omega v J} - E_{\Omega' v' J}} f_k^{\star}(1, \Omega', \Omega) f_{k'}(1, \Omega', \Omega) (2J+1) \sqrt{(2I+1)(2I''+1)}$$

$$\sum_K \begin{Bmatrix} I_1 & I & I_1 \\ k & K & k' \\ I_1 & I'' & I_1 \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} k & k' & K \\ \Delta\Omega & -\Delta\Omega & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & J & K \\ \Omega & -\Omega & 0 \end{pmatrix} \sum_Q (-1)^Q \frac{\Omega\Omega_T^K}{JJ^T Q} I'' I^{T-Q} \quad (19)$$

Nous rappelons que :

$$\langle \Omega J I'' F | \sum_Q (-1)^Q \frac{\Omega\Omega_T^K}{JJ^T Q} I'' I^{T-Q} | \Omega J I F \rangle = (-1)^{J+I''+F} (2K+1) \begin{Bmatrix} F & I'' & J \\ K & J & I \end{Bmatrix}$$

6. DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS

Nous nous limiterons dans la discussion à des valeurs de k et k' égales à 1 ou 2.

a) Examen des différents termes

Il faut tout de suite remarquer que, conformément à ce que nous avons annoncé, il y a une très grande différence entre les termes $H^{kk'}(i,i)$ et $H^{kk'}(i,j)$ avec $i \neq j$.

En effet, les différents ordres tensoriels qui apparaissent dans $H^{kk'}(i,i)$ sont difficiles à distinguer des termes du 1er ordre H^k . En effet, si on compare les expressions (7) et (18), le terme de rang K dans (18) a exactement la même dépendance en I, I'', J, F que le terme du premier ordre H^k pour $k = K$ dans (7). Si $K = 0$, le terme correspondant est indépendant de I et F ($I'' = I$) et n'a pas d'intérêt, tous les sous-niveaux hyperfins étant déplacés de la même quantité.

La raison de ce fait est facile à comprendre : si un seul noyau, par exemple le noyau 1 intervient dans le calcul, nous pourrions utiliser des vecteurs de base du type $|J M_J I_1 M_{I_1} I_2 M_{I_2} \rangle$. Or la conséquence directe du théorème de

Wigner-Eckart est que, dans la base $|I_1 M_{I_1}\rangle$, tous les opérateurs tensoriels $T_Q^K(\vec{I}_1)$ sont équivalents pour une valeur donnée de K et de Q . La transformation dans la base $|J(I_1 I_2) I F M_F\rangle$ est ensuite seulement un calcul algébrique et donc tous les tenseurs $T_Q^K(\vec{I})$ formés à partir de tenseurs $T_Q^k(\vec{I}_1)$ et $T_Q^{k'}(\vec{I}_1)$ sont équivalents pour K et Q définis.

Au contraire, les termes $H^{kk'}(1,2)$ et $H^{kk'}(2,1)$ donnent des tenseurs de rang K qui n'ont pas la même dépendance en I, I'', J, F que le terme du premier ordre H^k pour $k = K$: dans $H^{kk'}(i,j)$ intervient un symbole $9j$ qui est absent dans le terme H^k direct. De plus, le terme correspondant à $K = 0$ a une dépendance en I .

La table 2 résume tous les termes qui apparaissent lorsque $k = 1$ et 2 et $k' = 1$ et 2 . Pour une valeur donnée de k et k' , K est tel que $|k-k'| \leq K \leq k+k'$; c'est la règle du triangle habituelle dans la composition des opérateurs tensoriels irréductibles.

Il faut noter que certains termes dans la formule (19) peuvent être nuls. En effet, le symbole $9j \begin{Bmatrix} I_1 & I'' & I_1 \\ k & K & k \\ I_1 & I & I_1 \end{Bmatrix}$ est égal à zéro si K est impair, I et I'' ayant la même parité. De même, $\begin{Bmatrix} I_1 & I'' & I_1 \\ k & K & k' \\ I_1 & I & I_1 \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} I_1 & I'' & I_1 \\ k' & K & k \\ I_1 & I & I_1 \end{Bmatrix}$ est égal

à zéro si $K+k+k'$ est impair. Par exemple si $k = k' = 1, K = 0, 2$; si $k = 1, k' = 2, K = 1, 3$, etc.

De plus, puisque $\begin{Bmatrix} J & J & K \\ \Omega & -\Omega & 0 \end{Bmatrix}$ est égal à zéro si $\Omega = 0$ et si K est impair, les termes correspondant aux valeurs impaires de K sont absents dans ce cas.

TABLE 2

Cette table donne tous les termes qui apparaissent dans la théorie des perturbations au second ordre

Origine des termes	Rang K des opérateurs tensoriels $T^K_{(I)} T^K_{(J)}$	Dépendance en I, I", J, F	termes non nuls pour $\Omega = 0$	constante correspondante
$VH_{MD} + H_{MD} V$	1	la même que H_{MD}	+	c_E
$VH_{EQ} + H_{EQ} V$	2	la même que H_{EQ}	+	inclus dans "eqQ"
$VH_{MO} + H_{MO} V$	3	la même que H_{MO}	+	$(oD)_E$
$H_{MD}^{(i)} H_{MD}^{(i)}$	0	indépendant	+	pas de constante
	1	la même que H_{MD}		
	2	la même que H_{EQ}	+	inclus dans "eqQ"
$H_{MD}^{(i)} H_{EQ}^{(i)}$ + $H_{EQ}^{(i)} H_{MD}^{(i)}$	1	la même que H_{MD}		
	2	la même que H_{EQ}	+	inclus dans "eqQ"
	3	la même que H_{MO}		
$H_{EQ}^{(i)} H_{EQ}^{(i)}$	0	indépendant	+	pas de constante
	1	la même que H_{MD}		
	2	la même que H_{EQ}	+	inclus dans "eqQ"
	3	la même que H_{MO}		
	4	la même que H_{EH}	+	inclus dans "hH"
$i \neq j$	0	proport. à $\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2$	+	δ
$H_{MD}^{(i)} H_{MD}^{(j)}$	2	proport. au direct spin-spin $H_{I_1 I_2}$	+	d_E
$H_{MD}^{(i)} H_{EQ}^{(j)}$ + $H_{EQ}^{(i)} H_{MD}^{(j)}$	1	différent de tout terme du 1er ordre		
	3	" "		
$H_{EQ}^{(i)} H_{EQ}^{(j)}$	0	" "	+	e
	2	" "	+	f
	4	" "	+	h_E

b) Relation entre les différents termes

En principe, tous les termes de rang K différents mais ayant pour origine les mêmes termes de l'hamiltonien sont reliés par des relations algébriques simples. Cela est clair à partir des formules (18) et (19). A titre d'exemple, nous allons examiner les relations entre les deux termes de rang 0 et 2 ayant pour origine le terme croisé $H_{MD}^{(1)} H_{MD}^{(2)}$ dans un état $\Omega = 0$. Les éléments de matrice correspondants peuvent être écrits en suivant les notations de Bunker :

$$\begin{aligned} < \Omega = 0 \ J \ I'' \ F \ | H^{11}(1,2) + H^{11}(2,1) \ | \Omega = 0 \ J \ I \ F > = \\ \frac{\delta}{2} \delta_{II''} [I(I+1) - 2I_1(I_1+1)] + d_E I_1(I_1+1)(2I_1+1)(-1)^{I''+F+1} [30(2I+1)(2I''+1)]^{1/2} \\ (2J+1) \begin{pmatrix} J & J & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} F & I'' & J \\ 2 & J & I \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} I_1 & I_1 & 1 \\ I_1 & I_1 & 1 \\ I & I'' & 2 \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (20)$$

δ représente l'interaction spin-spin scalaire ($\delta \vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2$) et d_E l'interaction spin-spin tensorielle $d_E [(\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2)(\vec{r} \cdot \vec{r}) - 3(\vec{I}_1 \cdot \vec{r})(\vec{I}_2 \cdot \vec{r})]$:

$$\delta = \sum_{\Omega', \nu'} \frac{\varepsilon |f_1(1, \Omega', \Omega)|^2}{E_{\Omega \nu J} - E_{\Omega', \nu', J}} \frac{2}{3I_1(I_1+1)(2I_1+1)}$$

$$d_E = \sum_{\Omega', \nu'} \frac{\varepsilon |f_1(1, \Omega', \Omega)|^2}{E_{\Omega \nu J} - E_{\Omega', \nu', J}} \frac{(3\Omega'^2 - 2)}{3I_1(I_1+1)(2I_1+1)}$$

La relation entre δ et d_E dépend des états perturbateurs. Si l'état étudié est un état $0^+ u$, les états perturbateurs possibles sont de quatre types : $1u$, $1g$, $0^- u$ et $0^- g$. La table 3 donne les résultats pour les quatre cas possibles :

TABLE 3

L'état étudié est un état 0^+u . Nous avons supposé que $E_{\Omega v} - E_{\Omega'v'} < 0$.
Si $E_{\Omega v} - E_{\Omega'v'} > 0$, tous les signes des colonnes 2 et 3 sont changés :

Etat perturbateur	signe de δ	signe de d_E	relation entre δ et d_E
$1u$	< 0	< 0	$\delta = 2d_E$
0^-u	< 0	> 0	$\delta = -d_E$
$1g$	> 0	> 0	$\delta = 2d_E$
0^-g	> 0	< 0	$\delta = -d_E$

Evidemment, si plusieurs états perturbateurs interagissent, la relation entre δ et d_E peut être difficile à trouver a priori. Cependant, à partir des résultats expérimentaux, il est en principe possible de connaître la nature de l'état ou des états perturbateurs.

c) Remarque concernant la méthode de calcul utilisée

Dans notre calcul de perturbation au second ordre, nous avons utilisé une méthode qui consiste à séparer la contribution des termes $H^{kk'}(1,1)$ et $H^{kk'}(2,2)$ de celle des termes $H^{kk'}(1,2)$ et $H^{kk'}(2,1)$. Comme nous l'avons déjà signalé, cette méthode présente une apparente difficulté : pour $H^{kk'}(1,1)$ par exemple, la contribution des états intermédiaires $|\Omega'v'J'I'F\rangle$ qui violent le principe de Pauli n'est pas nulle. Elle est nulle seulement pour la somme $H^{kk'}(1,1) + H^{kk'}(1,2) + H^{kk'}(2,2) + H^{kk'}(2,1)$. Une autre méthode aurait consisté à calculer la contribution au second ordre de chaque état perturbateur $|\Omega'u\rangle$ ou $|\Omega'g\rangle$. Par exemple, si on s'intéresse à la structure hyperfine d'un état 0^+u , on pourrait calculer la perturbation par un état 0^-u , puis par un état 0^+g , puis $1u$, puis $1g$, puis $2u$, etc... On pourrait ainsi introduire un paramètre par type de symétrie des états perturbateurs. Nous

utiliserons d'ailleurs cette méthode à propos du calcul de la probabilité de prédissociation hyperfine (cf. chapitre V), car c'est un cas où on est pratiquement sûr que l'état perturbateur est un état $1u$.

La méthode choisie ici a cependant l'avantage de permettre le calcul de l'hamiltonien hyperfin effectif sans connaître les états perturbateurs et de l'exprimer sous une forme tensorielle simple.

III. APPLICATION A L'ETAT $B^3\Pi_0^+u$ DE L'IODE

Des résultats précis ont été récemment publiés ⁽⁵⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁶⁾ concernant la structure hyperfine de plusieurs niveaux des états $B^3\Pi_0^+u$ et $X^1\Sigma_g^+$ de la molécule d'iode. Il semble intéressant d'appliquer notre formalisme à ces résultats expérimentaux. Comme ces deux états vérifient $\Omega = 0$, la théorie est la même dans les deux cas. Cependant, les termes du second ordre sont seulement nécessaires pour l'état excité B parce que les états perturbateurs sont beaucoup plus proches. Nous nous intéresserons donc uniquement à l'état $B^3\Pi_0^+u$.

1. ETUDE THEORIQUE DES DIFFERENTS TERMES A CONSIDERER

a) Termes du 1er ordre

Comme nous l'avons déjà noté, lorsque $\Omega = 0$, $H^k(i)$ est différent de zéro seulement si k est pair. Donc :

$$\langle {}^3\Pi_0^+u \text{ J I" F} | H_{MD}(1) + H_{MD}(2) | {}^3\Pi_0^+u \text{ J I F} \rangle = 0$$

$$\langle {}^3\Pi_0^+u \text{ J I" F} | H_{MO}(1) + H_{MO}(2) | {}^3\Pi_0^+u \text{ J I F} \rangle = 0$$

Les seuls termes du premier ordre de $H_{hf}(1) + H_{hf}(2)$ qui ne s'annulent pas sont les interactions quadrupolaires et hexadécapolaires. Leurs éléments de matrice sont donnés dans la table 4-a. La constante hyperfine correspondant à l'interaction quadrupolaire est eqQ et celle correspondant à l'interaction hexadécapolaire hH (voir table 4-b).

Les termes du premier ordre de $H_{hf}(1,2)$ sont différents de zéro (même si leur ordre est impair). Les éléments de matrice de $H_{IR}(1,2)$ et $H_{I_1 I_2}(1,2)$ sont donnés également dans la table 4-a. Il leur correspond les constantes c_D et d_D :

$$c_D = 2 (2g_I - 1) \frac{\mu_O}{4\pi} \mu_N^2 \frac{Z}{M_N} \langle v | \frac{1}{r^3} | v \rangle$$

et

$$d_D = g_I^2 \frac{\mu_O}{4\pi} \mu_N^2 \langle v | \frac{1}{r^3} | v \rangle .$$

Les éléments de matrice de $H_{EQ}(1,2)$ sont, à l'intérieur d'un état électronique, proportionnels à ceux de $H_{EQ}(1) + H_{EQ}(2)$. Comme les deux termes ne peuvent être distingués, ils sont tous les deux inclus dans une constante effective "eqQ" qui contient d'ailleurs également d'autres contributions (cf. tables 4-a et 4-b).

Nous devrions également prendre en compte les éléments de matrice de $H_{O_1 O_2} + H_{D_1 O_2}$ et $H_{Q_1 Q_2}$ etc... Comme cela est montré dans la table 1a, ces termes sont négligeables.

En toute rigueur, il faudrait aussi considérer au 1er ordre les termes dus au blindage magnétique (cf. paragraphe I.2.d). Ces termes sont également négligeables (cf. appendice II-a).

b) Termes du second ordre

Nous allons maintenant traiter les termes résultant de la théorie des perturbations au second ordre. Les termes perturbateurs sont V , $H_{MD}(1) + H_{MD}(2)$, $H_{EQ}(1) + H_{EQ}(2)$. Nous considérerons également $H_{MO}(1) + H_{MO}(2)$ bien qu'il soit a priori négligeable, mais nous en aurons besoin pour évaluer la constante de couplage octupolaire effective.

Dans le cas de l'état $B^3\Pi_0^+$ de la molécule I_2 , V est la partie non diagonale de l'hamiltonien de rotation, comme nous l'avons expliqué au chapitre I.

$$V = - \frac{\hbar^2}{\mu r^2} \vec{J} \cdot (\vec{L} + \vec{S}) .$$

V ne peut pas coupler des états u et g, ni $\Omega = 0$ et $\Omega' = 0$. Donc il couple seulement l'état $0^+ u$ à un état $1u$. L'élément de matrice est :

$$\begin{aligned} \langle 1uv' JIF | V | 0^+ u v JIF \rangle &= \sqrt{2J(J+1)} \langle 1uv' | \frac{\kappa^2}{2\mu r^2} (T_{+1}^1(\vec{L}) + T_{+1}^1(\vec{S})) | 0^+ u v \rangle \\ &= - \sqrt{2J(J+1)} f_0(1u, 0^+ u) \end{aligned}$$

$$f_0(1u, 0^+ u) = - \langle 1u v' | \frac{\kappa^2}{2\mu r^2} (T_{+1}^1(\vec{L}) + T_{+1}^1(\vec{S})) | 0^+ u v \rangle$$

L'ordre de grandeur de V est 1000 MHz pour $J = 1$ et V est linéaire en J. $H_{MD}(i)$ et $H_{EQ}(i)$ sont de l'ordre de 1000 MHz. La seule partie non diagonale de $H_{hf}(1,2)$ est trop faible pour être considérée au second ordre. Il en est de même de $H_{MO}(i)$ et $H_{EQ}(i)$. Cependant, puisque $H_{MO}(i)$ est nul au premier ordre, nous considérerons le terme croisé $V H_{MO}(i)$, qui est le terme le plus important faisant intervenir un ordre tensoriel $K = 3$.

Au second ordre, comme on peut le voir sur la table 2, un grand nombre de termes apparaissent. Sur cette table, sont également indiquées les constantes que nous allons introduire pour chacun de ces termes.

a) Termes du type $V H^k(i)$

Le terme croisé $V (H_{MD}(1) + H_{MD}(2))$ donne un terme dipolaire magnétique effectif qui peut être écrit : $c_E \vec{I} \cdot \vec{J}$. Les éléments de matrice sont proportionnels à ceux de $H_{IR}(1,2)$ au premier ordre.

Les éléments de matrice du terme croisé $V (H_{EQ}(1) + H_{EQ}(2))$ sont proportionnels à ceux de $H_{EQ}(1) + H_{EQ}(2)$ au premier ordre. Ce terme est inclus dans la constante effective "eqQ". Comme il est proportionnel à J, "eqQ" aura une dépendance en J.

Le terme croisé $V (H_{MO}(1) + H_{MO}(2))$ donne une constante octupolaire effective αO_E . Ses éléments de matrice sont proportionnels à ceux du premier ordre $H_{MO}(1,2)$ auquel correspond la constante αO_D . On a donc $\alpha O = \alpha O_E + \alpha O_D$. En fait αO_D est négligeable (voir table 1).

$\beta)$ Termes du type $H^{kk'}$

Nous nous limitons ici à k et $k' \leq 2$. Beaucoup de termes apparaissent, mais comme $\Omega = 0$, seuls les termes avec des valeurs paires de K donnent une contribution non nulle.

Les termes du type $H^{kk'}(i,i)$ ont la même dépendance en I, I', J et F que l'interaction quadripolaire électrique si $K = 2$, et hexadécapolaire électrique si $K = 4$. Ils sont inclus dans des constantes effectives "eqQ" et "hH".

Les termes du type $H^{kk'}(i,j)$ avec $i \neq j$, qui traduisent une interaction entre les deux noyaux par l'intermédiaire du nuage électronique, sont les plus intéressants :

i. $k = k' = 1$. Il s'agit de l'hamiltonien dipolaire magnétique au second ordre. Sa contribution a été écrite de façon complète dans la formule (20). A l'ordre tensoriel $K = 0$ correspond la constante δ , à l'ordre tensoriel $K = 2$ la constante d_E . Le terme avec d_E peut être regroupé avec $H_{I_1 I_2}(1,2)$ auquel correspond d_D . On pose $d = d_E + d_D$.

ii. $k = 1, k' = 2$ ou $k = 2, k' = 1$. En principe $K = 1, 3$ car, comme nous l'avons vu au paragraphe II.6.a, $k+k'+K$ doit être impair. Mais comme de plus $\Omega = 0$, K doit être pair. Donc, il n'y a aucune contribution de ces termes.

iii. $k = k' = 2$. Il s'agit de l'hamiltonien quadripolaire au second ordre; il traduit l'interaction entre les deux quadripoles électriques des deux noyaux par l'intermédiaire du nuage électronique. Trois termes apparaissent correspondant à $K = 0, 2, 4$. Nous les avons indiqués dans les tables 2, 4-a et 4-b avec les constantes e, f et h_E . Le terme avec h_E peut être regroupé avec $H_{Q_1 Q_2}$ auquel correspond h_D . On pose $h = h_E + h_D$. h_D est négligeable (cf. table 1).

TABLE 4-a : Effective hyperfine Hamiltonian . We have taken into account the fact that I and I' have the same parity.

Origin of the terms	Rank K	Matrix element $\langle {}^3\Pi_{0+u} I'' J F \mathcal{H}_{hf}^{effective} {}^3\Pi_{0+u} I J F \rangle$
$\left. \begin{array}{l} H_{EQ}^{(1)} + H_{EQ}^{(2)} \\ H_{EQ}^{(1,2)} \\ \sqrt{H_{EQ}^{(1)} + H_{EQ}^{(2)}} \\ H_{MD}^{(1)} H_{EQ}^{(1)} \\ H_{EQ}^{(1)} H_{EQ}^{(1)} \\ H_{MD}^{(1)} H_{MD}^{(1)} \end{array} \right\}$	2	$"eqQ" (-1)^{2I_1+F} \left(\frac{(2I_1+3)(2I_1+2)(2I_1+1)}{2I_1(2I_1-1)} \right)^{1/2} ((2I+1)(2I''+1))^{1/2}$ $\times (2J+1) \begin{pmatrix} J & 2 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 2 & I_1 & I_1 \\ I_1 & I'' & I \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} F & J & I \\ 2 & I'' & J \end{Bmatrix}$
$\left. \begin{array}{l} H_{IR}^{(1,2)} \\ \sqrt{H_{MD}^{(1)} + H_{MD}^{(2)}} \end{array} \right\}$	1	$\frac{C}{2} \delta_{I''I} (F(F+1) - I(I+1) - J(J+1))$
$H_{MD}^{(1)} H_{MD}^{(2)}$	0	$\frac{\delta}{2} \delta_{I''I} (I(I+1) - 2I_1(I_1+1))$
$\left. \begin{array}{l} H_{I_1 I_2}^{(1,2)} \\ H_{MD}^{(1)} H_{MD}^{(2)} \end{array} \right\}$	2	$d (-1)^{I''+F+1} (I_1(I_1+1)(2I_1+1)) (30(2I+1)(2I''+1))^{1/2}$ $\times (2J+1) \begin{pmatrix} J & 2 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} F & J & I \\ 2 & I'' & J \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} I_1 & I_1 & 1 \\ I_1 & I_1 & 1 \\ I & I'' & 2 \end{Bmatrix}$
$H_{EQ}^{(1)} H_{EQ}^{(2)}$	0	$e \delta_{I''I} \frac{(2I_1+3)(2I_1+2)(2I_1+1)}{2I_1(2I_1-1)} (-1)^{I+2I_1} \begin{Bmatrix} I & I_1 & I_1 \\ 2 & I_1 & I_1 \end{Bmatrix}$
$H_{EQ}^{(1)} H_{EQ}^{(2)}$	2	$f \frac{(2I_1+3)(2I_1+2)(2I_1+1)}{2I_1(2I_1-1)} \times (-1)^{I''+F} (2J+1) ((2I+1)(2I''+1))^{1/2}$ $\times \begin{pmatrix} J & 2 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} F & I'' & J \\ 2 & J & I \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} I_1 & I_1 & 2 \\ I_1 & I_1 & 2 \\ I & I'' & 2 \end{Bmatrix}$
$H_{EQ}^{(1)} H_{EQ}^{(2)}$ $Q_1 Q_2$	4	$h \frac{(2I_1+3)(2I_1+2)(2I_1+1)}{2I_1(2I_1-1)} \times (-1)^{I''+F} (2J+1) ((2I+1)(2I''+1))^{1/2}$ $\begin{pmatrix} J & 4 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} F & I'' & J \\ 4 & J & I \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} I_1 & I_1 & 2 \\ I_1 & I_1 & 2 \\ I & I'' & 4 \end{Bmatrix}$
$(H_{OM}^{(1)} + H_{OM}^{(2)})$	3	$oO \begin{pmatrix} I_1 & I_1 & 3 \\ I_1 & -I_1 & 0 \end{pmatrix} (-1)^{1+2I_1+F} (2J+1) \sqrt{2J(J+1)} ((2I+1)(2I''+1))^{1/2}$ $\begin{pmatrix} J & 3 & J \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} F & I'' & J \\ 3 & J & I \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 3 & I_1 & I_1 \\ I_1 & I'' & I \end{Bmatrix}$
$H_{EH}^{(1)} + H_{EH}^{(2)}$ $H_{EQ}^{(1)} H_{EQ}^{(1)}$	4	$hH \begin{pmatrix} I_1 & I_1 & 4 \\ I_1 & -I_1 & 0 \end{pmatrix} (-1)^{2I_1+F} (2J+1) ((2I+1)(2I''+1))^{1/2}$ $\begin{pmatrix} J & 4 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} F & I'' & J \\ 4 & J & I \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 4 & I_1 & I_1 \\ I_1 & I'' & I \end{Bmatrix}$

TABLE 4-b : Expression of the various constants. c.c. is used for Complex Conjugated.

We recall that $f(1, \Omega', \Omega)$ depends also on v and v' , at a good approximation it is proportional to $\langle v|v' \rangle$

$$"eqQ" = eqQ$$

$$+ \sum_{v', 1u} \frac{-2(f_0(1u, o^+u) f_2(1, o^+u, 1u) + c.c.)}{E_{o^+u, vJ} - E_{1u, v', J}} \times \frac{\sqrt{J(J+1)}}{\begin{pmatrix} J & 2 & J \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}} \begin{pmatrix} I_1 & I_1 & 2 \\ I_1 & -I_1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$+ \sum_{k', k=1, 2} \sum_{v', \Omega'} (-1)^{2I_1 + \Omega'} \frac{2f_k(1, \Omega', o^+u) f_{k'}^*(1, \Omega', o^+u)}{E_{o^+u, vJ} - E_{1u, v', J}} \begin{pmatrix} I_1 & 2 & I_1 \\ k & I_1 & k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k & k' & 2 \\ \Delta\Omega & -\Delta\Omega & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_1 & I_1 & 2 \\ I_1 & -I_1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$c = c_D + c_E$$

$$c_E = - \sum_{v', 1u} \frac{f_0(1u, o^+u) f_1(1, o^+u, 1u) + c.c.}{(E_{o^+u, vJ} - E_{1u, v', J}) \sqrt{I_1(I_1+1)(2I_1+2)}}$$

$$\delta = \sum_{\Omega', v'} \frac{2\varepsilon |f_1(1, \Omega', o^+u)|^2}{E_{o^+u, vJ} - E_{\Omega', v', J}} \frac{1}{3I_1(I_1+1)(2I_1+1)}$$

$$d = d_D + d_E$$

$$d_E = \sum_{\Omega', v'} \frac{\varepsilon |f_1(1, \Omega', o)|^2}{E_{o^+u, vJ} - E_{\Omega', v', J}} \frac{(3\Omega'^2 - 2)}{3I_1(I_1+1)(2I_1+2)}$$

$$e = \sum_{\Omega', v'} \frac{2\varepsilon |f_2(1, \Omega', o^+u)|^2}{E_{o^+u, vJ} - E_{\Omega', v', J}} \frac{\begin{pmatrix} I_1 & I_1 & 2 \\ I_1 & -I_1 & 0 \end{pmatrix}^2}{5}$$

$$f = \sum_{\Omega', v'} \frac{2\varepsilon |f_2(1, \Omega', o^+u)|^2}{E_{o^+u, vJ} - E_{\Omega', v', J}} (-1)^{\Omega'} \begin{pmatrix} 2 & 2 & 2 \\ \Delta\Omega & -\Delta\Omega & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_1 & I_1 & 2 \\ I_1 & -I_1 & 0 \end{pmatrix}^2$$

$$h = h_E + h_D$$

$$h_E = \sum_{\Omega', v'} \frac{2\varepsilon |f_2(1, \Omega', o^+u)|^2}{E_{o^+u, vJ} - E_{\Omega', v', J}} (-1)^{\Omega'} \begin{pmatrix} 2 & 2 & 4 \\ \Delta\Omega & -\Delta\Omega & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_1 & I_1 & 2 \\ I_1 & -I_1 & 0 \end{pmatrix}^2$$

$$o0 = o0_E + o0_D$$

$$o0_E = - \sum_{\Omega', v'} \frac{2(f_0(1u, o^+u) f_3(1, o^+u, 1u) + c.c.)}{E_{o^+u, vJ} - E_{1u, v', J}} \begin{pmatrix} I_1 & I_1 & 3 \\ I_1 & -I_1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$"hH" = hH + \sum_{\Omega', v'} (-1)^{\Omega' + 2I_1} \frac{2|f_2(1, \Omega', o^+u)|^2}{E_{o^+u, vJ} - E_{1u, v', J}} \begin{pmatrix} I_1 & 4 & I_1 \\ 2 & I_1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 2 & 4 \\ \Delta\Omega & -\Delta\Omega & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_1 & I_1 & 4 \\ I_1 & -I_1 & 0 \end{pmatrix}$$

Tous les termes de l'hamiltonien hyperfin effectif sont résumés dans la table 2 et la table 4-a. L'expression des diverses constantes qui apparaissent est donné dans la table 4-b.

2. DISCUSSION ET COMPARAISON AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

La structure hyperfine de l'iode a été mesurée par absorption saturée par plusieurs équipes de recherche ⁽⁵⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁶⁾. Un petit nombre de niveaux de vibration rotation v, J de l'état $B^3\Pi_0^+$ a été étudié. Il s'agit des niveaux excités par les raies des lasers à krypton ionisé, à argon ionisé et à hélium-néon. Seuls deux niveaux ont été étudiés avec une très grande précision (quelques kHz), le niveau $v = 43, J = 12$ excitée par la raie 5145 \AA d'un laser à Ar^+ et le niveau $v = 11, J = 127$ excitée par la raie 6328 \AA d'un laser à Hélium-Néon. La technique des lasers à colorant n'a pas encore été appliquée à l'étude de la structure hyperfine de la molécule d'iode. Ces résultats expérimentaux, bien qu'incomplets, permettent cependant de faire un certain nombre de comparaisons avec la théorie. Les constantes mesurées pour l'état $^3\Pi_0^+$ sont "eqQ", c, δ , d et oO. Les termes correspondant aux constantes e, f et h n'ont pas été considérés.

a) La constante "eqQ"

La valeur observée de "eqQ" est d'environ 500 MHz. Or comme cela a été déjà indiqué, elle est la somme de plusieurs termes :

La principale contribution est due à $H_{EQ}(1) + H_{EQ}(2)$, elle représente pratiquement la totalité des 500 MHz.

La contribution de $H_{EQ}(1,2)$ peut être estimée à environ 30 MHz (cf. table 1).

La contribution due au terme du second ordre $H_{MD}(i) H_{MD}(i)$ est de l'ordre de d_E . Or $d_E \approx 100 \text{ kHz}$ ⁽⁵⁾⁽¹⁰⁾.

La contribution due à $H_{EQ}(i) H_{EQ}(i)$ doit être du même ordre de grandeur car $H_{EQ}(i) \approx H_{MD}(i) \approx 1000 \text{ MHz}$.

La contribution due à $H_{MD}(i) H_{EQ}(i)$ est également du même ordre de grandeur.

Enfin, la contribution de $V - H_{EQ}(i)$ est de l'ordre de $d_E J$ car pour $J = 1, V \approx H_{MD}(i) \approx H_{EQ}(i) \approx 1000 \text{ MHz}$.

Pour distinguer toutes ces contributions, il faudrait étudier en détail "eqQ" en fonction de v et de J . Cependant, le terme du 1er ordre de "eqQ" pourrait aussi présenter une dépendance en v et J et donc il serait très difficile de distinguer tous les différents termes.

b) La constante $c = c_E + c_D$

La constante c_D peut être facilement évaluée :

$$c_D \approx 0.15 \text{ kHz} .$$

Cette valeur est très faible et pratiquement négligeable.

c a été mesurée pour environ 10 niveaux vibrationnels de l'état B. c est de l'ordre de 30 kHz pour les faibles valeurs de v et augmente fortement pour les valeurs élevées de v atteignant 950 kHz pour $v = 62$. Ceci est interprété par la perturbation de l'état B au voisinage de sa limite de dissociation par un état dissociatif $1u$ ayant la même limite de dissociation que lui. Il s'agit d'un état $1u$ car V ne peut coupler l'état 0^+u qu'à un état $1u$. Nous ne donnons pas de détails ici sur cette interprétation; nous y reviendrons à propos de l'étude des facteurs de Landé.

c) La constante $d = d_D + d_E$

La valeur de d_D est très faible, de l'ordre de 0.15 kHz. d_E a été mesurée seulement pour deux niveaux vibrationnels $v = 11$ et $v = 43$ de l'état B. Les résultats sont donnés dans la table 5.

TABLE 5

Valeurs des constantes c_E , d_E et δ pour les deux niveaux $v = 11$ et $v = 43$. Les résultats sont ceux de la référence (14)

	c_E (kHz)	d_E (kHz)	δ (kHz)	c_E/d_E	δ/d_E
$v = 11$	28.8 ± 1.4	-25.6 ± 2.8	-11.7 ± 1.6	~ 1.2	$\sim +0.5$
$v = 43$	186.9 ± 0.6	-102.5 ± 0.7	-3.36 ± 0.55	~ 1.8	$\sim +0.033$

A partir des expressions de c_E et d_E (table 4-a), on peut voir que s'il y a un seul état perturbateur, le même pour c_E et d_E , le rapport c_E/d_E doit être approximativement constant pour tous les niveaux de l'état B. Ce rapport peut être estimé en ordre de grandeur :

$$\frac{d_E}{c_E^J} \approx \frac{H_{DM}}{V} \approx \frac{1}{J}$$

Cette relation semble assez bien vérifiée, mais le nombre de mesures est trop faible pour qu'on puisse en tirer des conclusions définitives. H_{MD} peut coupler l'état ${}^3\Pi_0^+u$ non seulement à des états $1u$, mais aussi à des états 0^-u , 0^-g et $1g$. d_E peut donc tout à fait être dû à d'autres états que l'état ou les états $1u$ responsables de c_E . Dans ce cas, il n'y aurait pas de relation entre c_E et d_E .

d) La constante δ

La constante δ a été mesurée sur les mêmes niveaux que d et les résultats sont donnés dans la table 5. Nous avons indiqué dans la table 3 que la perturbation d'un état 0^+u par un état $1u$, d'énergie supérieure à l'état 0^+u , donne les résultats suivants : $\delta < 0$, $d < 0$ et $\delta = 2d_E$.

Les rapports δ/d_E donnés dans la table 5 sont très différents de 2. Si nous supposons que la perturbation se fait par un état d'énergie supérieure à celle de l'état $^3\Pi_{0^+}$, la seule possibilité est la perturbation à la fois par un état $1u$ et par un état 0^-g . En effet, δ et d_E sont alors la somme de deux termes, de signe opposé pour δ , de même signe pour d_E . Une telle hypothèse est vraisemblable, car il y a un état 0^-g et deux états $1u$ qui ont la même limite de dissociation que l'état B (cf. chapitre I). Cependant, elle demande à être confirmée par plus de résultats expérimentaux.

Enfin, il faut remarquer que les termes correspondant aux constantes e, f et h n'ont pas été considérés. Ceci pourrait changer les valeurs de δ et d qui sont obtenues par une méthode de moindre carré.

e) Les constantes e, f et h

A notre connaissance, elles n'ont jamais été considérées dans la littérature bien que, dans le cas de l'état B de l'iode, elles doivent être du même ordre de grandeur que δ et d, puisque H_{EQ} et H_{MD} sont du même ordre de grandeur. Les calculs faits pour interpréter la structure hyperfine devraient essayer de prendre en compte ces trois nouveaux termes. La seule réelle limitation est due au fait suivant :

La structure hyperfine de l'état fondamental et de l'état excité est obtenue à partir d'un spectre contenant 15 ou 21 raies intenses au plus. Avec cette information limitée, il est clair qu'on ne peut pas mesurer un nombre trop grand de constantes.

f) L'octupole magnétique $o0 = (o0)_E$

Il a pour origine le terme de perturbation $V (H_{MO}(1) + H_{MO}(2))$. Nous pouvons estimer $(o0)_E$ en utilisant les valeurs mesurées de c_E . En effet, l'état ou les états perturbateurs sont exactement les mêmes pour c_E et $(o0)_E$, car V intervient dans les deux cas :

$$\frac{c_E}{(oO)_E} \approx \frac{H_{MD}}{H_{MO}}$$

Nous pouvons estimer H_{MO} et H_{MD} à partir des mesures faites ⁽¹¹⁾ dans l'état fondamental de l'iode atomique $^2P_{3/2}$:

$$H_{MO} \approx 2 \text{ kHz}$$

$$H_{MD} \approx 10^3 \text{ MHz.}$$

$$\text{Nous en déduisons } (oO)_E \approx 2 \cdot 10^{-6} c_E.$$

Par exemple, pour le niveau $v = 43$ et $J = 12$, c_E a été mesuré, $c_E \approx 180 \text{ kHz}$. Donc l'ordre de grandeur de $(oO)_E$ est 0.5 Hz . Ceci signifie que $(oO)_E$ est négligeable, et qu'il n'y a aucun espoir de le mesurer dans l'état $B^3\Pi_{0_u}$ de l'iode, la précision expérimentale actuelle étant de quelques kHz.

EZEKIEL et ses collaborateurs ont cependant publié une mesure de oO pour le niveau $v = 43$, $J = 12$. Le résultat trouvé est 1 ou 2 kHz suivant les publications ⁽¹⁰⁾⁽¹⁶⁾. Bien que notre estimation soit assez grossière, ce résultat est tout à fait irréaliste.

g) L'hexadécapole électrique "hH"

Ce terme contient deux contributions : l'interaction hexadécapolaire au premier ordre et l'interaction quadrupolaire au second ordre. Il est évident, à partir des tables 2, 4-a et 4-b, que ce dernier terme est de l'ordre de e , f et h . Par contre, la constante hexadécapolaire électrique directe (hH) est difficile à évaluer, car elle ne peut pas être mesurée dans l'état $^2P_{3/2}$ de l'atome ^{127}I ($J=3/2$). A partir des évaluations du paragraphe I.2.c et de la table 1a, hH pourrait être de l'ordre de 1 kHz .

IV. CONCLUSION

Nous avons donc obtenu l'hamiltonien hyperfin effectif d'une molécule diatomique homonucléaire dans une base de type cas a ou cas c de Hund. Les résultats sont résumés dans la table 2 et dans les formules (18) et (19). D'un point de vue formel, cet hamiltonien effectif est très simple; on pourrait l'écrire a priori :

$$\begin{aligned}
 H_{\text{hf effectif}} = & \sum_K \alpha_K \sum_Q (-1)^Q T_{-Q}^K(\vec{I}_1) T_Q^K(\vec{J}_e) \\
 & + \sum_K \sum_{kk'} \beta_K^{kk'} \sum_Q (-1)^Q \left(T^k(\vec{I}_1) \oplus T^{k'}(\vec{I}_2) \right)_{-Q}^K T_Q^K(\vec{J}_e) \quad (21)
 \end{aligned}$$

Par la formule (21), on est sûr de tenir compte de toutes les dépendances angulaires. Le premier terme traduit les interactions entre un noyau et les électrons, le deuxième les interactions entre les deux noyaux.

L'intérêt de notre calcul est qu'il permet d'une part d'interpréter l'origine de chacun des termes et, d'autre part, d'établir des relations entre certains termes de l'hamiltonien : par exemple les relations entre δ et d_E . Ces relations dépendent des états perturbateurs : si les états perturbateurs sont connus, cette relation est facilement calculable; si les états perturbateurs sont inconnus, les résultats expérimentaux peuvent permettre de trouver leur nature.

Nous avons pu appliquer nos résultats théoriques à l'état $B^3\Pi_0^+$ de l'iode où un certain nombre de résultats expérimentaux avaient été obtenus. Nous avons constaté que l'hamiltonien effectif utilisé jusqu'ici dans la littérature pour cet état n'était pas tout à fait correct : il faudrait y introduire les termes correspondant aux constantes e, f, h et "hH" et ne pas tenir compte du couplage octupolaire (o0) qui est négligeable.

Par rapport aux chapitres suivants, les calculs développés ici seront très utiles : lorsqu'on s'intéressera aux facteurs de Landé (chapitre III), on devra faire le même type de calcul de perturbation au second ordre qu'ici, en y

introduisant seulement en plus l'hamiltonien Zeeman. De même, au chapitre V, il faudra calculer la probabilité de prédissociation hyperfine; or, comme on le verra, ce calcul est déjà réalisé ici.

Enfin, si nous avons longuement discuté de l'hamiltonien hyperfin effectif, nous n'avons pas dit quels étaient les états propres de cet hamiltonien pour l'état $B^3\Pi_{0_u}$ de l'iode; or ceci nous sera utile dans la suite. Il est clair que les états propres ne sont pas les états $|0^+ u J I F \rangle$ car le terme principal de H_{hf} est ici $H_{EQ}(1) + H_{EQ}(2)$ et il ne commute pas avec \vec{I}^2 . On note les états propres :

$$|0^+ u J \epsilon F \rangle = \sum_I \alpha(I, \epsilon, F, J) |0^+ u J I F \rangle .$$

Les $\alpha(I, \epsilon, J, F)$ sont obtenus par diagonalisation de H_{hf} . Dans le cas présent, on peut, suivant la précision désirée, soit se contenter de diagonaliser H_{EQ} , soit aller plus loin.

- CHAPITRE III -

PROPRIETES MAGNETIQUES DE LA MOLECULE I₂I. ETUDE THEORIQUE1) Hamiltonien Zeeman de la molécule

Dans la limite non relativiste, l'hamiltonien Zeeman ⁽¹⁾⁽²⁾ des électrons de la molécule s'écrit de la façon habituelle :

$$H_Z^e = -\mu_B \vec{B} \cdot (\vec{L} + g_S \vec{S}) \quad (1)$$

où $\vec{L} = \sum_e \frac{\vec{r}_e \wedge \vec{p}_e}{\hbar}$ et $\vec{S} = \sum_e \vec{s}_e$.

\vec{r}_e , \vec{p}_e , \vec{s}_e sont respectivement la position, l'impulsion et le spin de l'électron e et g_S le facteur de Landé de l'électron.

$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$ est le magnéton de Bohr. μ_B est négatif.

Comme on s'intéresse à des molécules diatomiques homonucléaires, l'origine est le centre de symétrie de la molécule.

Le terme $-\mu_B \vec{B} \cdot \vec{L}$ vient des termes en $\vec{p}_e \cdot \vec{A}(\vec{r}_e) + \vec{A}(\vec{r}_e) \cdot \vec{p}_e$ de l'hamiltonien. Le fait que H_Z^e ait la forme (1) signifie que nous avons choisi comme jauge $\vec{A}(\vec{r}_e) = \frac{1}{2} \vec{B} \wedge \vec{r}_e$ pour le champ magnétique extérieur.

De même, l'hamiltonien Zeeman des noyaux de la molécule s'écrit ⁽¹⁾⁽²⁾ :

$$H_Z^N = -\mu_N g_I (\vec{I}_1 + \vec{I}_2) \cdot \vec{B} - g_r \mu_N \vec{R} \cdot \vec{B} \quad (2)$$

$\mu_N = \frac{-e\hbar}{2M}$ est le magnéton nucléaire. μ_N est positif.

\vec{R} est le moment angulaire de rotation des noyaux. $\vec{R} = \vec{J} - \vec{L} - \vec{S}$.

$g_r = \frac{Z}{M_n}$ où Z est le nombre de charge de chacun des noyaux associé aux noyaux et M_n leur nombre de masse. g_I est le facteur de Landé associé aux noyaux

$$H_Z^N = -g_I \mu_N \vec{I} \cdot \vec{B} - g_r \mu_N \vec{J} \cdot \vec{B} + g_r \mu_N (\vec{L} + \vec{S}) \cdot \vec{B}$$

Il est clair que, en général, $H_Z^e \gg H_Z^N$ puisque $|\frac{\mu_B}{\mu_N}| \sim 2000$.

Cependant, il arrive très fréquemment que dans un état moléculaire donné $\langle \vec{L} + g_S \vec{S} \rangle$ soit très faible ou nul, dans ce cas qui est précisément celui de l'état B de l'iode, H_Z^N ne peut pas être négligé. Lorsqu'au contraire $\langle \vec{L} + g_S \vec{S} \rangle \sim 1$, il est inutile de tenir compte de H_Z^N sans tenir compte également des termes de corrections relativistes à H_Z^e . Un traitement complet de ces termes est effectué dans les références (1) et (2).

2) Eléments de matrice de $H_Z = H_Z^e + H_Z^N$

Comme pour la structure hyperfine, nous effectuons le calcul des éléments de matrice dans une base du type $|S\Lambda\Sigma\Omega v J M_J I M_I\rangle$ ou $|S\Lambda\Sigma\Omega v J I F M_F\rangle$, c'est-à-dire dans une base correspondant au cas (a) de Hund. La généralisation au cas (c) est évidente. Ce calcul est classique (1)(2)(3), le résultat est le suivant :

$$\begin{aligned} & \langle S\Lambda'\Sigma'\Omega'v'J'M_J I M_I | H_Z^e | S\Lambda\Sigma\Omega v J M_J I M_I \rangle \\ &= (-\mu_B B) (-1)^{J'-M_J} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M_J & 0 & M_J \end{pmatrix} (-1)^{J'-\Omega'} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & q & \Omega \end{pmatrix} ((2J+1)(2J'+1))^{1/2} \\ & \left(\langle \Lambda' || T_q^1(L) || \Lambda \rangle + g_S \langle S\Sigma' || T_q^1(S) || S\Sigma \rangle \right) \end{aligned} \quad (3)$$

ou encore dans la base $|F M_F\rangle$:

$$\langle S\Lambda' \Sigma' \Omega' v' J' I F' M_F | H_Z^e | S\Lambda \Sigma \Omega v J I F M_F \rangle =$$

$$(-\mu_B B) (-1)^{F'-M_F} \begin{pmatrix} F' & 1 & F \\ -M_F & 0 & M_F \end{pmatrix} (-1)^{J'+I+F+1} \left((2F+1)(2F'+1) \right) \begin{Bmatrix} I & J' & F' \\ 1 & F & J \end{Bmatrix}$$

$$(-1)^{J'-\Omega'} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & q & \Omega \end{pmatrix} \left((2J+1)(2J'+1) \right)^{1/2} \langle \Lambda | | T_q^1(L) | | \Lambda \rangle + g_S \langle S\Sigma' | | T_q^1(\vec{S}) | | S\Sigma \rangle$$

(4)

Si on néglige dans H_Z^N le terme $g_r \mu_N \vec{B} \cdot (\vec{L} + \vec{S})$, qui pourrait se traiter comme une correction à H_Z^e , H_Z^N est diagonal en Λ , S , Σ , Ω et v et ses éléments de matrice sont :

$$\langle \Omega v J M_J I M_I | H_Z^N | \Omega v J M_J I M_I \rangle = -g_r \mu_N B M_J - g_I \mu_N B M_I \quad (5)$$

Dans la base $| F M_F \rangle$, ils sont égaux à :

$$\langle \Omega v J I F M_F | H_Z^N | \Omega v J I F M_F \rangle = -\mu_N B M_F \left(g_r \frac{F(F+1)+J(J+1)-I(I+1)}{2F(F+1)} + g_I \frac{F(F+1)-J(J+1)+I(I+1)}{2F(F+1)} \right) \quad (6)$$

3) Facteur de Landé g_J dans un état moléculaire $| S\Lambda\Sigma\Omega \rangle$

$$\text{Par définition } g_J = \frac{\langle S\Lambda\Sigma\Omega J M_J | H_Z | S\Lambda\Sigma\Omega J M_J \rangle}{M_J |\mu_B| B}$$

Si on applique les formules (3) et (5), on trouve que :

$$g_J = -\frac{(\Lambda + g_S \Sigma) \Omega}{J(J+1)} + g_r \left| \frac{\mu_N}{\mu_B} \right|$$

Négligeons pour l'instant g_r ; nous verrons que si g_r joue un rôle important, il y a d'autres termes dont il faudra tenir compte

$$g_J \approx -\frac{(\Lambda + g_S \Sigma) \Omega}{J(J+1)} \quad (7)$$

Le facteur de Landé est proportionnel à Ω et inversement proportionnel à $J(J+1)$. Ceci se comprend aisément en terme de modèle vectoriel :

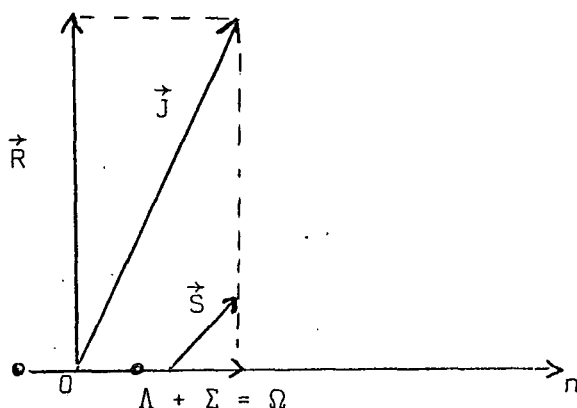


FIGURE 1

Dans le cas de Hund (a), la résultante du moment cinétique électronique est dirigée selon l'axe moléculaire \vec{n} , le moment magnétique selon cet axe est égal à $\mu_B (\Lambda + g_S \Sigma) \vec{n}$ où \vec{n} est le vecteur unitaire selon \vec{n} . Ce moment magnétique précesse rapidement autour de \vec{J} et seule compte la composante du moment magnétique selon \vec{J} ; elle est égale à :

$$\mu_J = \mu_B (\Lambda + g_S \Sigma) \cos(\vec{n}, \vec{J}) = g_J |\mu_B| J ,$$

d'où :

$$g_J = - (\Lambda + g_S \Sigma) \frac{\cos(\vec{n}, \vec{J})}{J} .$$

Si J est grand devant Ω , $\cos(\vec{n}, \vec{J}) = \frac{\Omega}{J}$, d'où :

$$g_J \approx - \frac{(\Lambda + g_S \Sigma) \Omega}{J^2} .$$

On retrouve donc la formule (7) par le modèle vectoriel, dans la limite où J est grand devant Ω .

Si $\Omega = 0$, g_J calculé par la formule (7) est nul. Ceci s'interprète aisément, si $\Omega = 0$, la résultante du moment cinétique électronique est nulle et il n'y a pas de moment magnétique d'origine électronique. Il faut alors tenir

compte des termes nucléaires et des termes de perturbation au second ordre. C'est l'objet du paragraphe suivant.

Enfin, il est important de noter que, si J est très grand, même si $\Omega \neq 0$, g_J calculé par la formule (7) est très faible, par exemple pour $J = 100$, $g_J \approx 10^{-4}$. Il faudra donc, dans ce cas également, tenir compte des termes calculés dans le paragraphe suivant.

4) Facteur de Landé g_J dans un état moléculaire $\Omega = 0$

Dans les termes du premier ordre, il ne reste alors que g_r . Dans une grosse molécule telle que l'iode, c'est un terme qui est assez faible, car la charge des noyaux Z est en fait écrantée par les électrons du coeur, et la charge effective est seulement de quelques unités (⁴). Pour l'iode, on peut estimer $g_r \mu_N \sim \frac{\mu_N}{100}$.

Cependant, l'hamiltonien Zeeman électronique est non diagonal sur les états déduits de l'approximation de Born-Oppenheimer et pour un état $\Omega = 0$, les termes du second ordre peuvent être importants.

Nous avons donc à reprendre ici la théorie des perturbations au second ordre présentée au chapitre précédent pour la structure hyperfine, en y incluant l'hamiltonien Zeeman des électrons H_Z^e .

L'hamiltonien de perturbation s'écrit donc maintenant :

$$H_p = V + H_{hf} + H_Z^e$$

Dans le cas de I_2 :

$$V = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (J_+ (L_- + S_-) + J_- (L_+ + S_+))$$

Dans un état de rotation donné de la molécule, H_p au second ordre donne naissance à un hamiltonien effectif dont les éléments de matrice sont :

$$\langle \Omega V J I F M_F | H_{\text{eff}} | \Omega' V' J' I' F' M_F \rangle = \sum_{\Omega' V' J' I' F'} \frac{\langle \Omega V J I F M_F | V + H_{\text{hf}} + H_Z^e | \Omega' V' J' I' F' M_F \rangle \langle \Omega' V' J' I' F' M_F | V + H_{\text{hf}} + H_Z^e | \Omega V J I F M_F \rangle}{E_{\Omega V J} - E_{\Omega' V' J'}}$$
 (8)

Ce calcul fait apparaître six termes :

- Le premier est un terme en V^2 , qui est un déplacement en bloc des niveaux et ne nous intéresse pas ici.
- Le deuxième terme est un terme en H_{hf}^2 . Il intervient dans le calcul de la structure hyperfine et a été étudié au chapitre II.
- Le troisième terme est en H_Z^{e2} ; il est quadratique en fonction du champ magnétique \vec{B} , et intervient dans le calcul de la susceptibilité magnétique. Il ne faut pas oublier, lorsqu'on s'intéresse à ce terme, de tenir compte également du terme direct en \vec{B}^2 qui a pour origine le terme en \vec{A}^2 de l'hamiltonien où \vec{A} est le potentiel vecteur. Ce terme sera étudié en détail dans la thèse de J. VIGUÉ tant à propos de son rôle possible dans l'étude de l'effet Hanle qu'à propos de la prédissociation magnétique.
- Le quatrième terme est un terme croisé $V H_{\text{hyp}}$; il a été étudié dans le chapitre II.
- Le cinquième terme est un terme croisé $V H_Z^e$; il est proportionnel à B . Il contribue au facteur de Landé g_J , soit g_E cette contribution. Elle sera étudiée dans le paragraphe suivant.
- Le sixième terme est un terme croisé $H_{\text{hyp}} H_Z^e$; comme nous le verrons, il modifie le moment magnétique apparent des noyaux, c'est une correction au facteur de Landé nucléaire ⁽⁵⁾ que nous étudierons également en détail.

5) Expression générale du facteur de Landé g_E dû au mélange des états électroniques

Les éléments de matrice de $V = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} [J_+(L_- + S_-) + J_-(L_+ + S_)]$ sont :

$$\langle \Omega v J I F M_F | V | \Omega' v' J' I' F' M_F \rangle = \delta_{JJ'} \delta_{II'} \delta_{FF'} 2 \sqrt{J(J+1)(2J+1)} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -\Omega & -q & \Omega' \end{pmatrix} (-1)^{J-\Omega}$$

$$\langle \Omega v | \left[\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (T_{-q}^1(\vec{L}) + T_{-q}^1(\vec{S})) \right] | \Omega' v' \rangle \quad (9)$$

En utilisant les formules (3), (8) et (9), on obtient, à l'intérieur d'une multiplicité J donnée, une contribution à l'hamiltonien Zeeman effectif de la forme :

$$-g_E \mu_N B J_Z \quad \text{avec :}$$

$$g_E = 2 \frac{|\mu_B|}{\mu_N} \sum_{\Omega' v'} (-1)^{\Omega+\Omega'} 2(2J+1) \begin{pmatrix} J & 1 & J \\ -\Omega & -q & \Omega' \end{pmatrix}^2 \frac{\langle \Omega v | \left[\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (T_{-q}^1(\vec{L}) + T_{-q}^1(\vec{S})) \right] | \Omega' v' \rangle}{E_{\Omega v J} - E_{\Omega' v' J}}$$

$$\langle \Omega' v' | \left[T_q^1(\vec{L}) + g_S T_q^1(\vec{S}) \right] | \Omega v \rangle \quad (10)$$

Si on s'intéresse à un état moléculaire $\Omega = 0$, alors $\Omega' = 1$, et :

$$g_E = \frac{2|\mu_B|}{\mu_N} \sum_{\Omega' v'} \frac{\langle 0v | \left[\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (T_{-1}^1(\vec{L}) + T_{-1}^1(\vec{S})) \right] | 1v' \rangle \langle 1v' | \left[(-1) T_1^1(\vec{L}) + g_S T_1^1(\vec{S}) \right] | 0v' \rangle}{E_{0v J} - E_{1v' J}} \quad (11)$$

Lorsque le cas de couplage est un cas de Hund a pur, les éléments de matrice réduits électroniques

$$\langle S \Lambda \Sigma \Omega = 0 | \left[T_{-1}^1(\vec{L}) + T_{-1}^1(\vec{S}) \right] | S \Lambda' \Sigma' \Omega' = 1 \rangle \quad \text{et}$$

$$\langle S \Lambda \Sigma \Omega = 0 | \left[T_{-1}^1(\vec{L}) + g_S T_{-1}^1(\vec{S}) \right] | S \Lambda' \Sigma' \Omega' = 1 \rangle \quad \text{sont de même signe puisque,}$$

pour un état perturbateur donné $| S \Lambda' \Sigma' \Omega' = 1 \rangle$, un seul des deux opérateurs $T_{-1}^1(\vec{L})$ et $T_{-1}^1(\vec{S})$ a des éléments de matrice non nuls.

Dans ce cas-là, g_E est du signe de $\frac{1}{E_{0v J} - E_{1v' J}}$, c'est-à-dire que g_E est négatif si l'état perturbateur a une énergie supérieure à l'état considéré et positif dans le cas contraire.

Si le cas de couplage est un cas c ou est intermédiaire entre le cas c et le cas a comme dans l'iode, on ne peut rien dire sur le signe de g_E . Nous verrons d'ailleurs, dans le chapitre sur la prédissociation gyroscopique de l'iode, un exemple où les deux éléments de matrice cités plus haut sont de signes opposés. Cependant, on peut considérer que, sauf cas très particulier, si le mélange des états dû à la tendance au cas c est faible et si le couplage entre les états n'est pas un couplage qui serait interdit dans le cas de Hund a pur, alors ce qu'on a dit pour le cas a pur reste valable.

Il faut, de plus, remarquer que g_E dépend du niveau de vibration de l'état électronique à l'intérieur duquel on le calcule, mais il est pratiquement indépendant du niveau de rotation. En effet g_E , d'après la formule (11), dépend de J essentiellement par le dénominateur d'énergie $\frac{1}{E_{\Omega v J} - E_{\Omega' v' J}}$. Lorsque J varie, on peut considérer qu'en première approximation, le niveau étudié et le niveau perturbateur sont translatés de la même quantité, surtout si le niveau perturbateur est éloigné. En fait, g_E pourrait avoir une dépendance en J marquée seulement si les niveaux $|\Omega v\rangle$ et $|\Omega' v'\rangle$ étaient séparés d'une quantité du même ordre de grandeur que l'énergie de rotation.

6) Interprétation physique du facteur de Landé g_E dans un état $\Omega = 0$

Dans un état $\Omega = 0$, il n'y a aucun moment cinétique électronique résultant; il ne peut donc pas y avoir de moment magnétique d'origine électronique. Cependant, dès que la molécule tourne, l'approximation de Born-Oppenheimer n'est plus, en toute rigueur, valable. Les états électroniques déduits de cette approximation sont alors mélangés et un état $\Omega = 0$ sera perturbé par des états $\Omega \neq 0$. L'hamiltonien V responsable de ce mélange est la partie non diagonale de l'hamiltonien de rotation : $V = -\frac{\hbar^2}{\mu r^2} \vec{J}(\vec{L} + \vec{S})$. Il traduit la force de Coriolis. Ce terme tend à découpler \vec{L} et \vec{S} de l'axe de la molécule et à les coupler dans la direction de \vec{J} , puisque les états propres de V sont ceux pour lesquels \vec{L} et \vec{S} ont une projection fixe sur \vec{J} .

Lorsque J augmente, on passe d'une situation où \vec{L} et \vec{S} précessent indépendamment et très rapidement autour de l'axe internucléaire qui précesse lui-même

lentement autour de \vec{J} à une situation où \vec{S} par exemple précesse autour de \vec{J} . Cela veut dire que l'on effectue une transition du cas de Hund a au cas de Hund b si \vec{S} est le seul à être découplé de l'axe internucléaire, ou au cas de Hund d si \vec{L} et \vec{S} sont tous les deux découplés de l'axe internucléaire.

Tant que le mélange est faible, on peut appliquer la théorie des perturbations au premier ordre; dès qu'il devient plus important, il faut faire le calcul exact du mélange des fonctions d'onde. Un tel calcul a été effectué par G. GOUEDARD (6) à propos de la molécule de Sélénium où on peut observer, pour des J allant de 10 à 100, la transition complète entre le cas de Hund a et le cas de Hund b. Il ne faut en effet pas oublier que le moment magnétique total de la molécule qui est égal à $g_E \mu_N J$ ne peut en aucun cas dépasser $\mu_B L$ ou $g_S \mu_B S$ suivant les cas.

Enfin, si au départ le cas de couplage est un cas c de Hund, la transition s'effectue vers le cas e dans lequel \vec{L} et \vec{S} sont fortement couplés entre eux, leur résultante se couplant dans la direction de \vec{J} .

En résumé, dans un état $\Omega = 0$, si le mélange reste suffisamment faible, le moment magnétique rotationnel effectif de la molécule dans une multiplicité J donnée est égal à :

$$g_J \mu_N \vec{J} \quad \text{avec} \quad g_J = g_r + g_E .$$

7) Correction au facteur de Landé nucléaire dû au mélange des états électroniques

Il s'agit du terme n° 6 de la formule (8) de perturbation au second ordre. C'est un terme croisé du type $H_Z^e H_{hf}$. Considérons par exemple le cas où, dans H_{hf} , c'est le terme dipolaire magnétique qui intervient. On voit qu'alors la correction à l'énergie est proportionnelle à \vec{I} et à \vec{B} . Elle pourra donc être interprétée comme une modification du facteur de Landé des noyaux g_I .

a) Expression générale des éléments de matrice

Pour effectuer le calcul de cette correction, il faut utiliser les éléments de matrice de H_{hf} donnés au chapitre 2. Or nous avons vu que H_{hf} peut s'écrire : $H_{hf} = H_{hf}(1,2) + H_{hf}(1) + H_{hf}(2)$ où $H_{hf}(1,2)$ représente l'interaction

hyperfine entre le noyau 1 et le noyau 2, $H_{hf}(1)$ celle entre les électrons et le noyau 1 et $H_{hf}(2)$ celle entre les électrons et le noyau 2. Nous avons montré que $H_{hf}(1,2)$ ne couple pratiquement pas les états électroniques différents; on peut donc le négliger ici. De plus, comme H_Z^e ne peut pas coupler des états u et g, ni modifier la valeur de I le spin nucléaire total, il n'y a pas de sommation sur I' dans (8) et les contributions de $H_{hf}(1)$ et de $H_{hf}(2)$ sont égales, à condition toutefois de se limiter aux états réels, c'est-à-dire d'appliquer la formule (8) avec des valeurs de I et I" de même parité.

Rappelons que $H_{hf}(1) = \sum_k H^{(k)}(1)$

où $H^k(1)$ est un terme multipolaire électrique ou magnétique d'ordre k.

Les éléments de matrice de $H^k(1)$ sont :

$$\langle \Omega'v'J'I'F | H^k(1) | \Omega v J I F \rangle = f_k(1, \Omega', \Omega) (-1)^{k+2I+J+J'+F} \left((2I+1)(2I'+1)(2J+1)(2J'+1) \right)^{1/2}$$

$$\begin{pmatrix} J' & k & J \\ -\Omega' & \Delta\Omega & \Omega \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} k & I_1 & I_1 \\ I_1 & I' & I \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} F & J & I \\ k & I' & J' \end{Bmatrix}$$

Il faut calculer :

$$M^k(1) = \sum_{\Omega'v'J'} \frac{\langle \Omega v J I F | H_Z^e | \Omega'v'J'I'F \rangle \langle \Omega'v'J'I'F | H^k(1) | \Omega v J I F \rangle}{E_{\Omega v J} - E_{\Omega'v'J'}}$$

+ Complexe Conjugué .

Ce calcul s'effectue en utilisant la même décomposition en opérateurs tensoriels irréductibles que dans le chapitre II. Les détails sont donnés dans la thèse de J. VIGUÉ. Le résultat est le suivant :

$$M^k(1) = \sum_{\Omega'v'} (-\mu_B B) \frac{2f_k(1, \Omega', \Omega) g_1(\Omega, \Omega')}{E_{\Omega v J} - E_{\Omega'v'J'}} (-1)^{F-M_F} (2F+1) \begin{pmatrix} F & 1 & F \\ -M_F & 0 & M_F \end{pmatrix} (2I+1) \begin{Bmatrix} I & k & I'' \\ I_1 & I_1 & I_1 \end{Bmatrix}$$

$$(-1)^{\Omega'+2I_1+I+J} (2J+1) \sum_K (2K+1) \begin{pmatrix} k & 1 & K \\ -\Delta\Omega & \Delta\Omega & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & J & K \\ \Omega & -\Omega & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{pmatrix} I & J & F \\ k & K & 1 \\ I'' & J & F \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} I'' & J & F \\ k & K & 1 \\ I & J & F \end{pmatrix} \right\}$$

$f_k(1, \Omega', \Omega)$ est défini au chapitre II

(12)

$$\Delta\Omega = \Omega' - \Omega,$$

$$\text{et } g_1(\Omega, \Omega') = (-1)^\Omega \langle \Omega v | | T_q^1(\vec{L}) + g_S T_q^1(\vec{S}) | | \Omega'v' \rangle.$$

b) Rôle de différents termes de l'hamiltonien hyperfin

Nous nous intéressons aux états moléculaires $\Omega = 0$. Ceci implique que K soit pair, car $\begin{pmatrix} J & J & K \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = 0$ si K est impair. Ceci se comprend aisément; dans un état moléculaire $\Omega = 0$, si $\vec{J}_e = \vec{L} + \vec{S}$, tous les opérateurs tensoriels irréductibles $T^K(\vec{J}_e)$ que l'on peut former prennent des valeurs nulles si K est impair.

$$\text{De plus, } \begin{pmatrix} I & J & F \\ k & K & 1 \\ I'' & J & F \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} I'' & J & F \\ k & K & 1 \\ I & J & F \end{pmatrix} = 0 \text{ si } k + K + 1 \text{ est impair}$$

à cause des propriétés des symboles $9j$.

Il en résulte les simplifications suivantes :

▪ $k = 1$. On considère le terme dipolaire magnétique de l'hamiltonien hyperfin. $K = 0$ et 2 . Ceci donne une modification apparente du facteur de Landé nucléaire.

▪ $k = 2$. On considère le terme hyperfin quadrupolaire électrique. La contribution provenant de ce terme est nulle. Si Ω' était différent de zéro, il n'en serait pas ainsi.

On ne considère pas les valeurs de k plus élevées car les termes correspondants de l'hamiltonien hyperfin sont trop faibles.

Donc, pour un état $\Omega = 0$, seul le terme dipolaire magnétique de l'hamiltonien hyperfin intervient dans le calcul de la modification apparente du facteur de Landé nucléaire. La contribution totale à cette modification est :

$$\begin{aligned} (M^1(1)+M^1(2))_{\Omega=0} &= \sum_{\Omega', \nu'} (-\mu_B B) \frac{4f_1(1, \Omega', 0) g_1(0, \Omega')}{E_{0\nu J} - E_{\Omega', \nu' J}} (-1)^{F-M_F(2F+1)} \begin{pmatrix} F & 1 & F \\ -M_F & 0 & M_F \end{pmatrix} \\ & (-1)^{\Omega'+2I_1+I+J} (2J+1)(2I+1) \left\{ \begin{matrix} I_1 & I & I_1 \\ 1 & I_1 & I \end{matrix} \right\}_{K=0,2} \sum_{K=0,2} (2K+1) \begin{pmatrix} 1 & 1 & K \\ -\Delta\Omega & \Delta\Omega & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & J & K \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & J & F \\ 1 & K & 1 \\ I & J & F \end{pmatrix} \end{aligned}$$

c) Influence de l'état perturbateur $|\Omega' \rangle$

H_Z^e et $H_{hf}^1(1) + H_{hf}^1(2)$ ont pour règle de sélection $\Delta\Omega = 0, \pm 1$.

Donc dans (13), $\Omega' = 0$ ou 1 et l'état perturbateur est soit un état 0^-u , soit un état $1u$. En effet, l'état étudié est de type 0^+u et deux états 0^+u ne peuvent être couplés ni par H_Z^e ni par $H_{hf}^1(1) + H_{hf}^1(2)$ (cf. chapitre II).

α) 1er cas : l'état perturbateur est un état $1u$

Dans (13), $\Delta\Omega = 1$ et il est facile de montrer que :

$$\sum_K (2K+1)(2J+1) \begin{pmatrix} 1 & 1 & K \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & J & K \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} I & J & F \\ 1 & K & 1 \\ I & J & F \end{Bmatrix}$$

$$= \frac{(-1)^J}{\sqrt{I(I+1)(2I+1)} \sqrt{2F(2F+1)(2F+2)}} \frac{2}{3} \left(\vec{I} \cdot \vec{F} - \frac{\vec{J}^2(\vec{I} \cdot \vec{F}) - 3(\vec{F} \cdot \vec{J})(\vec{J} \cdot \vec{I})}{(2J-1)(2J+3)} \right)$$

$\vec{I} \cdot \vec{F}$ est mis pour $\frac{1}{2} (F(F+1) + I(I+1) - J(J+1))$, \vec{J}^2 pour $J(J+1)$, etc...

D'où :

$$(M^1(1) + M^1(2))_{\Omega=0} = \sum_{\nu' \Omega'=1} (-\mu_B^B) \frac{h_1(1,1,0) g_1(0,1)}{E_{0\nu J} - E_{1\nu' J}} \frac{2}{3} \frac{M_F}{F(F+1)}$$

$$\left[\vec{I} \cdot \vec{F} - \frac{\vec{J}^2(\vec{I} \cdot \vec{F}) - 3(\vec{F} \cdot \vec{J})(\vec{J} \cdot \vec{I})}{(2J-1)(2J+3)} \right] \quad (14)$$

avec :

$$h_1(1,1,0) = \left[(-1)^{\Lambda+1+S'} \frac{1}{30} \frac{1}{2} \begin{pmatrix} S' & 1 & S \\ \Sigma+\mu & -\mu & -\Sigma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ \mu & M-\mu & -M \end{pmatrix} \begin{matrix} D^{S'S} \\ \Lambda-M, \Lambda \end{matrix} (1) \right]$$

$$- \delta_{\mu 0} \delta_{SS'} G_{\Lambda-M, \Lambda} (1) + (-1)^{-\Lambda+1+S'-\mu} \begin{pmatrix} S' & 1 & S \\ \Sigma+\mu & -\mu & -\Sigma \end{pmatrix} \begin{matrix} K^{S'S} \\ \Lambda-M, \Lambda \end{matrix} (1) \quad (15)$$

La définition de $D_{\Lambda-M, \Lambda}^{S'S}$, $G_{\Lambda-M, \Lambda}$ et $K_{\Lambda-M, \Lambda}^{S'S}$ est donnée au chapitre II.

De plus, on considère dans cette formule que $|\Omega = 0 \rangle = |S, \Lambda, \Sigma, \Omega = 0 \rangle$, que $|\Omega' = 1 \rangle = |S', \Lambda', \Sigma', \Omega' = 1 \rangle$.

Dans (14), le premier terme ($\vec{I} \cdot \vec{F}$) correspond au terme $K = 0$ de la formule (12); il est en fait proportionnel à I_Z , comme cela apparaît clairement dans la décomposition en opérateurs tensoriels irréductibles qui conduit à la formule (12). Il représente une correction au facteur de Landé nucléaire.

Le deuxième terme correspond à $K = 2$; il est plus complexe et fait intervenir la composante $K' = 1$, $Q' = 0$ du produit tensoriel contracté

$(\begin{matrix} JJ \\ II \end{matrix} T^2 \otimes \begin{matrix} II \\ II \end{matrix} T^1)_{Q'}^{K'}$. Cependant, dans la limite où J est grand devant I , des simplifications apparaissent; en effet à des termes en I/J près $\vec{F} \cdot \vec{J} \approx \vec{F}^2 \approx J^2$, de même $\vec{I} \cdot \vec{J} \approx \vec{I} \cdot \vec{F}$, on obtient donc :

$$\left(M^1(1) + M^1(2) \right)_{\substack{\Omega=0 \\ \Omega=1}}^{J \gg I} = \sum_{v', \Omega'=1} (-\mu_B) \frac{h_1(1,1,0)g_1(0,1)}{E_{0vJ} - E_{1v'J}} M_F \frac{\vec{I} \cdot \vec{F}}{F(F+1)}$$

Dans ce cas-là, l'effet du terme de perturbation croisé $H_Z^e H_{hf}$ peut être pris globalement en compte en modifiant le facteur de Landé nucléaire g_I ; c'est-à-dire que le moment magnétique des noyaux n'est plus égal à $g_I \mu_N (\vec{I}_1 + \vec{I}_2)$ mais à $g_I (1 + \sigma_E) \mu_N (\vec{I}_1 + \vec{I}_2)$,

avec :

$$\sigma_E = - \sum_{v', \Omega'=1} \frac{|\mu_B|}{g_I \mu_N} \frac{h_1(1,1,0)g_1(0,1)}{E_{0vJ} - E_{1v'J}} \quad (16)$$

Il faut remarquer que, comme celui de g_E , le signe de σ_E dépend de la position et de la nature des états perturbateurs. De même, σ_E dépend du niveau de vibration v de l'état électronique Ω , mais dépend très peu du nombre quantique de rotation J .

β) 2ème cas : l'état perturbateur est un état 0^-u

Dans (13), $\Delta\Omega = 0$, on montre que :

$$\sum_K (2K+1)(2J+1) \begin{pmatrix} 1 & 1 & K \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & J & K \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} I & J & F \\ 1 & K & 1 \\ I & J & F \end{Bmatrix}$$

$$= \frac{(-1)^J}{\sqrt{I(I+1)(2I+1)} \sqrt{2F(2F+1)(2F+2)}} \frac{2}{3} \left[-\vec{I} \cdot \vec{F} - 2 \frac{J^2(\vec{I} \cdot \vec{F}) - 3(\vec{F} \cdot \vec{J})(\vec{J} \cdot \vec{I})}{(2J-1)(2J+3)} \right]$$

Et il suffit de reporter cette expression dans (13) pour trouver l'équivalent de la formule (14).

Cependant, il est intéressant de remarquer que lorsque J est grand devant I, $\vec{I} \cdot \vec{F} \approx -2 \frac{J^2(\vec{I} \cdot \vec{F}) - 3(\vec{F} \cdot \vec{J})(\vec{J} \cdot \vec{I})}{(2J-1)(2J+3)}$, et l'expression précédente est nulle. Donc si $J \gg I$, la perturbation par un état 0^-u ne contribue pratiquement pas aux corrections au moment magnétique nucléaire. Comme tous les niveaux que nous étudierons dans la suite auront des valeurs de J suffisamment élevées, nous négligerons pour l'instant la perturbation par des états du type 0^-u .

d) Interprétation physique

L'interprétation physique des corrections au moment magnétique nucléaire que nous venons de calculer est la suivante : le champ magnétique extérieur \vec{B} déforme les orbites électroniques; cette déformation crée au niveau du noyau un champ magnétique \vec{b} , de telle sorte que le noyau "voit" le champ $\vec{B} + \vec{b}$. C'est ce champ $\vec{B} + \vec{b}$ qui interagit avec le moment magnétique du noyau. Le fait qu'un terme tensoriel d'ordre 2 intervienne dans le calcul signifie que \vec{b} n'est pas parallèle à \vec{B} et dépend de l'alignement de la molécule : par exemple \vec{b} n'est pas le même suivant que \vec{B} est parallèle ou perpendiculaire à l'axe de la molécule. On pourrait également dire, ce qui est équivalent, que la présence du moment magnétique $\vec{\mu}_I$ déforme les couches électroniques et que ceci crée un moment magnétique supplémentaire, d'où une modification du moment magnétique nucléaire.

e) Comparaison avec la physique atomique

Enfin, il est intéressant de comparer nos résultats avec ceux qu'on obtiendrait en physique atomique. Les calculs sont alors exactement les mêmes, à ceci près qu'on n'a pas évidemment à prendre la valeur moyenne des opérateurs

électroniques lors de la rotation de la molécule, c'est-à-dire que les $3j$

$\begin{pmatrix} J & k & J' \\ -\Omega & -\Delta\Omega & \Omega' \end{pmatrix}$ n'interviennent pas. En physique atomique, le calcul du terme croisé $H_Z^e H_{hyp}$ conduit à distinguer deux cas :

▪ $J = 0$, il y a symétrie sphérique totale des orbitales électroniques, le terme tensoriel d'ordre 2 n'existe pas (\vec{b} est dans la même direction que \vec{B}). De plus, le terme quadrupolaire électrique H_{EQ} de H_{hyp} n'intervient pas (ni les termes d'ordre plus élevés). Il y a donc seulement modification de g_I .

▪ $J \neq 0$. H_{MD} mais aussi H_{EQ} interviennent, on voit apparaître tous les ordres tensoriels $JJ T^k$.

En physique moléculaire, les états $\Omega = 0$ sont assez analogues à des niveaux atomiques $J = 0$, car dans les deux cas il n'y a pas de moment cinétique électronique. Dans les deux cas, H_{EQ} n'intervient pas pour le calcul de σ_E . Cependant, en physique moléculaire, il n'y a jamais de symétrie sphérique à cause de l'axe moléculaire, c'est pour cela que dans la formule (13) les termes tensoriels $K = 2$ apparaissent même pour $\Omega = 0$.

8) Contribution diagonale à la correction au facteur de Landé nucléaire

a) Calcul de cette correction

En fait, dans notre calcul, nous avons négligé les termes en \vec{A}^2 de l'hamiltonien. Comme nous tenons compte des termes en $\vec{A} \cdot \vec{p}$ au second ordre, cette approximation n'est en principe pas correcte; il faut donc évaluer les termes en \vec{A}^2 .

Le potentiel vecteur auquel est soumis un électron e au point \vec{r}_e est :

$$\vec{A}(\vec{r}_e) = \frac{1}{2} \vec{B} \wedge \vec{r}_e + \frac{\mu_0}{4\pi} g_{I_1} \mu_N \frac{\vec{I}_1 \wedge \vec{r}_{1e}}{r_{1e}^3} + \frac{\mu_0}{4\pi} g_{I_2} \mu_N \frac{\vec{I}_2 \wedge \vec{r}_{2e}}{r_{2e}^3}$$

+ termes tenant compte du spin et de l'impulsion des autres électrons.

\vec{r}_1 et \vec{r}_2 , \vec{I}_1 et \vec{I}_2 sont les positions et les spins des noyaux 1 et 2.

$\vec{r}_{1e} = \vec{r}_e - \vec{r}_1$. $g_{I_1} = g_{I_2} = g_I$. L'origine est placée au centre de symétrie de la molécule. Il faut rajouter à l'hamiltonien : $\sum_e \frac{e^2}{2m} \vec{A}^2(\vec{r}_e)$.

Les termes qui nous intéressent ici sont les termes linéaires en \vec{B} et en \vec{I}_1 ou \vec{I}_2 . Soit H_{ZD}^N l'hamiltonien correspondant. On obtient :

$$H_{ZD}^N = \sum_e \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^2}{2m} g_I \mu_N \frac{(\vec{r}_{1e} \wedge \vec{I}_1)(\vec{r}_e \wedge \vec{B})}{r_{1e}^3} + \sum_e \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^2}{2m} g_I \mu_N \frac{(\vec{r}_{2e} \wedge \vec{I}_2)(\vec{r}_e \wedge \vec{B})}{r_{2e}^3} \quad (17)$$

$$H_{ZD}^N = H_{ZD}^N(1) + H_{ZD}^N(2) \quad (18)$$

On montre facilement, par les mêmes méthodes que celles utilisées au chapitre II pour $H_{hf}(1)$ et $H_{hf}(2)$, qu'à l'intérieur d'un état électronique donné, les éléments de matrice de $H_{ZD}^N(1)$ et $H_{ZD}^N(2)$ sont égaux. On se contente donc de calculer l'un d'entre eux.

$H_{ZD}^N(1)$ se calcule en utilisant les méthodes habituelles de l'algèbre angulaire; on obtient :

$$\begin{aligned} & \langle \Omega v J I F M_F | H_{ZD}^N(1) | \Omega v J I F M_F \rangle \\ &= \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^2}{m} g_I \mu_N B (-1)^{F-M_F} \begin{pmatrix} F & 1 & F \\ -M_F & 0 & M_F \end{pmatrix} (2F+1) \frac{\sqrt{I(I+1)(2I+1)}}{2} \\ & \left[(-1)^{I+J+F+1} \begin{Bmatrix} J & I & F \\ 1 & F & I \end{Bmatrix} \langle \Omega v || \sum_e \frac{\vec{r}_{1e} \cdot \vec{r}_e}{3r_{1e}^3} || \Omega v \rangle + \frac{\sqrt{30}}{6} (-1)^{J-\Omega} (2J+1) \begin{pmatrix} J & 2 & J \\ -\Omega & 0 & \Omega \end{pmatrix} \right. \\ & \left. \begin{Bmatrix} I & J & F \\ I & J & F \\ 1 & 2 & 1 \end{Bmatrix} \langle \Omega v || \sum_e \frac{1}{2} \frac{3z_{1e} z_e - \vec{r}_{1e} \cdot \vec{r}_e}{r_{1e}^3} || \Omega v \rangle \right] \quad (19) \end{aligned}$$

Cet élément de matrice est tout à fait analogue, au point de vue dépendance angulaire, à celui obtenu par perturbation au second ordre (cf. formule (13)), avec un terme proportionnel à I_z et un terme plus complexe qui est le produit tensoriel $(T^1(\vec{I}) \otimes T^2(\vec{J}))_0^1$.

Comme la formule (13), la formule (19) traduit donc une correction au moment magnétique; on l'appelle parfois correction diamagnétique parcequ'elle a

pour origine le terme en \vec{A}^2 de l'hamiltonien, c'est-à-dire le terme diamagnétique. La correction due au mélange entre états électroniques (formule (13)) est parfois appelée "déplacement chimique" parce qu'elle dépend du groupement moléculaire dans lequel se trouve l'atome auquel on s'intéresse et pour une molécule donnée, de l'état électronique. Cette distinction n'a pas un sens physique précis, car si on change la jauge choisie pour le champ magnétique extérieur, les deux corrections sont changées et seule leur somme garde une valeur constante. En ce qui concerne le problème que nous étudions, nous avons choisi une jauge : $\vec{A}(\vec{r}_e) = \frac{1}{2} \vec{B} \wedge \vec{r}_e$, l'origine étant placée au centre de la molécule. Nous allons évaluer, avec une bonne précision dans cette jauge, la correction diagonale (diamagnétique). La comparaison avec la mesure expérimentale permettra d'obtenir la contribution des termes de mélange entre états électroniques.

Cette évaluation est faite dans l'appendice III-a : on montre que pour une molécule lourde avec un grand nombre d'électrons comme l'iode, $H_{ZD}^N(1)$ peut se mettre, avec une bonne approximation, sous une forme très simple :

$$H_{ZD}^N(1) \approx -g_I \sigma_D \mu_N \vec{B} \cdot \vec{I}$$

$$\sigma_D = -\alpha^2 \frac{a_0}{3} \sum_e \left\langle \frac{1}{r_{1e}} \right\rangle \approx \sigma_{\text{atom.}}$$

du noyau 1

α est la constante de structure fine et a_0 le rayon de Bohr

($\alpha^2 a_0 = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^2}{m}$). La sommation porte sur tous les électrons du noyau 1.

$\sigma_{\text{atom.}}$ est la correction diamagnétique pour chacun des atomes identiques qui constituent la molécule. Or $\sigma_{\text{atom.}}$ est connu à partir des résultats de physique atomique. Par exemple, pour l'atome d'iode, $\sigma_{\text{atom.}} \approx 5 \cdot 10^{-3}$. Donc, pour la molécule I_2 , $\sigma_D \approx -5 \cdot 10^{-3}$.

L'ordre de grandeur des termes négligés est $\sigma_D \frac{a_0}{\langle r \rangle}$, r étant la distance des noyaux, $a_0 = 0,5 \text{ \AA}$. Pour la molécule d'iode, $r \approx 3 \text{ \AA}$. La précision est donc d'environ 15%.

b) Interprétation physique de H_{ZD}^N

Cette correction diamagnétique est due en fait à la précession de Larmor : sous l'action du champ magnétique extérieur appliqué, la vitesse de l'électron est modifiée d'une quantité $\Delta \vec{v} = \frac{1}{2} \frac{e}{m} \vec{B} \wedge \vec{r}_e$. Ce changement de vitesse modifie la densité du courant électronique et crée au niveau du noyau un champ magnétique $\Delta \vec{B}$ opposé à \vec{B} (loi de Lenz). On peut calculer $\Delta \vec{B}$ par cette méthode; en supposant la symétrie sphérique du courant électronique, on montre que le champ magnétique vu par le noyau est égal à \vec{B} ($1 - \sum \frac{\mu_0 e^2}{4\pi m} \langle \frac{1}{3r_e} \rangle$). C'est d'ailleurs le calcul original qu'avait fait LAMB en 1947 et qui lui avait permis de donner l'expression de σ_{atom} .

9) Hamiltonien Zeeman effectif pour un état moléculaire $\Omega = 0$

a) Expression de H_Z eff

Si on rassemble tous les résultats des paragraphes précédents, on obtient l'hamiltonien Zeeman effectif d'un état moléculaire $\Omega = 0$.

Dans la limite où J est grand devant I, il est particulièrement simple :

$$H_{Z \text{ eff}} = -(g_r + g_E) \mu_N J_Z B - g_I (1 + \sigma_D + \sigma_E) \mu_N J_Z B \quad (21)$$

On pose parfois $g_J = g_E + g_r$ et $g_I = g_I (\sigma_D + \sigma_E)$, g_I et σ_D sont connus. Dans le cas de l'iode, $g_I = 1,12$ et $\sigma_D = 5.10^{-3}$. Tous les facteurs de Landé sont exprimés ici en unité de magnéton nucléaire.

Si J et I sont du même ordre de grandeur, il faut tenir compte du caractère tensoriel des corrections associées à σ_E . Dans ce cas-là, l'hamiltonien Zeeman effectif dépend des états perturbateurs. Si on n'a aucune idée concernant ces états, il faut écrire $H_{Z \text{ eff}}$ avec deux paramètres représentant les corrections associées à σ_E au lieu d'un seul. On peut par exemple choisir un paramètre par ordre tensoriel (σ_E^0 et σ_E^2). Dans cette hypothèse, $H_{Z \text{ eff}}$ s'écrit :

$$H_{Z \text{ eff}} = -(g_r + g_E) \mu_N J_z B - g_I \left(1 + \sigma_D + \frac{2}{3} \sigma_E^0\right) \mu_N I_z B$$

$$- g_I \mu_N \frac{2}{3} \sigma_E^2 \left(\frac{3\vec{J} \cdot \vec{I} J_z - J^2 I_z}{(2J-1)(2J+3)} \right) B \quad (22)$$

On peut aussi choisir un paramètre par type d'état perturbateur $\sigma_E(1u)$ et $\sigma_E(0^-u)$, dans ce cas :

$$H_{Z \text{ eff}} = -(g_r + g_E) \mu_N J_z B - g_I \left(1 + \sigma_D + \frac{2}{3} \sigma_E(1u) + \frac{2}{3} \sigma_E(0^+u)\right) \mu_N I_z B$$

$$- g_I \mu_N \frac{2}{3} \left(\sigma_E(1u) - 2\sigma_E(0^-u) \right) \left(\frac{3\vec{J} \cdot \vec{I} J_z - J^2 I_z}{(2J-1)(2J+3)} \right) B \quad (22')$$

Dans la pratique, nous avons surtout étudié des niveaux pour lesquels J est grand devant I et nous avons utilisé la forme (21) de l'hamiltonien Zeeman effectif.

b) Facteur de Landé d'un sous-niveau hyperfin $|\Omega v J \epsilon F\rangle$

Dans la limite des champs magnétiques faibles, le facteur de Landé d'un sous-niveau hyperfin $|\Omega v J \epsilon F\rangle$ se calcule aisément à partir des formules (21), (22) et (22') :

$$g_{\epsilon F} = \sum_I |\alpha(\epsilon, I, J, F)|^2 g_{IF} \quad ; \quad (23)$$

avec la forme (21) de $H_{Z \text{ eff}}$, g_{IF} est égal à :

$$g_{IF} = g_J \frac{\vec{J} \cdot \vec{F}}{F^2} + (g_I + g_1) \frac{\vec{I} \cdot \vec{F}}{F^2}$$

On rappelle que $|\Omega v J \epsilon F\rangle = \sum_I |\alpha(\epsilon, I, J, F)|^2 |\Omega v J I F\rangle$ (cf. chapitre II).

On doit remarquer que si $|g_J J| \gg (g_I + g_1) I$, tous les sous-niveaux hyperfins ont pratiquement le même facteur de Landé égal à g_J . Par contre, dans le cas où $|g_J J| \sim (g_I + g_1) I$, le facteur de Landé varie fortement d'un sous-niveau hyperfin à l'autre; il peut même changer de signe si g_J et $g_I + g_1$ sont de signes opposés.

II. ETUDE EXPERIMENTALE DES FACTEURS DE LANDE DES SOUS-NIVEAUX HYPERFINS DE L'ETAT $B^3\Pi_0^+$ DE L'IODE

1) Méthodes expérimentales utilisées

Pour mesurer les facteurs de Landé des sous-niveaux hyperfins de l'état B de l'iode, nous avons utilisé deux techniques expérimentales :

a) La première est celle de la dépolarisation magnétique ou Effet Hanle. Ces expériences sont expliquées en détail dans les thèses de 3ème cycle de J. VIGUÉ et de M. BROYER. Nous rappelons seulement les faits essentiels. Dans ces expériences, tous les sous-niveaux hyperfins sont excités simultanément, de telle sorte que les courbes observées sont une superposition des courbes d'effet Hanle de tous les sous-niveaux hyperfins. Si les facteurs de Landé g_{CF} sont presque identiques ($J \gg I$), les courbes obtenues sont lorentziennes et on peut seulement mesurer le produit $g_J \tau$, où τ est la durée de vie du niveau excité. Si les facteurs de Landé g_{CF} sont très différents (J pas trop grand devant I), les courbes obtenues sont violemment non lorentziennes et nous avons montré ⁽¹¹⁾ ⁽¹²⁾ que dans ces conditions on pouvait mesurer simultanément τ et le rapport $g_J / g_I + g_1$.

b) L'autre méthode utilisée est celle des résonances en lumière modulée introduite par CORNEY et SERIES ⁽⁸⁾. Le principe de telles expériences est le suivant : l'intensité du faisceau laser excitateur est modulé à une fréquence fixe ω et la modulation de la lumière de fluorescence est détectée à la même fréquence ω . Quand le champ magnétique varie, une résonance est observée lorsque $\hbar\omega$ est égal à l'écart Zeeman dans l'état excité. Comme pour l'effet Hanle, l'excitation et la détection doivent se faire en lumière cohérente. Cette méthode permet de mesurer les facteurs de Landé g_{CF} de chacun des sous-niveaux hyperfins. Tous les détails concernant le dispositif expérimental et le calcul théorique des signaux sont donnés dans la thèse de 3ème cycle de M. BROYER. On retiendra cependant qu'avec des polarisations linéaires et perpendiculaires au champ magnétique à l'excitation et à la détection, on provoque des transitions $\Delta m_F = \pm 2$. et la résonance est obtenue lorsque $\hbar\omega = 2g_{\text{CF}} \mu_N B$.

2) Niveaux étudiés

Nous avons utilisé les diverses raies des lasers à Argon et à Krypton ionisé pour exciter l'état B de l'iode. Comme les coïncidences étaient nombreuses, il a fallu parfois procéder avec un laser monomode, sans que cela soit toujours nécessaire. Les raies étudiées dans le cadre de ce travail sont les suivantes :

a) Raie 5208 Å d'un laser à Krypton ionisé

Le niveau étudié correspond à $v = 40$ et $J = 77$. Cette raie excite également très faiblement d'autres niveaux (⁹), mais il n'est pas nécessaire d'utiliser un laser monomode, car l'intensité de fluorescence provenant de ces niveaux est négligeable. La technique utilisée est celle des résonances en lumière modulée. Seul g_J a pu être mesuré car J étant très grand, tous les sous-niveaux hyperfins ont pratiquement le même facteur de Landé.

b) Raie 5145 Å d'un laser à Argon ionisé

Deux niveaux sont principalement excités : $v = 43$, $J = 12$ et $J = 16$. Il y a d'autres niveaux excités (¹⁰), mais leur intensité est faible et on peut la considérer comme négligeable. La technique utilisée est l'effet Hanle. Le laser est multimode de façon à exciter également tous les sous-niveaux hyperfins. J étant faible, les courbes d'effet Hanle observées sont non lorentziennes (¹¹)(¹²). Nous avons donc pu mesurer τ et $g_J / (g_I + g_1)$ en supposant, ce qui est raisonnable, que ces paramètres sont les mêmes pour les deux niveaux excités. En toute rigueur, puisque J est faible, on doit tenir compte du caractère tensoriel de g_1 . Cependant, comme nous le verrons dans la suite, pour ce niveau g_1 est faible devant g_I et cela à peu d'incidence. De toute façon, on ne peut mesurer à la fois g_J et g_1 mais seulement le rapport $g_J / (g_I + g_1)$.

Il aurait été intéressant d'étudier ces deux niveaux par la technique des résonances en lumière modulée. Nous l'avons tenté, mais le spectre de résonances observées contient 42 résonances dispersées entre 0 et 10 kGauss (pour une excitation à 1 MHz). Il est inextricable, le rapport signal sur bruit sur chacune de ces résonances étant extrêmement faible. De plus, dès que le champ magnétique devient grand

(~ 5 kGauss), l'effet Zeeman quadratique (terme n° 3 de la formule (8)) peut commencer à jouer un rôle et élargir tellement les résonances qu'elles deviennent inobservables. L'évaluation précise de l'effet des termes en B^2 sera faite dans la thèse de J. VIGUÉ.

c) Raie 5017 Å d'un laser à Argon ionisé

Cette raie est proche de la limite de convergence du spectre d'absorption de l'état B de l'iode (4995 Å) et les niveaux excités sont donc assez voisins de la limite de dissociation de l'état B de l'iode. L'identification des niveaux excités par cette raie n'avait pas été faite avant notre travail et nous avons dû la réaliser.

Si on utilise un laser de forte puissance, par exemple SPECTRA PHYSICS 10 watts, modèle 170, qui fournit environ 800 mW sur la raie 5017 Å, le spectre de fluorescence observé possède une structure qui indique qu'un grand nombre de niveaux sont excités simultanément. La figure 2 montre la structure du groupe de raies de fluorescence $v \rightarrow v'' = 0$, dans laquelle se trouve la raie laser excitatrice. On dénombre 5 raies intenses correspondant à 5 niveaux excités.

Le spectre de fluorescence a été étudié avec un monochromateur THR JOBIN YVON de pouvoir de résolution 100.000. La séparation spectrale de deux raies de chaque doublet de fluorescence est mesurée avec une précision de $\pm 0,15 \text{ cm}^{-1}$. Cela permet d'obtenir la valeur du nombre quantique de rotation J de l'état excité à ± 1 unité près. De plus, les raies d'absorption de l'iode dans cette zone spectrale peuvent être calculées à $\pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ près en utilisant les constantes moléculaires de l'état $B^3\Pi_{0+u}$ (13) et celles de l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$ (13). Les 5 transitions ont ainsi été identifiées. Les résultats obtenus sont les suivants :

61 - 0 P(12), 62 - 0 R(26), 64 - 0 R(39), 67 - 0 R(49), 70 - 0 R(54).

Dans la région $v = 70$, une erreur de une unité sur J provoque une erreur de une unité sur v . L'identification est donc difficile, alors que pour les niveaux de v plus faibles, elle est sans ambiguïté. En fait, la raie 71 - 0 R(55) pourrait, d'après les calculs "théoriques", être également excitée par la raie laser 5017 Å.

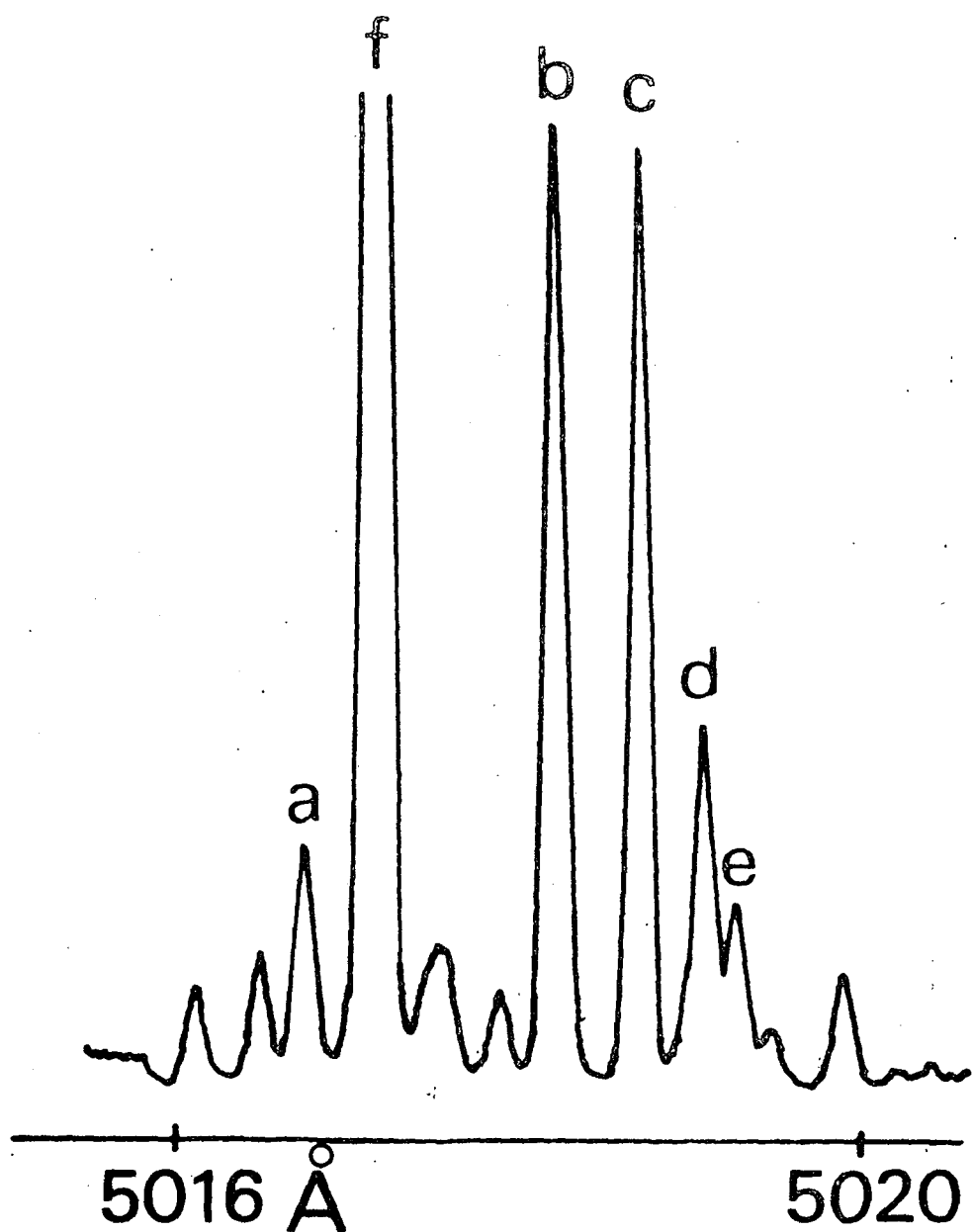


FIGURE 2 III : Spectre de fluorescence excité à 5017 Å, lorsque la puissance du laser est égale à 800 mWatt. On ne montre ici que le groupe de raies dans lequel se trouve la raie laser. Les raies a, b, c, d et e correspondent respectivement aux niveaux de vibration $v = 61, 62, 64, 67, 70$ de l'état excité. Les autres raies plus faibles correspondent très probablement à des transferts collisionnels entre niveaux de rotation de l'état excité. La raie f est la raie laser.

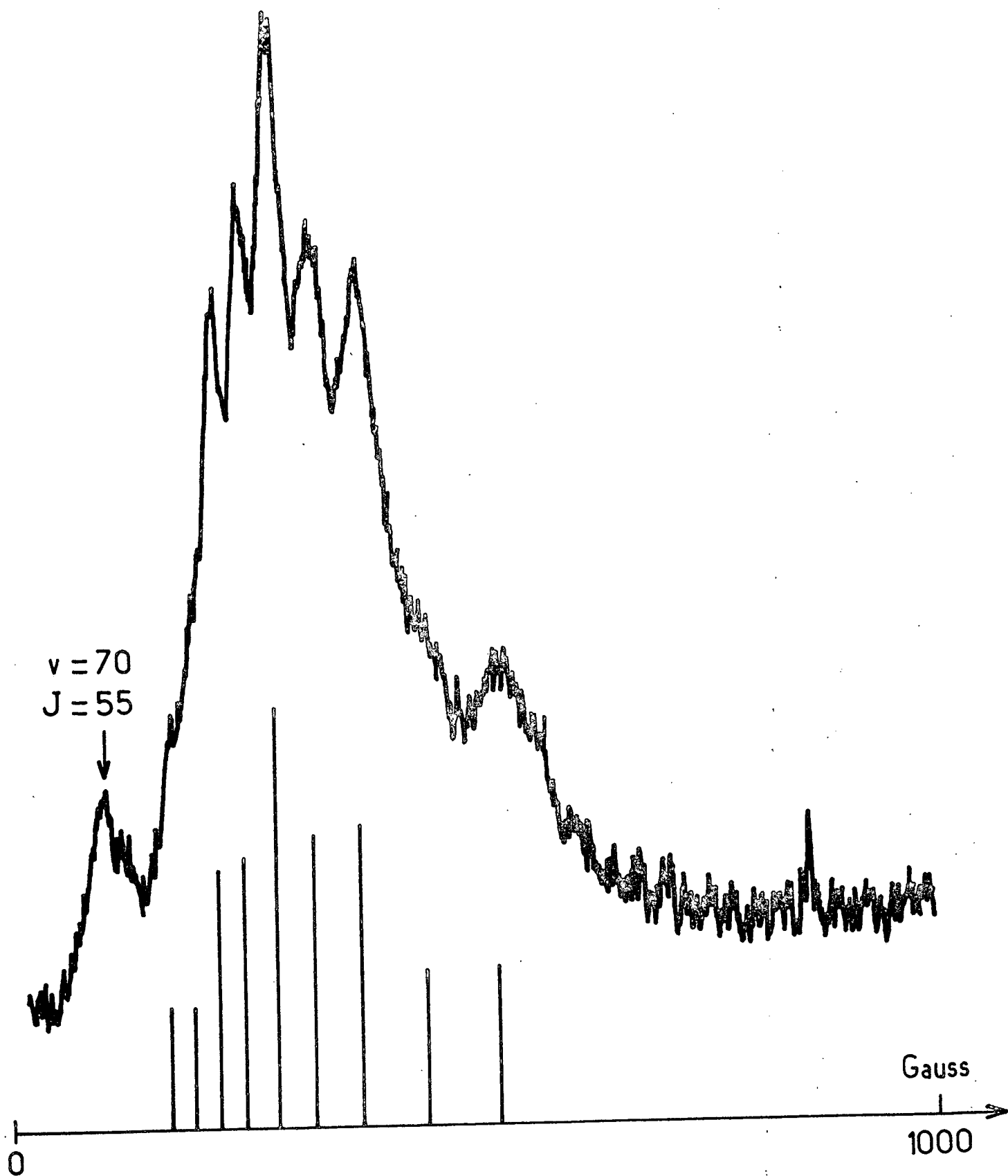


FIGURE 3 III : Intensité de la modulation de la lumière de fluorescence à 800 kHz en fonction du champ magnétique pour le niveau $v = 62$, $J = 27$. La pression d'iode est de 4 mtorr. On a représenté les intensités théoriques des résonances et leur position pour $g_J = -1.85$ et $\sigma_E g_I = 3.65$.

Cependant, nous n'avons pas trouvé la raie correspondante dans le spectre de fluorescence, même avec un laser monomode. Cela n'est pas trop surprenant, car les calculs de position de raies à partir des constantes spectroscopiques deviennent un peu plus imprécis aussi près de la limite de dissociation.

Ce que nous avons vérifié avec soin, c'est que dans les conditions où nous avons observé les résonances en lumière modulée correspondant à $v = 70$, il y avait un seul niveau excité de J élevé. Toutes les mesures spectroscopiques de largeur du doublet de fluorescence correspondant donnent $54,5 < J < 55$. Il s'agit donc bien de la raie $70 - 0 R(54)$.

3) Résultats obtenus

La table 1 montre l'ensemble des résultats obtenus sur ces niveaux.

Les mesures concernant $v = 40$ et $v = 43$ étaient déjà discutées dans les thèses de 3ème cycle de M. BROYER et J. VIGUÉ; on en trouvera un résumé dans la référence (12). Nous allons discuter plus en détail les expériences concernant la raie 5017 \AA .

a) $v = 62, J = 27$

Pour étudier ce niveau, il n'est pas nécessaire d'utiliser un laser monomode, il suffit de limiter la puissance du laser à 200 mW. La largeur spectrale de la raie laser qui est de 7 GHz environ à 800 mWatt devient alors égale à 3 ou 4 GHz. Dans ces conditions, seuls les niveaux $v = 62, J = 27$ et $v = 70, J = 55$ sont excités, et 10% seulement de la lumière de fluorescence provient du niveau $v = 70$. La figure 3 montre le spectre de résonances en lumière modulée observé pour une fréquence de modulation du faisceau laser de 800 kHz. Les résonances correspondant à $v = 70$ sont faibles et nettement séparées de celles correspondant à $v = 62$. L'avantage d'utiliser un laser multimode, c'est qu'on est sûr d'exciter également toutes les composantes hyperfines.

Le spectre des résonances correspondant à $v = 62$ comprend 9 résonances et s'interprète de la façon suivante : J est impair (= 27), donc l'état excité est un état para, $I = 0, 2, 4$ et F prend 9 valeurs comprises entre 23 et 31. Or,

dès que J est supérieur à 20, les facteurs de Landé $g_{\epsilon F}$ des sous-niveaux hyperfins ayant la même valeur de F sont pratiquement égaux (cf. les formules (23)). Par conséquent, on observe 9 résonances.

Pour déterminer les valeurs des paramètres g_J et σ_E , nous mesurons expérimentalement la position des 9 résonances; ces positions sont comparées avec les positions théoriques des résonances obtenues pour différentes valeurs des paramètres g_J et σ_E . Lorsque pour une valeur de F donnée, il y a plusieurs sous-niveaux hyperfins, on considère qu'ils ont le même facteur de Landé et qu'il est égal à la valeur moyenne des différents g_{IF} . Cela constitue une très bonne approximation et évite de calculer les paramètres $\alpha(I, \epsilon, J, F)$, d'autant que si pour $v = 62$, la structure hyperfine est connue, elle ne l'est pas pour $v = 64, 67$ et 70 . Enfin, un programme de calcul sur ordinateur est utilisé pour minimiser l'écart quadratique moyen selon les techniques habituelles.

L'accord entre les positions théoriques et expérimentales des résonances est excellent et l'écart quadratique moyen minimum obtenu est inférieur ou égal aux erreurs expérimentales estimées. Cela signifie qu'on est capable de tester l'hamiltonien effectif utilisé. Sur la figure 3 sont indiquées les positions théoriques des différentes résonances avec leurs intensités, pour la meilleure valeur des paramètres g_J et σ_E .

Le spectre de résonance a été également observé à d'autres fréquences de modulation : 1,5 MHz, 3 MHz, 5 MHz, 10 MHz. La position moyenne des résonances se déplace bien conformément à la formule $\hbar\omega = 2g_{\epsilon F} \mu_N B$, mais le spectre de résonance se déforme et dès qu'on atteint une fréquence de 3 MHz, on ne retrouve plus la figure 3. Il ne semble pas qu'il faille attribuer cet effet à un découplage hyperfin qui ne se produit pas pour un champ magnétique aussi faible que 1000 ou 2000 Gauss. En réalité, c'est l'effet Zeeman en $B^2 M_F^2$ qui est responsable de la déformation des spectres de résonances en lumière modulée; nous n'avons pas étudié en détail ce terme ici, mais on peut très bien, pour estimer cet effet, utiliser la thèse de 3ème cycle de M. BROYER et en particulier son appendice 3.

TABLE 1 : L'ensemble des mesures concernant g_J , σ_E et c_E . Les valeurs de c_E sont celles des références (14) et (16)

V	40	43	62	64	67	70
E_V (cm^{-1})	3634	3773	4283	4306	4334	4354
B_V (cm^{-1})	0,020	0,019	0,012	0,010	0,0093	0,0071
g_J	$-0,32 \pm 0,04$	$-0,4 \pm 0,1$	$-1,82 \pm 0,06$	$-2,7 \pm 0,3$	$-3,6 \pm 0,6$	$-5,45 \pm 0,15$
σ_E g_I			$3,65 \pm 0,4$	$7,5 \pm 1,7$		$18,8 \pm 2,5$
c_E (KHz)	152 ± 6	$186,9 \pm 0,6$	944 ± 60			
$10^3 \frac{g_E}{c_E}$	$2,11 \pm 0,3$	$2,14 \pm 0,5$	$1,92 \pm 0,2$			
$\frac{g_E}{g_I} \frac{\sigma_E}{\sigma_V} B_V$			$41,5 \pm 4$	36 ± 9		41 ± 6

La largeur des résonances due à cet effet est proportionnelle à $\frac{g_J}{g_{cF}} \frac{Br^2}{J}$ où Br est le champ auquel a lieu la résonance. Par exemple, pour la résonance de la figure 3 qui se produit au champ maximum (~ 500 gauss), on peut calculer que le terme en $B^2M_F^2$ élargit la résonance d'environ 30 gauss, ce qui correspond à peu près à ce qu'on observe, la largeur expérimentale de cette résonance étant d'environ 100 gauss (50 gauss environ étant dû à la largeur naturelle). Une conséquence de cet effet est qu'on ne peut pas, pour augmenter la résolution, augmenter la fréquence des résonances en lumière modulée; il y a en fait une zone de fréquence optimum; en dessous de cette zone, la résolution est trop faible : on est gêné par la largeur naturelle des raies; au-delà, c'est l'effet Zeeman quadratique qui intervient et brouille les résonances.

b) $v = 64, J = 40$

Il est nécessaire, pour étudier ce niveau, d'opérer avec un laser monomode. Avant d'enregistrer un spectre de résonances en lumière modulée, on observe un spectre de fluorescence afin de s'assurer que le niveau excité est bien $v = 64, J = 40$.

Comme J est impair, l'état excité est un état ortho et on observe 11 résonances correspondant aux 11 valeurs de F . L'identification de ces résonances est délicate, car le laser étant monomode et la largeur Doppler étant légèrement inférieure à celle due à la structure hyperfine, les différentes composantes hyperfines ne sont pas excitées avec la même intensité. De plus cette raie 64 - 0 R(39) est en coïncidence partielle avec la raie 67 - 0 R(49). Ceci explique que la précision des mesures de g_J et σ_E soit beaucoup plus faible pour ce niveau.

Le spectre de résonances a été observé pour une modulation du faisceau laser de 3 et de 5 MHz. Comme pour $v = 62$, la largeur des résonances ne s'explique pas uniquement à partir de la durée de vie, mais également par l'effet Zeeman en $B^2M_F^2$.

$$c) \underline{v = 67, J = 50}$$

Pour ce niveau, même avec un laser monomode, il est impossible d'obtenir les résonances de tous les sous-niveaux hyperfins, à cause de la coïncidence avec la raie 64 - 0 R(39) et parce que la raie 67 - 0 R(49) est nettement moins intense. De plus, les spectres de résonances de ces deux niveaux ne sont pas complètement séparés comme pour $v = 62$ et $v = 70$. En conséquence, g_J a pu être mesuré, mais pas σ_E .

$$d) \underline{v = 70, J' = 55}$$

L'étude de ce niveau est réalisée avec un laser monomode afin de favoriser au maximum l'excitation du niveau $v = 70$ pour lequel l'intensité de la fluorescence est faible. Un spectre de fluorescence est enregistré avant chaque spectre de résonances en lumière modulée pour s'assurer que le niveau étudié est bien $v = 70$.

L'état excité est un état para ($J = 55$) et on observe 9 résonances. Le spectre a été enregistré pour les fréquences de modulation 3 MHz et 5 MHz. Il n'est pratiquement pas déformé lorsqu'on passe de l'une à l'autre par l'effet Zeeman en $B^2 M_F^2$. Ceci est normal car Br est 3 fois plus petit et J deux fois plus grand que pour le niveau $v = 62$.

La figure 4 montre le bon accord entre les positions théoriques et expérimentales des résonances pour une fréquence de modulation de 3 MHz. Les intensités des résonances indiquées sur la figure 4 sont celles qu'on obtiendrait en supposant une excitation "broad line". Comme en fait le laser est monomode, il est normal que l'accord sur les intensités soit moins bon.

$$e) \underline{v = 61, J = 12}$$

Les tentatives pour observer un spectre de résonances en lumière modulée sur ce niveau se sont soldées par un échec : les résonances sont trop dispersées (J étant faible, il doit y avoir 21 et non 11 résonances) et le rapport signal sur bruit sur chacune d'entre elles est trop faible. De plus, l'effet Zeeman quadratique élargit les résonances et, en même temps, diminue leur intensité, donc également le rapport signal sur bruit.

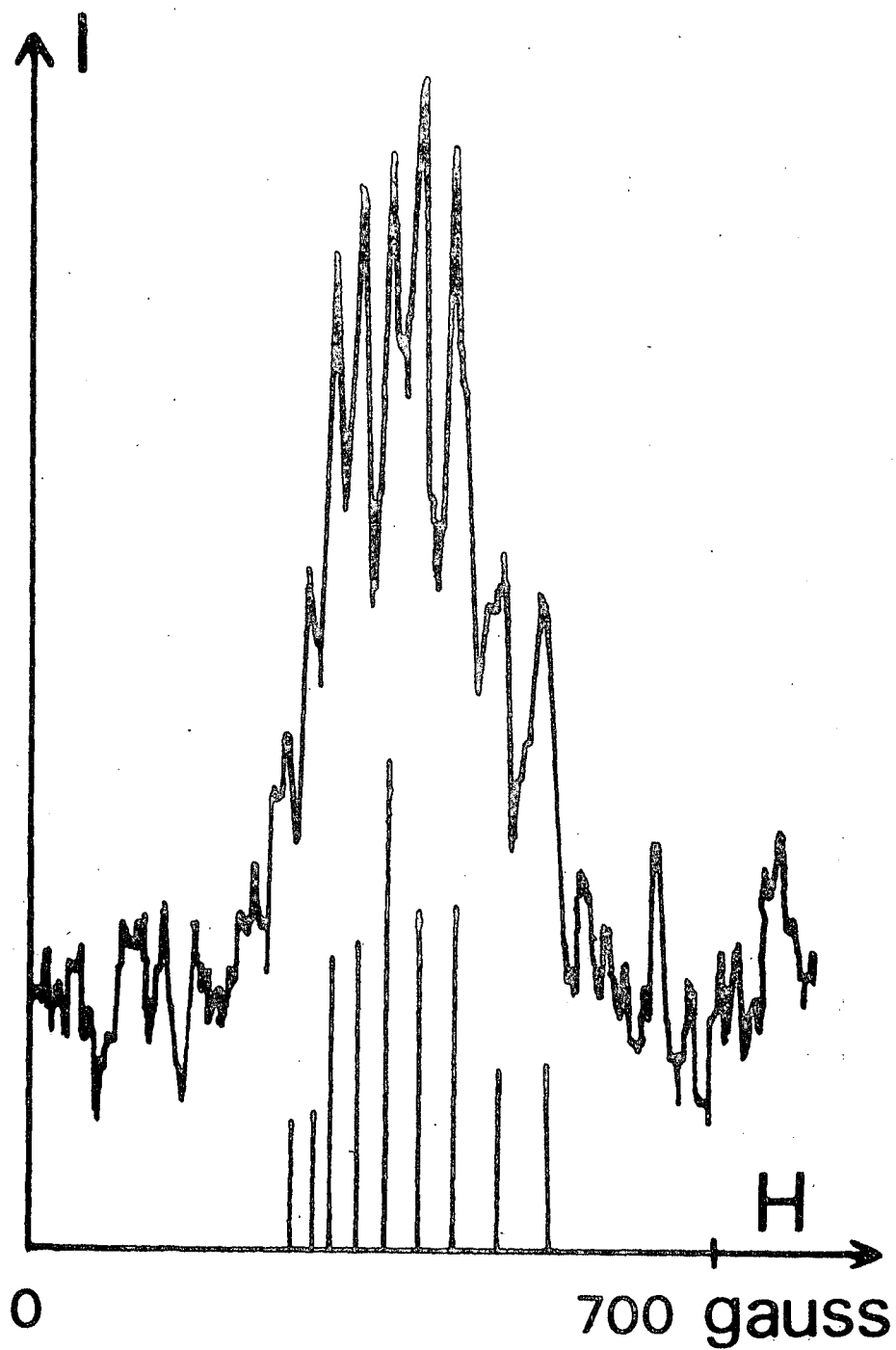


FIGURE 4 III : Intensité de la modulation de la lumière de fluorescence à 3 MHz en fonction du champ magnétique pour le niveau $v = 70$, $J = 55$. La pression d'iode est 11 mtorr. On a représenté les intensités théoriques des résonances et leur position pour $g_J = -5.45$ et $\sigma_E g_I = 18.8$.

4) Interprétation des résultats

Nos expériences ont permis de mesurer σ_E et g_J ; comme g_r est très faible, de l'ordre de $\frac{1}{100} \mu_N$, on peut considérer que $g_J \approx g_E$. De plus, des expériences d'absorption saturée ont permis de mesurer ⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾ c_E pour un certain nombre de niveaux; les résultats de ces dernières mesures sont également indiqués sur la table 1.

D'après la théorie que nous avons développée :

$$g_E = \frac{|\mu_B|}{\mu_N} \sum_{\Omega'v'} \frac{\langle 0^+ uv || \frac{\kappa^2}{2\mu r^2} (L_- + S_-) || 1v' \rangle \langle 1uv' || L_+ + g_S S_+ || 0^+ uv \rangle}{E_{0vJ} - E_{\Omega'v'J}} \quad (24)$$

$$g_I \sigma_E = - \frac{|\mu_B|}{\sqrt{2} \mu_N} \sum_{\Omega'v'} \frac{h_1(1, 0^+ u, 1u) \langle 1uv' || (L_+ + g_S S_+) || 0^+ uv \rangle}{E_{0vJ} - E_{\Omega'v'J}} \quad (25)$$

$$c_E = -\sqrt{2} \sum_{\Omega'v'} \frac{h_1(1, 0^+ u, 1u) \langle 1uv' || \frac{\kappa^2}{2\mu r^2} (L_+ + S_+) || 0^+ uv \rangle}{E_{0vJ} - E_{\Omega'v'J}} \quad (26)$$

Les états Ω' responsables de la perturbation sont tous des états du type $1u$ et la sommation pour les 3 formules précédentes s'effectue exactement sur les mêmes états. Les états du type $0^+ u$ pourraient éventuellement intervenir dans σ_E . Pour le mettre en évidence, il faudrait étudier des niveaux où J et I sont du même ordre de grandeur, ce que nous n'avons pas fait.

a) Comparaison avec les valeurs des constantes σ_E , g_E et c_E

Supposons, ce qui est raisonnable, que les éléments de matrice réduits électroniques dépendent peu de la distance internucléaire. Alors

$$h_1(1, 0^+ u, 1u) = \langle v | v' \rangle h'_1(1, 0^+ u, 1u) \\ \langle 1uv' || L_+ + g_S S_+ || 0^+ uv \rangle = \langle v' | v \rangle \langle 1u | L_+ + g_S S_+ | 0^+ u \rangle$$

En ce qui concerne l'élément de matrice $\langle 0^+ uv || \frac{\kappa^2}{2\mu r^2} (L_- + S_-) || 1uv' \rangle$, il faut tenir compte de $1/r^2$. Une des approximations habituellement utilisée est d'écrire :

$$\langle 0^+ uv || \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (L_- + S_-) || 1uv' \rangle \sim \langle v | \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} | v \rangle \langle 0^+ uv || (L_- + S_-) || 1uv' \rangle$$

$$\sim Bv \langle v | v' \rangle \langle 0^+ u || L_- + S_- || 1u \rangle .$$

Avec ces approximations, g_E , $g_I \sigma_E$ et c_E contiennent en facteur $\sum_{v'} \frac{|\langle v' | v \rangle|^2}{E_{0vJ} - E_{\Omega'v'J'}}$. Si de plus on suppose qu'un seul état électronique Ω' intervient, on a alors les relations : $\frac{g_E}{g_I \sigma_E Bv} = c_1$ et $\frac{g_E}{c_E} = c_2$ où c_1 et c_2 sont des constantes.

Les valeurs expérimentales de c_1 et c_2 sont indiquées sur la table 1 pour les différents niveaux où les mesures ont été faites. On voit que c_1 et c_2 sont raisonnablement constants.

De plus, les valeurs des constantes c_1 et c_2 peuvent être estimées à partir de l'ordre de grandeur des différents hamiltoniens V , H_Z^e et H_{hf} . On trouve ainsi $c_2 \sim \frac{H_Z^e / B}{\mu_N H_{hf}}$ d'où $c_2 \sim 2.10^{-3} \text{ (kHz)}^{-1}$. De même $c_1 \sim \frac{2}{H_{hf}}$, d'où $c_1 \sim 60 \text{ cm}$ (Bv étant exprimé en cm^{-1}). Ces estimations qui donnent seulement le bon ordre de grandeur sont en bon accord avec les résultats de la table 1.

Nous ferons enfin une dernière remarque concernant les signes des différentes constantes. c_E et $g_I \sigma_E$ sont de mêmes signes si $\langle 1u || (L_+ + g_S S_+) || 0^+ u \rangle$ et $\langle 1u || L_+ + S_+ || 0^+ u \rangle$ sont de mêmes signes. Dans ce cas, g_E est obligatoirement négatif. Or les résultats expérimentaux sont les suivants : $g_E < 0$, $c_E > 0$ et $g_I \sigma_E > 0$ en accord complet avec les prévisions théoriques. Le fait que σ_E soit positif signifie qu'en réalité, il n'y a pas blindage mais antiblindage du moment magnétique du noyau. Ceci n'est pas pour nous étonner; on sait que les termes de perturbation au 2ème ordre donnent une correction au moment magnétique nucléaire dont le signe dépend du niveau perturbateur. D'ailleurs, dans l'état fondamental de la molécule d'hydrogène, le terme de perturbation au second ordre traduit également un antiblindage (18).

b) Interprétation des variations des différentes constantes au voisinage de la limite de dissociation

g_E , $g_I \sigma_E$ et c_E augmentent de façon radicale lorsqu'on s'approche de la limite de dissociation de l'état $B^3\Pi_0^+ u$. La figure 5 illustre cette propriété :

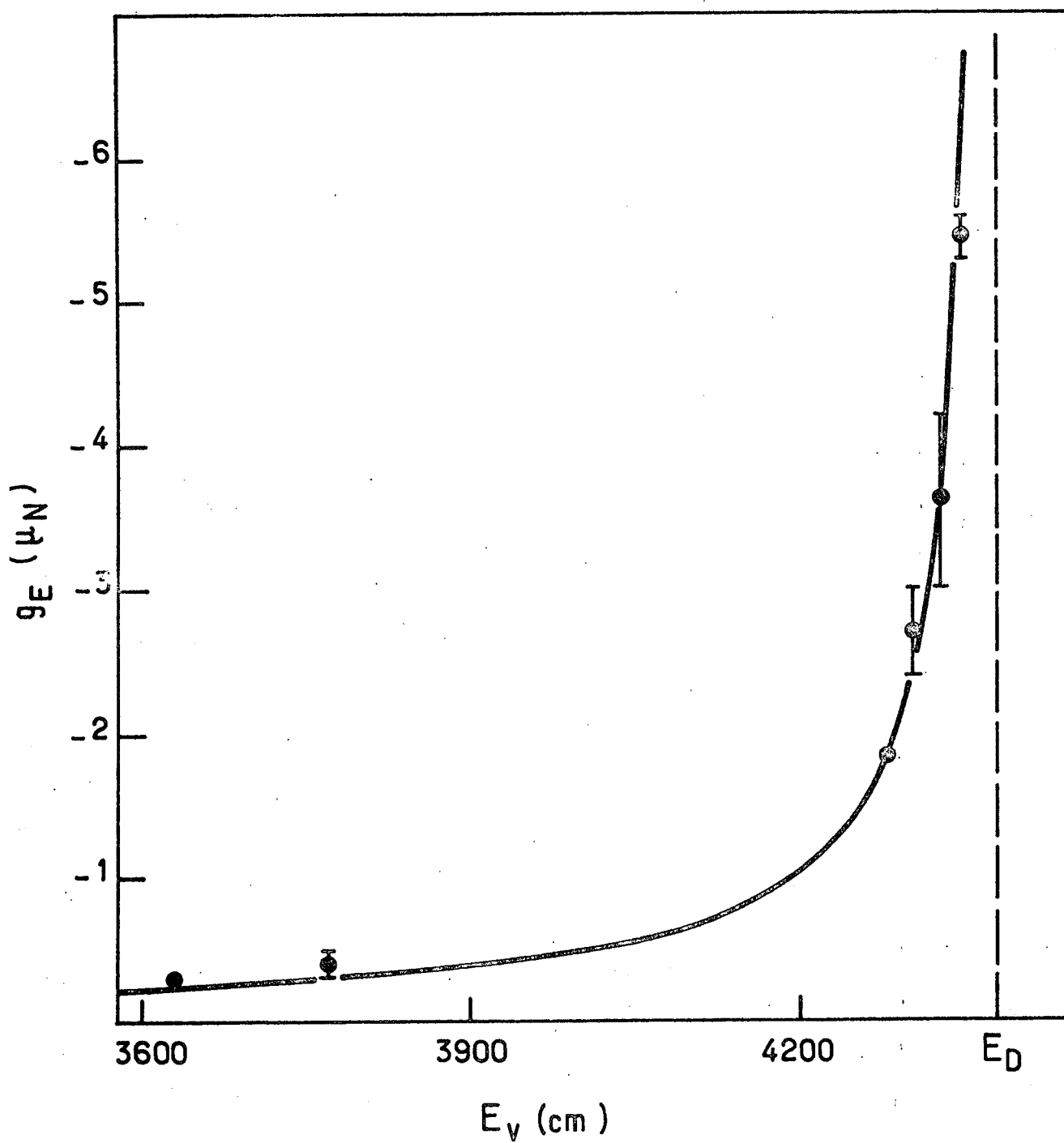


FIGURE 5 III : g_E en fonction de l'énergie de vibration E_v . La courbe continue correspond à $g_E = -\frac{180}{E_D - E_v}$. Les points sont expérimentaux.

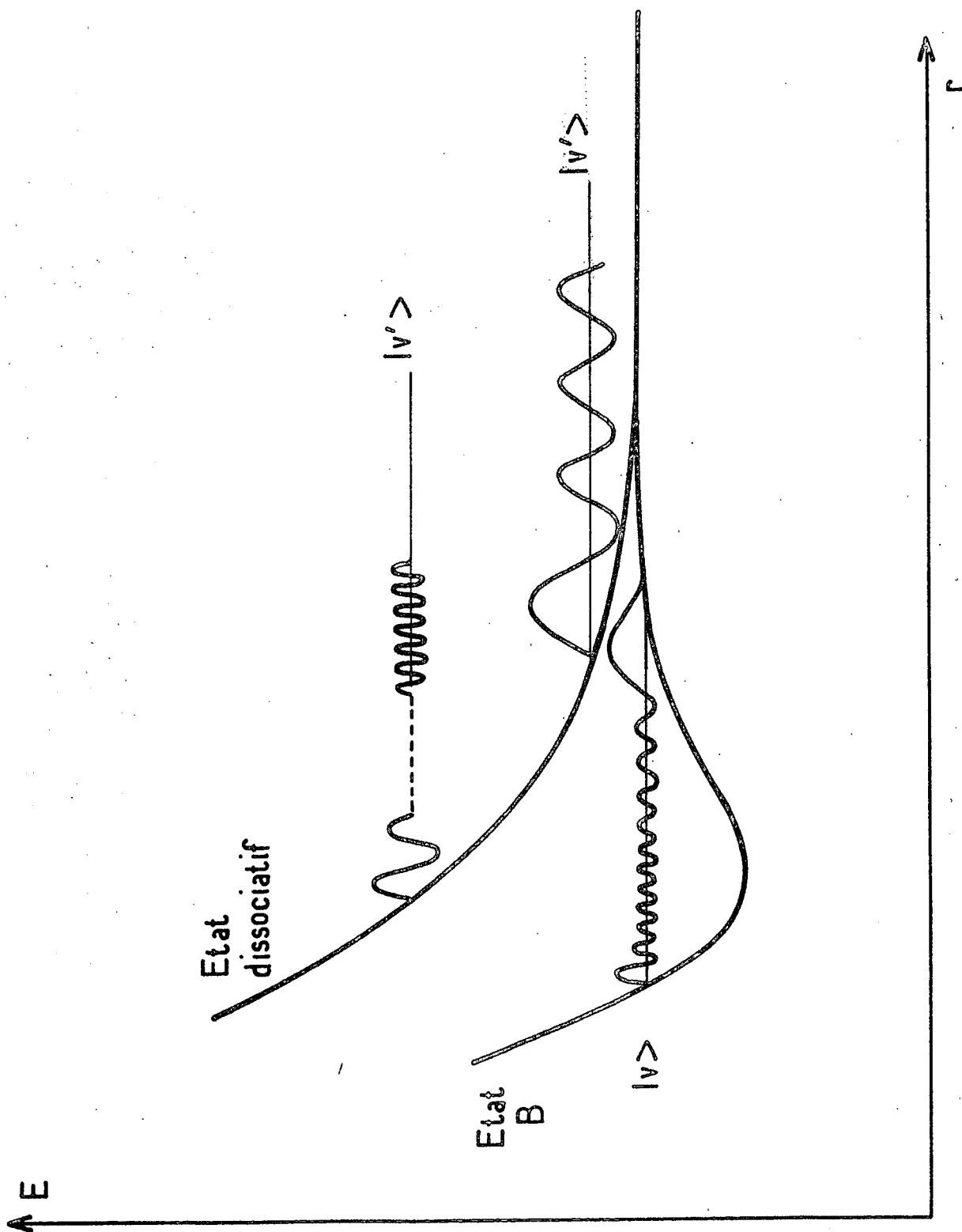


FIGURE 6 III : Perturbation de l'état B au voisinage de sa limite de dissociation.
Allure qualitative des fonctions d'onde vibrationnelles.

les valeurs expérimentales de g_E sont portées en fonction de l'énergie de vibration de l'état excité E_V . Elles se placent assez bien sur une hyperbole

$$g_E = - \frac{180}{E_D - E_V} \quad \text{où } E_D \text{ est la limite de dissociation.}$$

La seule hypothèse qui puisse expliquer ce comportement, c'est que l'état B soit fortement perturbé près de sa limite de dissociation. La figure 1 du chapitre I montre la configuration de niveaux de la molécule d'iode d'après MULLIKEN (17). On dénombre en tout 9 niveaux qui ont la même limite de dissociation que l'état B. Parmi ceux-ci, il n'y a que deux états $1u$: l'état ${}^3\Sigma_{1u}^+$ de la configuration 1441 et l'état ${}^3\Sigma_{1u}^+$ de la configuration 2332. Ceci signifie que dans les formules (24)(25)(26), c'est essentiellement l'opérateur L_+ qui est responsable du mélange entre 0^+u et $1u$. Dans ces conditions, il est tout à fait normal que $\langle 1u | L_+ + S_+ | 0^+u \rangle$ et $\langle 1u | L_+ + g_S S_+ | 0^+ \rangle$ aient le même signe, ils sont même égaux.

Il reste à expliquer le comportement des différentes constantes en

$\frac{1}{E_D - E_V}$ (au moins dans une certaine zone d'énergie de vibration E_V). La figure 6 montre l'allure d'une fonction $|v\rangle$ de vibration de v élevé de l'état $B^3\Pi_{0^+u}$. La branche extérieure du puits de potentiel de l'état B est très plate près de la limite de dissociation. La fonction d'onde a donc un maximum très important sur cette branche extérieure : du point de vue de la physique classique, les atomes restent très loin l'un de l'autre très longtemps, car alors leur vitesse est faible. Essayons de voir comment se comporte l'intégrale $|\langle v' | v \rangle|^2$ où $|v'\rangle$ est une fonction d'onde du continuum de l'état dissociatif. Si $|v'\rangle$ est très proche de la limite de dissociation, elle a un maximum également assez plat qui coïncide avec celui de $|v\rangle$ (cf. figure 6) et $|\langle v' | v \rangle|^2$ a une valeur appréciable. Si au contraire $|v'\rangle$ a une énergie $E_{V'}$, très grande devant E_D , $|v'\rangle$ oscille très vite au niveau du maximum de $|v\rangle$ sur la branche externe (fig. 6) et l'intégrale $|\langle v' | v \rangle|^2$ est pratiquement égale à zéro. Donc, dans la sommation

$\sum_{v'} \frac{|\langle v' | v \rangle|^2}{E_{0vJ} - E_{1uv'J}}$, seules les fonctions d'onde $|v'\rangle$ d'énergie $E_{V'} \approx E_D$ contri-

buent de façon appréciable, d'où la loi approximative en $\frac{1}{E_D - E_V}$ valable au moins dans une certaine zone d'énergie E_V . En effet, quand on s'approche très près de la limite de dissociation, cette loi n'est évidemment plus valable. De plus, près de la limite de dissociation, il faudrait tenir compte de la dépendance en J de

l'expression $\sum_{v'} \frac{|\langle v' | v \rangle|^2}{E_{0v'J} - E_{1uv'J}}$. Par exemple, le niveau $v = 70, J = 55$ n'est en réalité qu'à $6,5 \text{ cm}^{-1}$ en-dessous de la limite de dissociation, alors que le niveau $v = 70, J = 0$ est à 29 cm^{-1} . Vraisemblablement pour ce niveau de vibration, g_E et σ_E ont une dépendance en J que nous avons négligée. A ce stade, il faudrait réaliser une étude systématique de g_E en fonction de J avec des lasers à colorant. Cependant, une telle étude au voisinage de la limite de dissociation est difficile car l'intensité de la fluorescence est faible, et le spectre d'absorption est tellement dense que les coïncidences sont nombreuses (19).

A priori, le fait qu'il puisse y avoir plusieurs états électroniques qui donnent une contribution importante à la perturbation pourrait avoir comme conséquence l'absence de relations de proportionnalité entre g_E , σ_E et c_E . Cela serait vrai si les deux perturbations avaient une dépendance en fonction de l'énergie de vibration E_V très différente. Comme les états perturbateurs sont tous deux des états dissociatifs ayant la même limite de dissociation que l'état B, cette dépendance sera dans les deux cas approximativement en $\frac{1}{E_D - E_V}$ pour les raisons invoquées plus haut.

Enfin, il faut remarquer que les valeurs obtenues pour g_E et σ_E sont particulièrement importantes. En effet, pour le niveau $v = 70, J = 55$, le moment magnétique de la molécule le long de l'axe de rotation est égal à $0,16 \mu_B$. Dans ces conditions, l'état B n'est plus tout à fait un état moléculaire $\Omega = 0$, en couplage de Hund c. En fait, le couplage a tendance à être un cas e de Hund, où le moment cinétique électronique résultant n'est plus couplé à l'axe moléculaire, mais est couplé directement au moment angulaire de rotation.

Pour ce même niveau, $v = 70, \sigma_E = 16,8$, ce qui signifie que le champ magnétique vu par le noyau est égal à environ 17 fois le champ appliqué ! Ceci peut sembler un peu étonnant. En fait, le moment cinétique électronique a tendance à s'aligner le long du champ magnétique, ce qui crée un champ magnétique important au niveau du noyau : de même que l'hamiltonien $-\frac{\hbar^2}{\mu r^2} \vec{J} \cdot (\vec{L} + \vec{S})$ découple $\vec{L} + \vec{S}$ de l'axe moléculaire et le couple dans la direction de \vec{J} , de même on peut considérer que l'hamiltonien Zeeman $-\mu_B \vec{B} \cdot (\vec{L} + g_S \vec{S})$ a tendance à coupler \vec{L} et \vec{S} dans la direction

de B. A partir des constantes de structure hyperfine dipolaires magnétiques, il est possible d'évaluer le champ magnétique maximum qui peut ainsi être créé au niveau du noyau; il est de l'ordre de 10^6 gauss. C'est-à-dire qu'avec un champ appliqué de 50 kGauss, "l'effet d'amplification" sera saturé.

5) Conclusion

Les propriétés magnétiques de l'état $B^3\Pi_{0+u}$ de la molécule I_2 ont été étudiées à partir de l'excitation optique par des lasers à gaz. Les facteurs de Landé (g_J) et les corrections au moment magnétique nucléaire (σ_E) ont été mesurés pour un petit nombre de niveaux de vibration rotation qui ont été identifiés de façon extrêmement précise et soignée. Ceci nous a suffi pour donner une idée assez complète de la manière dont varient g_J et σ_E à l'intérieur de l'état B. Cette variation a été reliée à celle de c_E , la constante hyperfine de couplage spin-rotation mesurée par absorption saturée et elle a été interprétée en terme de perturbation par des états moléculaires. Enfin, il faut noter que l'état B de l'iode est sans doute le premier état moléculaire à être étudié aussi près de sa limite de dissociation. Les effets que nous avons observés peuvent sans doute se reproduire, avec quelques différences, sur beaucoup d'autres états moléculaires, si on les étudie près de leur limite de dissociation.

- CHAPITRE IV -

PREDISSOCIATION GYROSCOPIQUE

I - POSITION DU PROBLEME1) Durée de vie radiative d'une molécule diatomique homonucléaire

Considérons un niveau de vibration rotation $|v J \rangle$ d'un état électronique excité $|e \rangle$ d'une molécule diatomique homonucléaire*. L'inverse de la durée de vie radiative de la molécule dans un tel état est proportionnel à :

$$I = \sum_{v'' J''} v_{v'' J''}^3 \left| \langle e J v | \vec{D} \cdot \vec{e}_\lambda | f J'' v'' \rangle \right|^2$$

f est l'état fondamental de la molécule. La sommation est faite sur tous les niveaux de vibration rotation v'' et J'' de l'état fondamental. $v_{v'' J''}$ est la fréquence optique des différentes raies émises, elle dépend bien sûr de v'' et J'' . \vec{D} est le moment dipolaire électrique des électrons $\vec{D} = \sum_e \vec{e} \cdot \vec{r}_e$. \vec{e}_λ est la polarisation de l'onde émise. Le calcul de la probabilité de transition nécessite également une sommation sur les angles et les polarisations que nous n'explicitons pas ici.

On peut décomposer \vec{D} et \vec{e}_λ sur les axes du référentiel O_{xyz} lié à la molécule ; D_x , D_y , D_z ne contiennent que les coordonnées des électrons, e_{λ_x} , e_{λ_y} , e_{λ_z} ne font intervenir que les angles entre les axes Ox , Oy , Oz et le vecteur \vec{e}_λ , et n'agissent donc que sur la fonction d'onde de rotation.

Si l'on suppose, ce qui est généralement le cas, que les fonctions d'onde de vibration dépendent peu de J , on doit considérer des termes du type :

$$\sum_{v''} v_{v'' J''}^3 \left| \langle v | \langle e | D_x | f \rangle | v'' \rangle \right|^2 \sum_{J''} \left| \langle J | e_{\lambda_x} | J'' \rangle \right|^2$$

* Si la molécule n'est pas homonucléaire, il faut tenir compte en principe du spectre de rotation pure et du spectre de rotation vibration. A cause du terme en v^3 , ces transitions n'ont pas d'influence notable.

$$\text{On peut poser : } S_x(J) = \sum_{J''} |\langle J | e_{\lambda_x} | J'' \rangle|^2$$

$$\text{De même } R_{e_x}(r) = \langle e | D_x | f \rangle \text{ où } r \text{ est la distance des noyaux.}$$

On trouve finalement :

$$I = S_x(J) \sum_{v''} v_{v''J''}^3 |\langle v | R_{e_x}(r) | v'' \rangle|^2 + \text{termes analogues en y et z}$$

$R_{e_x}(r)$ est le moment dipolaire électrique de la molécule ; il dépend de r , la distance des noyaux. Cette dépendance est en général régulière ; donc si l'on s'intéresse à des niveaux de vibration $|v\rangle$ loin de la limite de dissociation, c'est-à-dire pour lesquels r ne varie pas trop, on peut sortir $R_{e_x}(r)$ de l'intégrale. Si de plus on néglige la dépendance en v^3 de l'émission spontanée, on obtient :

$$I = S_x(J) v_{\text{moyen}}^3 R_{e_x}^2(r_{\text{moyen}}) \sum_{v''} \langle v' | v'' \rangle \langle v'' | v' \rangle + \text{termes analogues en y et z}$$

$$\text{Or } \sum_{v''} |\langle v' | v'' \rangle| = 1$$

$$\text{donc } I = S_x(J) v_{\text{moyen}}^3 R_{e_x}^2(r_{\text{moyen}}) + \text{termes analogues en y et z}$$

Comme de plus $S_x(J)$ est pratiquement indépendant ⁽¹⁾ de J , on arrive à la conclusion que I , donc la durée de vie radiative d'un état excité v, J de la molécule est pratiquement indépendante de v et de J .

En réalité, il y a bien des variations, dues en particulier au terme en v^3 et au fait que notre approximation sur $R_e(r)$ est un peu brutale. Mais ces variations sont lentes et régulières. Donc les variations brusques de la durée de vie d'une molécule avec v et J ne sont pas dues à l'émission spontanée, mais doivent être attribuées à des perturbations de l'état électronique considéré de la molécule, comme par exemple à un phénomène de prédissociation.

2) Prédissociation

a) Définition

La prédissociation moléculaire correspond au couplage entre des états discrets d'un état lié électronique excité de la molécule avec le continuum d'un état dissociatif possédant la même énergie (Figure 1).

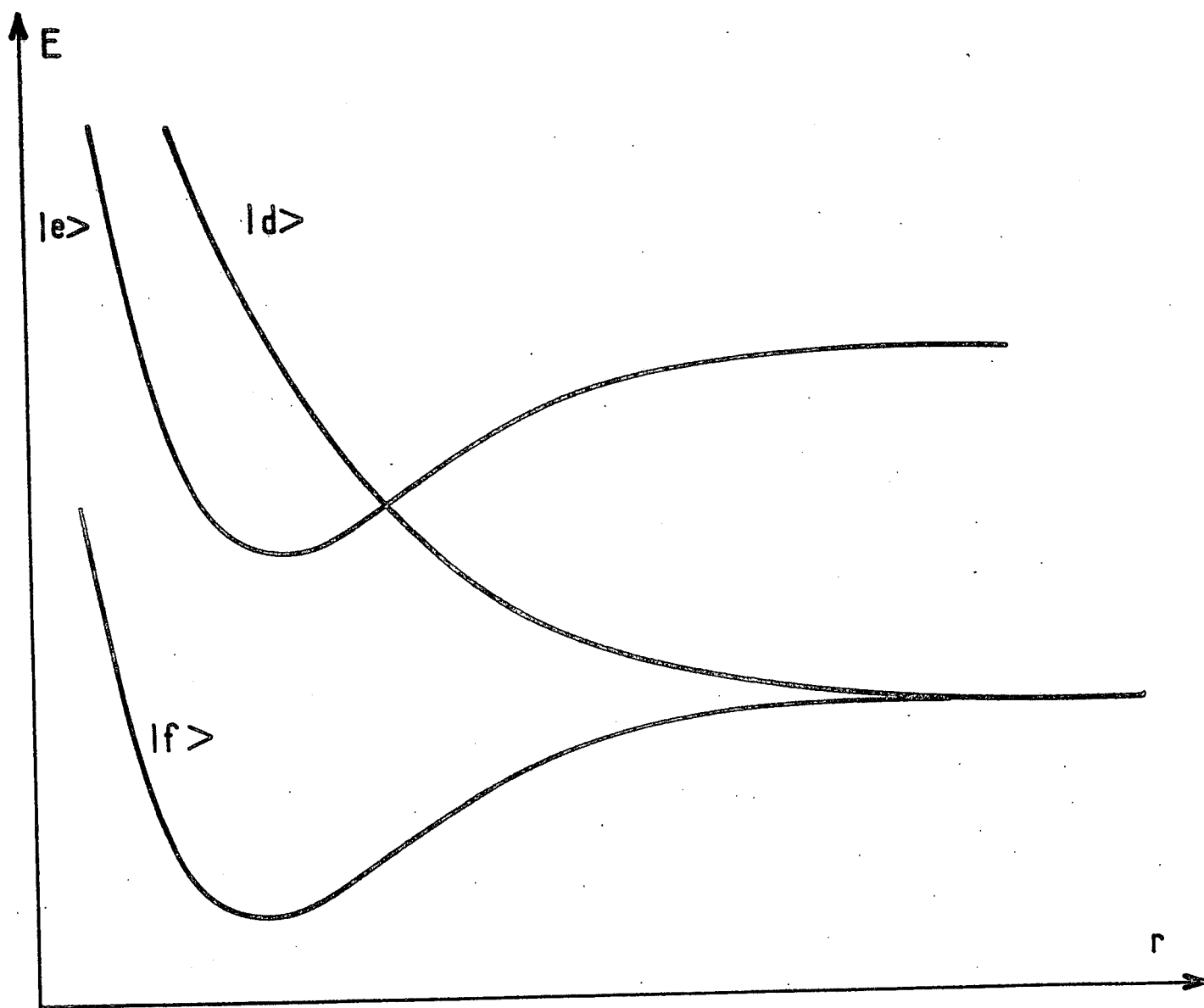


FIGURE 1 IV - Exemple typique de prédissociation moléculaire . Si l'hamiltonien moléculaire couple l'état lié $|e\rangle$ et l'état dissociatif $|d\rangle$, l'état $|e\rangle$ est prédissocié.

Il résulte de ce couplage une dissociation non radiative de la molécule. La largeur naturelle de l'état excité considéré en est évidemment modifiée. Ce phénomène est un effet tout à fait analogue au phénomène d'autoionisation dans les atomes.

b) Règle d'or de Fermi

Du point de vue théorique le couplage entre des états discrets et un ou plusieurs continuum est bien connue ⁽²⁾ ⁽³⁾. Soit V l'hamiltonien de perturbation responsable du couplage. Soit $|e\rangle$ l'état moléculaire électronique prédissocié, on s'intéresse à un niveau de vibration v et de rotation J bien précis que l'on note $|e\ v\ J\rangle$. Pour l'instant on néglige toute structure hyperfine éventuelle. Soit $|d\rangle$ l'état électronique dissociatif supposé unique. Un état du continuum est noté $|d\ v'\ J'\rangle$ où v' est ici un indice continu. Si à l'instant $t = 0$ la molécule est dans un état discret $|e\ v\ J\rangle$ et si tous les autres phénomènes tels qu'émission spontanée, collisions ... sont négligés, sa probabilité d'être encore dans cet état à l'instant t est : $\exp(-\Gamma_{\text{pred}} t)$ où Γ_{pred} est donnée a priori par la règle d'or de Fermi :

$$\Gamma_{\text{pred}} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle e\ v\ J | V | d\ v'\ J' \rangle|^2 \rho(E_{vJ}) \quad (1)$$

Dans cette formule $|d\ v'\ J'\rangle$ est la fonction d'onde du continuum de même énergie E_{vJ} que l'état discret $|e\ v\ J\rangle$. $\rho(E_{vJ})$ est la densité d'état du continuum.

Il ne faut pas oublier qu'ici même en négligeant toute structure hyperfine à chaque valeur de J est associé un continuum particulier. Comme nous le verrons ceci ne crée aucune complication si ces différents continuum ne sont pas couplés entre eux. De plus V est en général une perturbation interne et conserve le moment cinétique total \vec{J} . Le seul cas connu où V est une perturbation externe est celui de la prédissociation magnétique, V est alors l'hamiltonien Zeeman. Il suffit alors de sommer la probabilité de prédissociation sur les différentes valeurs de J' couplées à l'état J étudié (Dans ce cas la règle de sélection à appliquer est $\Delta J = 0 \pm 1$). La prédissociation magnétique a été étudiée en détail par J. Vigué et sera présentée dans sa thèse.

c) Conditions de validité de la règle d'or de Fermi.

Les conditions de validité de l'équation (1) sont très larges. Soit la fonction $\Gamma(E) = |\langle e v J | V | d v' J \rangle|^2 \rho(E)$ où E est l'énergie correspondant à la fonction d'onde $|d v' J \rangle$. Lorsque E , donc v' , varie, $\rho(E)$ varie peu et $\Gamma(E)$ se comporte comme $|\langle v | v' \rangle|^2$ car V est un opérateur électronique qui dépend peu en général de la distance internucléaire r . $|\langle v | v' \rangle|^2$ peut évidemment présenter des oscillations avec v' , mais l'ordre de grandeur de la largeur Δ d'une oscillation est le quantum de vibration ω_e de l'état électronique excité $|e \rangle$.

La première condition de validité de l'équation (1) est que

$$\Gamma_{\text{pred}} \ll \Delta (\approx \omega_e)$$

Les valeurs de Γ_{pred} observées couramment en physique moléculaire varient de quelques fractions de MHz à quelques cm^{-1} (soit ~ 100 GHz) alors que ω_e vaut environ 500 cm^{-1} . Cette condition est donc pratiquement toujours réalisée.

La deuxième condition de validité de (1) est liée au fait que jusqu'ici on a considéré qu'un seul état discret $|e v J \rangle$ alors qu'en fait une molécule a beaucoup d'états discrets relativement proches les uns des autres. Lorsque deux niveaux discrets distants de l'énergie δE sont couplés au même continuum, la règle d'or de Fermi ne peut s'appliquer à chacun d'eux qu'à la condition que :

$$\delta E \gg \Gamma_{\text{pred}}$$

En général δE est la distance entre deux niveaux de vibration ; dans ce cas la deuxième condition est équivalente à la première. Mais δE peut être aussi la distance entre deux niveaux de rotation voisins comme dans le cas de la prédissociation magnétique. Nous verrons même dans le chapitre suivant à propos de la prédissociation hyperfine un cas où δE est la distance entre deux sous-niveaux hyperfins. Il faut alors faire très attention à la condition $\delta E \gg \Gamma_{\text{pred}}$.

d) Prédissociations faibles et prédissociations fortes.

Du point de vue expérimental, on peut distinguer trois cas très différents suivant la valeur plus ou moins grande de la probabilité de prédissociation Γ_{pred} .

- 1er cas : $\Gamma_{\text{pred}} \gg \Gamma_D$ où Γ_D est la largeur Doppler des transitions étudiées. Nous parlerons alors des prédissociations fortes. Γ_{pred} est de l'ordre de 10^{10} à 10^{11}s^{-1} ou même plus. Les raies du spectre d'absorption de la molécule sont élargies et c'est l'observation de cet élargissement qui a conduit à la découverte des premières prédissociations dès 1927 (6). Dans ce cas aucune fluorescence ne peut être observée ou du moins son rendement quantique est extrêmement faible.

- 2ème cas : $\Gamma_{\text{pred}} \approx 1/\tau_r$ où τ_r est la durée de vie radiative de la molécule. Nous parlerons alors de prédissociations faibles. Γ_{pred} est de l'ordre de 10^6 à 10^8s^{-1} . De telles prédissociations ne peuvent être observées sur les spectres d'absorption. Il est nécessaire d'utiliser des techniques qui éliminent l'effet Doppler, permettant d'atteindre la véritable largeur naturelle des niveaux prédissociés. Ces prédissociations faibles ont été jusqu'ici beaucoup moins étudiées. La molécule d'iode correspond à un cas de ce type.

- 3ème cas : $\Gamma_{\text{pred}} \ll 1/\tau_r$. Il s'agit alors de prédissociations très faibles de l'ordre de 10^3 ou 10^4s^{-1} . Ce type de prédissociation n'avait pas jusqu'ici été étudié en physique moléculaire. Jacques Vigué a montré que grâce aux effets d'interférence entre prédissociations on pouvait tout à fait mesurer des prédissociations très faibles, de l'ordre de $10^{-3} (1/\tau_r)$. Ce point sera développé en détails dans sa thèse d'état.

3) L'hypothèse de la prédissociation naturelle de la molécule I_2 .

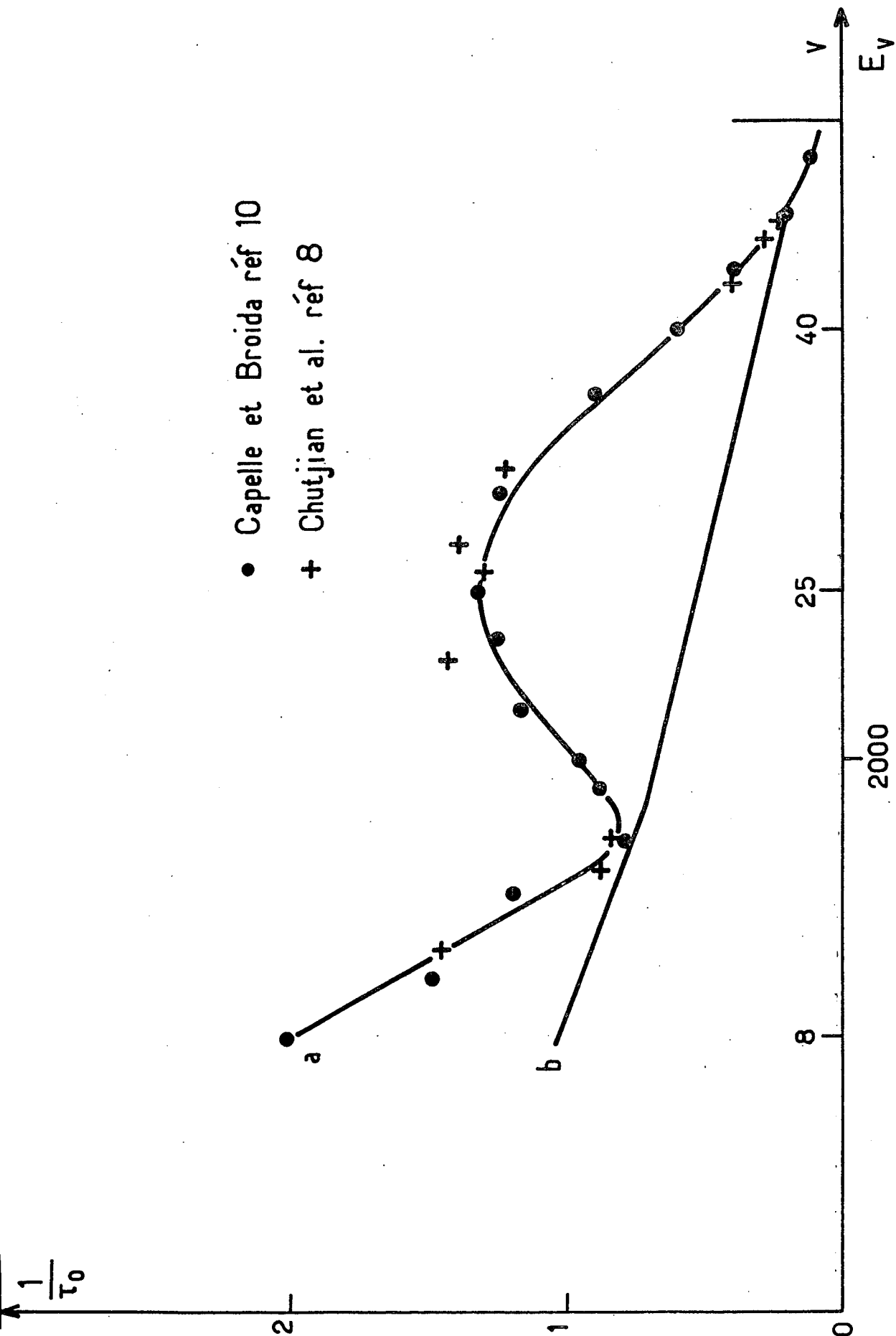
Depuis très longtemps, on savait que la molécule d'iode subissait une prédissociation magnétique, c'est-à-dire qu'elle était dissociée en présence d'un champ magnétique extérieur appliqué. Cependant c'est en 1967 que Chutjian et ses collaborateurs ont émis pour la première fois l'hypothèse d'une prédissociation naturelle de la molécule I_2 , c'est-à-dire d'une prédissociation qui a lieu en l'absence de toute perturbation extérieure. Ces auteurs ont mesuré par la méthode

des déphasages les durées de vie d'un certain nombre de niveaux de vibration de l'état B $^3\Pi_{0u}^+$. Les sources utilisées étaient soit des lampes spectrales, soit des sources continues suivies d'un filtre coloré d'environ 50 Å de largeur spectrale. Les résultats obtenus (voir figure 2), montrent de très fortes variations de la durée de vie avec l'énergie de vibration E_v . Il n'y a à cela que deux explications possibles : ou bien l'état B subit une faible prédissociation de l'ordre de $1/\tau_r$ ou bien $R_e(r)$ le moment dipolaire électrique de la transition a une variation extrêmement violente avec la distance internucléaire.

En 1972 Brewer et Tellinghuisen ⁽⁹⁾ réalisèrent une série d'expériences au cours desquelles les atomes d'iode produits par prédissociation sont détectés par absorption d'une raie de l'iode atomique. Ces expériences sont délicates car dans la zone spectrale considérée l'état B $^3\Pi_{0u}^+$ n'est pas le seul à absorber les radiations lumineuses, il y a aussi les deux états dissociatifs $^1\Pi_{1u}$ et $^3\Pi_{1u}$. L'absorption par ces deux continuums produit également des atomes et cela constitue un signal parasite. Il faut donc en fait déterminer quelle est la part de chacune de ces trois transitions dans le spectre d'absorption visible de l'iode moléculaire. C'est ce qu'a fait Tellinghuisen ⁽¹³⁾, mais avec une précision qui n'est pas infinie. Cependant les expériences de Brewer et Tellinghuisen ont prouvé l'existence d'une prédissociation naturelle de l'état B de l'iode. Des rendements de fluorescence et des taux de prédissociation ont pu être mesurés en fonction de l'énergie de vibration. On peut néanmoins faire une critique à ces mesures : les sources lumineuses utilisées avaient une grande largeur spectrale (~ 50 Å) de telle sorte qu'un grand nombre de niveaux v, J étaient excités simultanément. L'interprétation des résultats nécessite donc de faire des moyennes sur tous les niveaux excités. C'est une méthode trop indirecte pour ne pas être sujette à contestation.

Enfin en 1973 Capelle et Broida ⁽¹⁰⁾ ont utilisé un laser à colorant en impulsion pour mesurer la durée de vie de l'état B par la méthode de la décroissance exponentielle. Leurs résultats (voir figure 2) ont confirmé la forte variation de la durée de vie avec l'énergie vibrationnelle, mais la trop grande largeur spectrale du laser (3 à 7 Å) ne leur permit pas d'aboutir à des résultats plus précis que ceux de Brewer et Tellinghuisen.

L'ensemble de ces expériences a cependant permis à Tellinghuisen de donner une théorie de la prédissociation naturelle de l'état B de l'iode à partir



2000

FIGURE 2 IV - Résultats des mesures de durées de vie des références (8) et (10). Pour chaque mesure un très grand nombre de niveaux de rotation et plusieurs niveaux de vibration sont excités simultanément. La courbe (a) est une interpolation entre les points expérimentaux. La courbe (b) est la courbe $\Gamma_{rad}(v)$ de Tellinghuisen. Pour $1/\tau_0$ l'unité est 10^6 s^{-1} . Pour E_v c'est 1 cm^{-1}

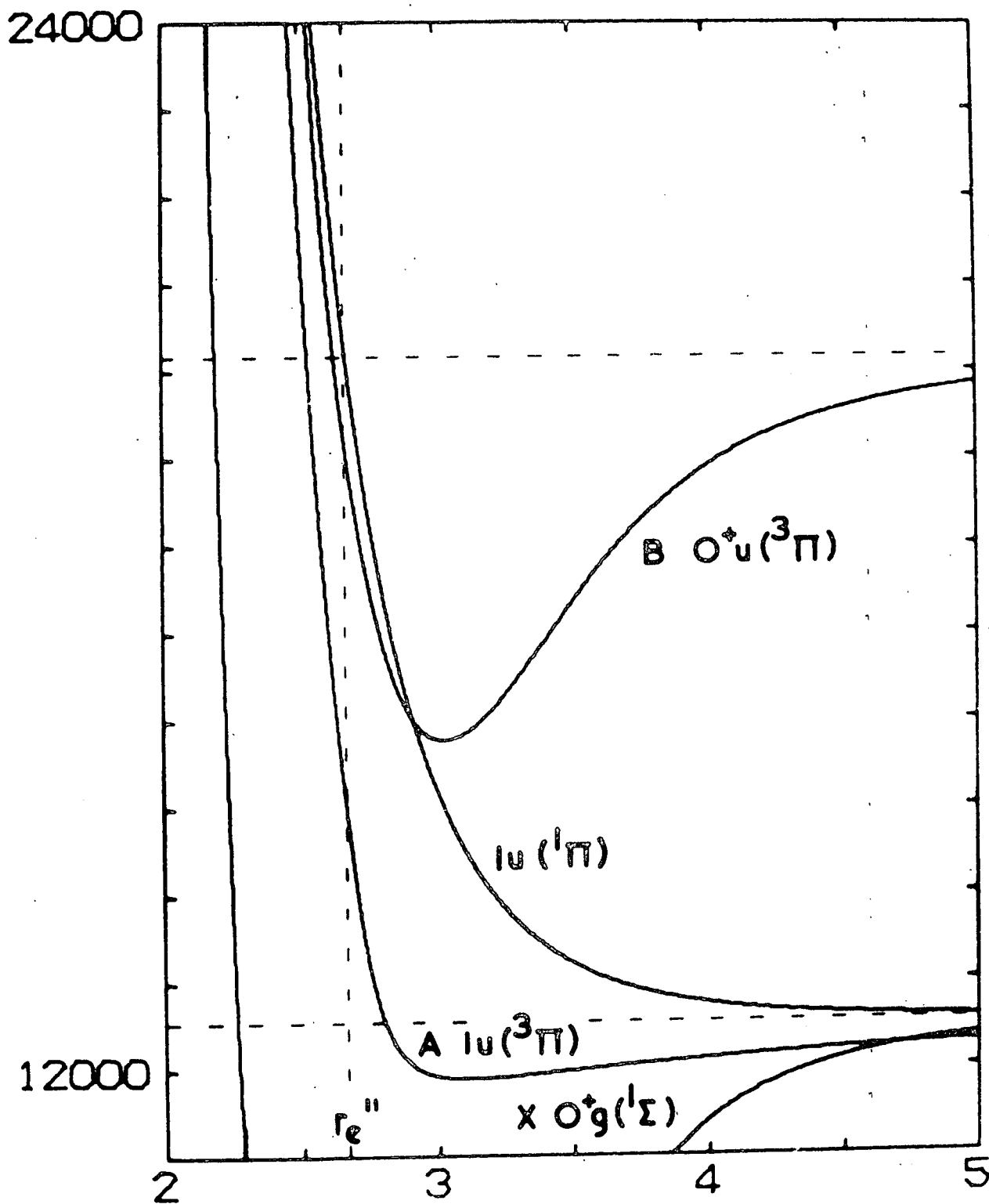


FIGURE 3 IV - Courbes de potentiel des états ${}^3\Pi_0^+u$, $1u(1\Pi)$ et $1u(3\Pi)$.
 En ordonnée l'unité est 1 cm^{-1} , en abscisse 1 \AA .

de laquelle on peut prédire le taux de prédissociation de chaque niveau $|v J \rangle$.

4) La théorie de Tellinghuisen.

Comme nous l'avons vu au chapitre I, les seuls états qui peuvent prédissocier l'état $B \ ^3\Pi_{0+u}$ sont les états $1u(^1\Pi)$ et $1u(^3\Pi)$ (figure 3). Comme le cas de couplage de Hund de la molécule I_2 est assez proche du cas c de Hund, aucun de ces deux états n'est un triplet ou un singulet pur. La courbe de potentiel de l'état A $1u(^3\Pi)$ est trop éloignée de celle de l'état $B \ ^3\Pi_{0+u}$ pour donner des intégrales de recouvrement importantes. L'état $1u(^1\Pi)$ est donc le meilleur candidat.

Du point de vue de l'hamiltonien de perturbation, si l'on néglige la structure hyperfine, le seul terme qui puisse coupler l'état $^3\Pi_{0+u}$ avec l'état $1u(^1\Pi$ ou $^3\Pi)$ est le terme (voir chapitre I) :

$$V = - \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \{ J_+ (L_- + S_-) + J_- (L_+ + S_-) \}$$

Ce terme traduit le couplage entre la rotation de la molécule et le mouvement des électrons. C'est pour cela qu'à partir de maintenant nous parlerons de "prédissociation gyroscopique".

On rappelle les règles de sélection associées à V :

$$\Delta J = 0$$

$$g \leftrightarrow u$$

$$+ \leftrightarrow - \text{ (parité totale de la fonction d'onde)}$$

$$S \leftrightarrow a$$

$$\text{Dans le cas a de Hund} \quad \Delta S = 0 \quad \text{et} \quad \Delta \Lambda = 0 \pm 1$$

$$\text{Dans le cas c de Hund} \quad \Delta \Omega = \pm 1$$

La probabilité de prédissociation Γ_{pred} donnée par la règle d'or de Fermi est :

$$\Gamma_{\text{pred}} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle ^3\Pi_{0+u} v J | V | 1u(^1\Pi) v' J \rangle \right|^2 \rho(E_{vJ})$$

Il est facile de montrer que ⁽¹²⁾ :

$$\langle {}^3\Pi_{0+u} | J_+(L_- + S_-) + J_-(L_+ + S_+) | 1u({}^1\Pi) \rangle = \sqrt{2J(J+1)} \langle {}^3\Pi_{0+u} \| T_{-1}^1(L) + T_{-1}^1(S) \| 1u({}^1\Pi) \rangle$$

Si l'on suppose que les éléments de matrice réduits ne dépendent pas de r, on obtient :

$$\Gamma_{\text{pred}} = \frac{\pi \hbar^3}{\mu^2} J(J+1) \left| \langle v | \frac{1}{r} | v' \rangle \right|^2 \rho(E_{vJ}) \left| \langle {}^3\Pi_{0+u} \| T_{-1}^1(L) + T_{-1}^1(S) \| 1u \rangle \right|^2 \quad (2)$$

La probabilité de prédissociation est alors proportionnelle à $J(J+1)$. Ce n'est pas étonnant puisque c'est la rotation de la molécule qui provoque sa dissociation.

On peut donc écrire :

$$\Gamma_{\text{pred}} = k_v J(J+1)$$

Toute la dépendance de Γ_{pred} en fonction de l'énergie de vibration est contenue dans le terme $\left| \langle v | \frac{1}{r} | v' \rangle \right|^2 \rho(E_{vJ})$ qui est assez analogue à un facteur de Franck Condon. En effet en général $\left| \langle v' | \frac{1}{r} | v \rangle \right|^2$ peut se mettre avec une bonne approximation sous la forme $\frac{1}{r_0^2} \left| \langle v' | v \rangle \right|^2$ car r varie peu dans la région où l'intégrale $\left| \langle v' | v \rangle \right|^2$ est importante ; r_0 est la valeur moyenne de r dans cette région. On rappelle que $|v' \rangle$ est la fonction d'onde du continuum d'énergie E_{vJ} . Les fonctions d'onde $|v \rangle$ et $|v' \rangle$ dépendent en fait de J à cause du terme d'énergie potentielle $\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} J(J+1)$. Cette dépendance n'est cependant pas cruciale et l'effet sur k_v est ici de quelques pour cent de sa valeur maximum pour un J de l'ordre de 100 ⁽¹¹⁾.

On peut donc dire en première approximation que k_v dépend uniquement de v donc de l'énergie de vibration E_v . La figure 4 montre la courbe $k_v = f(E_v)$ calculée par Tellinghuisen ⁽¹¹⁾. Ces calculs sont faits en utilisant pour l'état $1u({}^1\Pi)$ la courbe de potentiel obtenue ⁽¹³⁾ à partir de la mesure du spectre d'absorption entre l'état fondamental $1\Sigma_g^+$ et le continuum $1u({}^1\Pi)$.

Tellinghuisen a également calculé les intégrales "de recouvrement" $\left| \langle v | \frac{1}{r} | v' \rangle \right|^2 \rho(E_{vJ})$ entre l'état B ${}^3\Pi_{0+u}$ et l'état $1u({}^3\Pi)$. Elles sont 10^6 fois plus faibles ⁽¹¹⁾ que celles obtenues avec l'état $1u({}^1\Pi)$. Ceci élimine l'état $1u({}^3\Pi)$ comme candidat pour la prédissociation gyroscopique de l'iode.

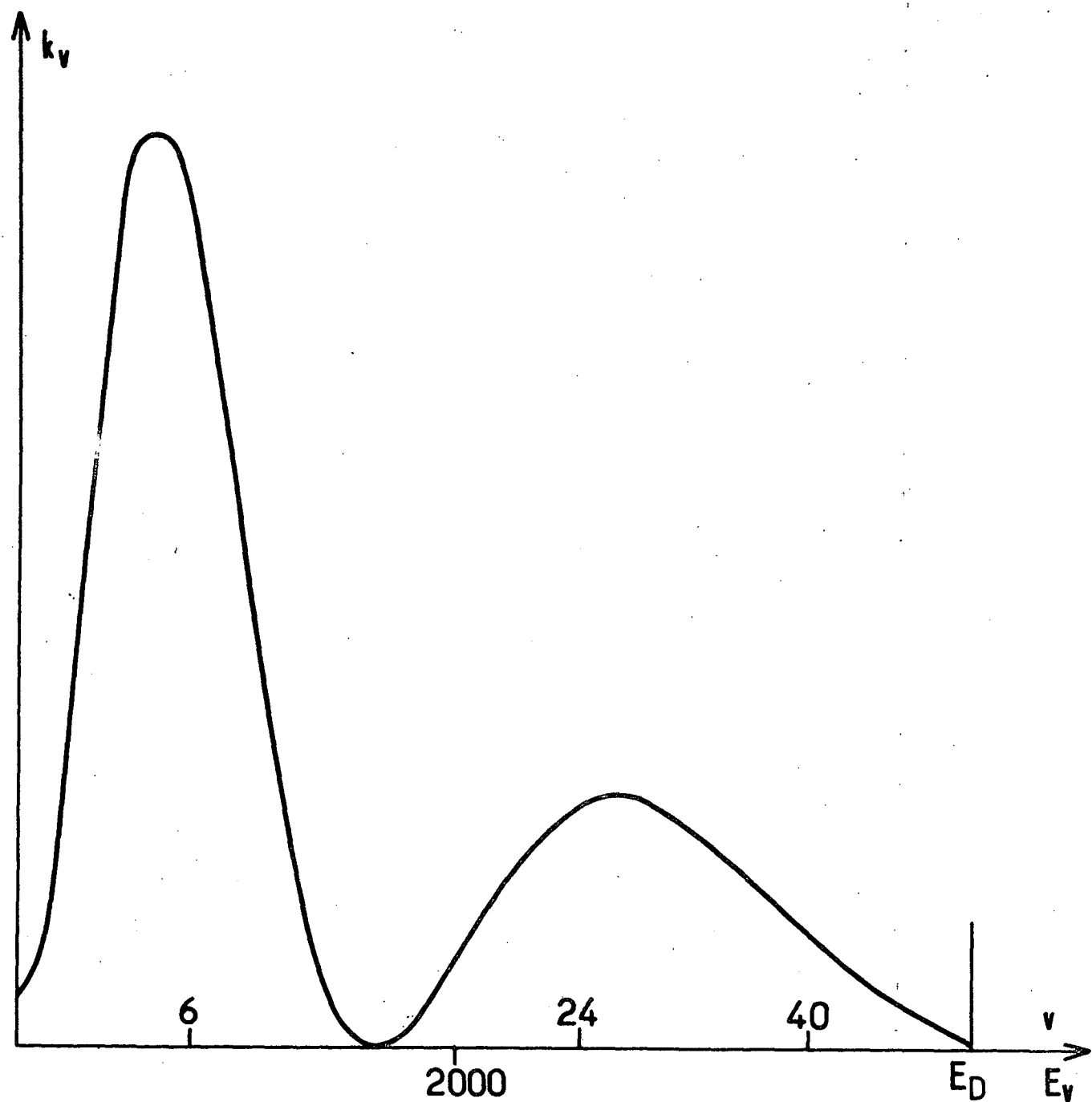


FIGURE 4 IV - Allure de la courbe $k_v = f(E_v)$ d'après Tellinghuisen ⁽¹¹⁾.
 En ordonnée les unités sont arbitraires. En abscisse,
 l'unité est 1 cm^{-1}

Si τ_0 est la durée de vie d'un niveau $|^3\Pi_0+u, v, J >$ on a donc :

$$\frac{1}{\tau_0} = \Gamma_{\text{rad}}(v) + k_v J(J+1) \quad (3)$$

A partir des mesures de durée de vie de Chutjian et al (8) et de Capelle et Broida (10), et à partir de ses propres mesures de rendement de fluorescence (9), Tellinghuisen a donné des valeurs expérimentales pour $\Gamma_{\text{rad}}(v)$ et k_v en fonction de l'énergie de vibration E_v . La courbe $\Gamma_{\text{rad}}(v) = f(E_v)$ a été placée sur la figure 2. Quant aux valeurs k_v ainsi obtenues, elles coïncidaient à peu près avec la courbe de la figure 4.

5) Insuffisances et contradictions.

La critique essentielle qu'on peut faire à toutes les expériences précédentes, c'est que à cause de la largeur spectrale ($\sim 50 \text{ \AA}$) des sources lumineuses utilisées, plusieurs niveaux de vibration et un très grand nombre de niveaux de rotation sont simultanément excités. La dépendance en $J(J+1)$ de la formule (3) n'a pu être mise en évidence. Pour trouver ses valeurs expérimentales de k_v , Tellinghuisen est obligé de faire des moyennes sur tous les niveaux de vibration excités.

De plus les valeurs de k_v de Tellinghuisen sont peu vraisemblables. Par exemple pour $v = 25$, Tellinghuisen prédisait $\Gamma_{\text{rad}}(v) \approx 0,5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ et $k_v = 400 \text{ s}^{-1}$. Pour un $J \approx 120$ cela donnerait $\Gamma_{\text{pred}} \approx 6 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, c'est-à-dire un rendement de fluorescence faible, inférieur à 10 %. Or on sait bien que la fluorescence correspondant à des valeurs de J de l'ordre de 120 est observée couramment et avec une intensité apparemment normale dans la molécule d'iode.

Enfin en 1973, nous avons nous-mêmes montré qu'il existait un effet d'interférence (7) (14) (16) entre la prédissociation magnétique et la prédissociation gyroscopique et qu'elles étaient dues toutes les deux au même état $lu(1\Pi)$. Cet effet se traduit par une orientation des molécules en présence du champ magnétique et en conséquence la lumière de fluorescence est circulairement polarisée. L'étude détaillée de la prédissociation magnétique et de ses effets d'interférence est hors de notre sujet et fera l'objet de la thèse de Jacques Vigué. Cependant des calculs faits dans la référence 7, il apparaît que la mesure du taux de la polarisation circulaire de la fluorescence permet d'obtenir la quantité $k_v J(J+1) / \Gamma_{\text{rad}}$. Des mesures sur les niveaux de l'iode excités par les raies d'un laser à Krypton ionisé et d'un laser

à Hélium Néon nous avaient permis d'obtenir quelques valeurs de k_v . Elles étaient environ dix fois plus faibles que celles prédites par Tellinghuisen.

L'un des deux résultats était donc faux et il importait d'éclaircir définitivement ce problème. Nous avons donc entrepris une mesure systématique de la durée de vie de l'état B de l'iode en fonction de v et J .

II - MESURES DE DUREES DE VIE. DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

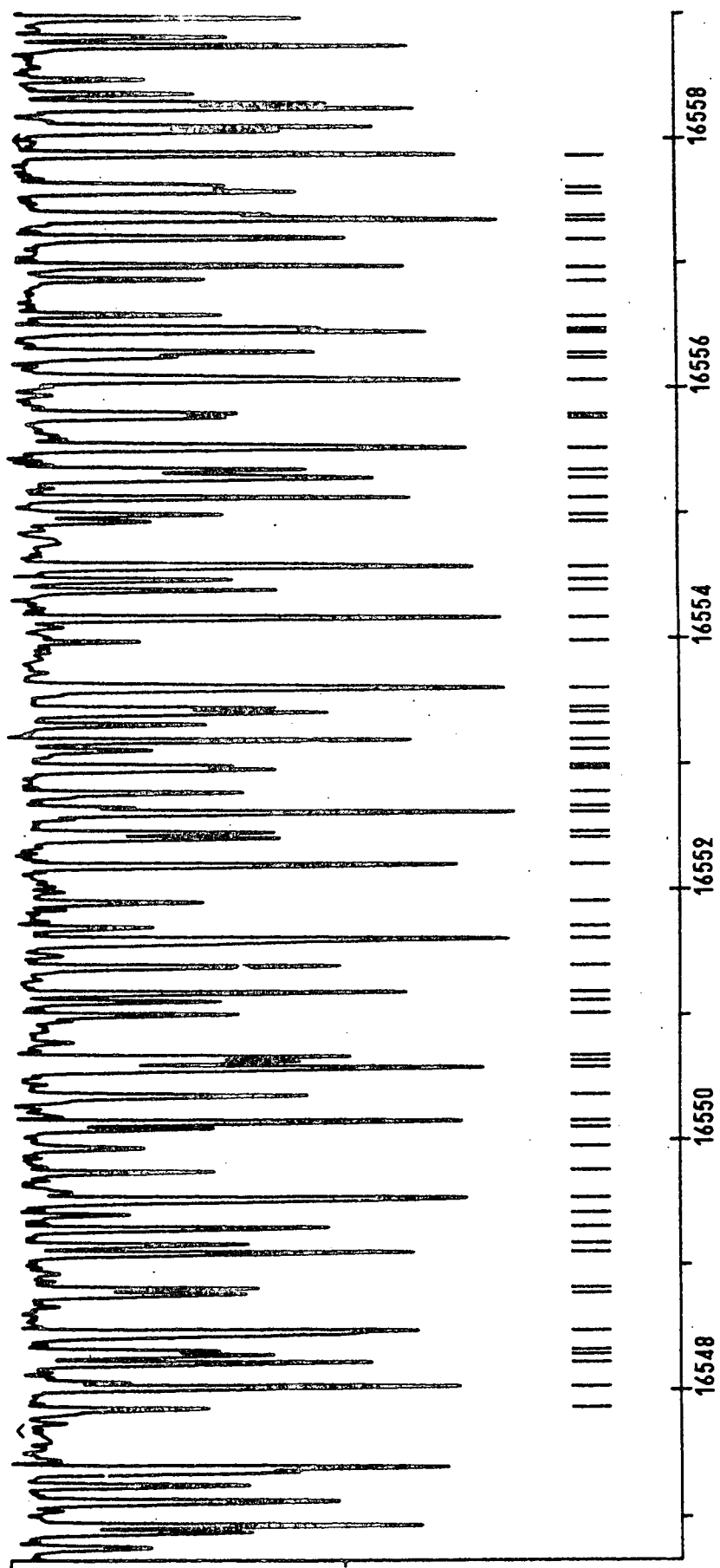
1) Conditions à réaliser.

D'après les considérations des paragraphes précédents, en particulier d'après la formule (3), il est évident que pour qu'une telle mesure apporte quelque chose de vraiment nouveau il faut réaliser les conditions suivantes :

- exciter un seul niveau de v et J donné.
- Identifier l'état excité.
- Faire une mesure de durée de vie à quelques pour cent près et en l'absence de toute collision.

La figure 5 montre le spectre d'absorption de l'iode dans une zone de longueur d'onde voisine de celle que l'on étudie, la très grande richesse de ce spectre (plusieurs raies à l'intérieur de 1 cm^{-1}), oblige à avoir un laser accordable de largeur spectrale $< 1 \text{ GHz}$. Cette largeur correspond d'ailleurs à peu près à la largeur d'une raie d'absorption (largeur Doppler + structure hyperfine). Il ne sert donc à rien d'avoir un laser de largeur spectrale inférieure à 1 GHz . La richesse du spectre est telle que des coïncidences accidentelles ne peuvent être évitées. Lorsqu'elles se produiront, la meilleure solution sera d'étudier un niveau voisin, ce qui ne pose pas de problèmes avec un laser accordable.

Le système spectroscopique $B \ ^3\Pi_{0+u} \longrightarrow X \ ^1\Sigma_g^+$ est connu depuis assez longtemps (¹⁷). La précision des constantes de ces deux états s'est améliorée continûment au cours du temps. Les plus récentes données spectroscopiques concernant l'état $X \ ^1\Sigma_g^+$ (¹⁸) et l'état $B \ ^3\Pi_{0+u}$ (¹⁹) permettent de calculer toutes les raies d'absorption avec une précision de $\pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$ (¹⁹) à condition de se limiter aux transitions correspondant à $v'' < 3$ et $3 < v' < 30$ et $J' < 125$. Pratiquement tous les niveaux que nous



Σ .

FIGURE 5 IV - Spectre d'absorption de l'iode entre 16 548 et 16 558 cm^{-1} . Ce spectre a été obtenu par A. Perrin, Luc et Gurtenkorn au laboratoire Aimé Cotton.

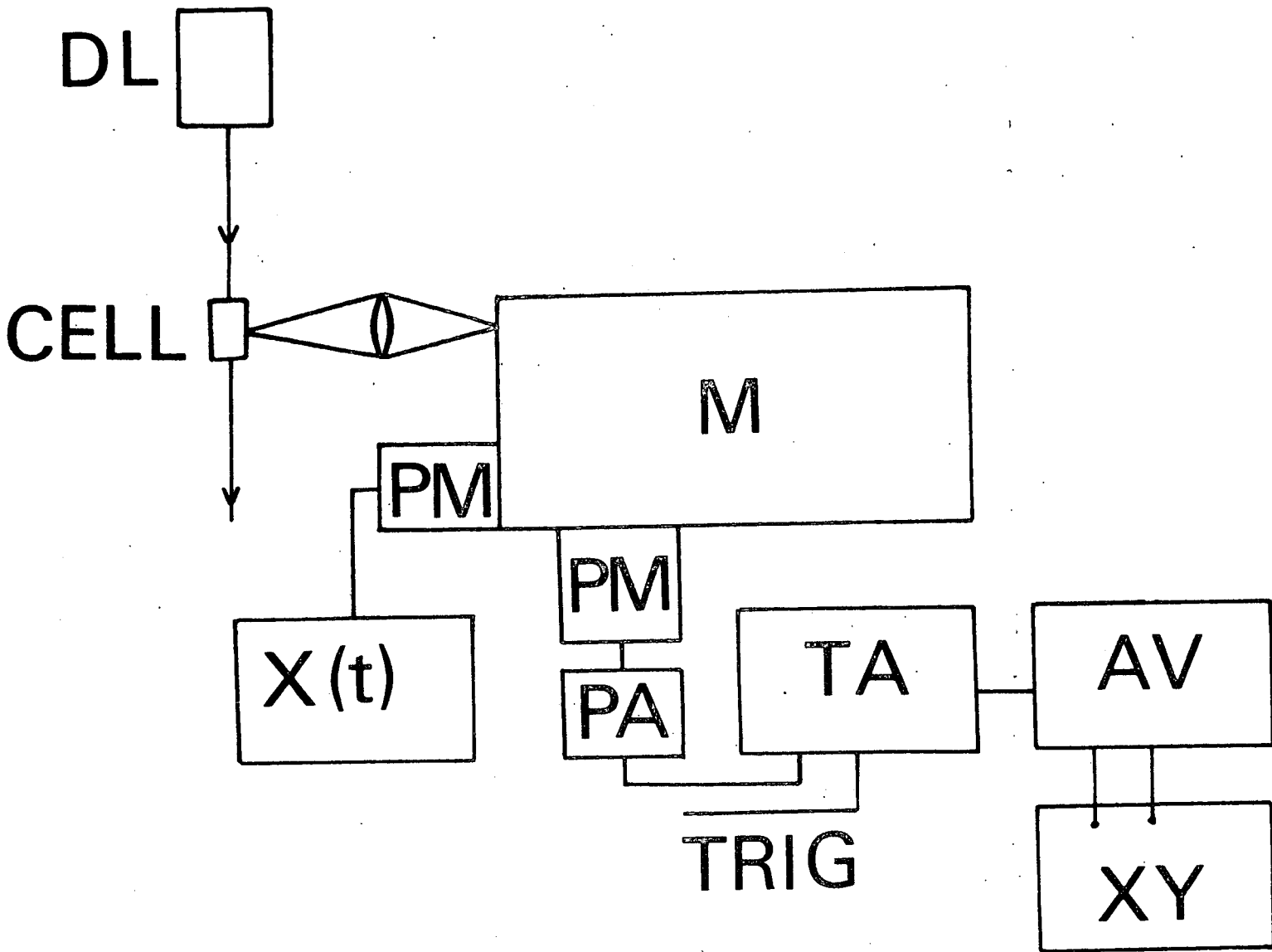


FIGURE 6 IV - Schéma général de l'expérience de mesure de durée de vie.
 DL : Laser à colorant - M : Monochromateur - PM : Photomulti-
 plicateur - PA : Préamplificateur - TA : Analyseur de transi-
 toire - AV : Analyseur multicanaux.

avons étudiés sont à l'intérieur de ces limites. Donc si l'on veut exciter une transition donnée, il faut accorder la longueur d'onde du laser à la longueur d'onde préalablement calculée de la transition en question. Cependant à cause des coïncidences possibles et des imprécisions sur la position théorique des raies il sera malgré tout nécessaire d'effectuer, en plus, une étude détaillée de la lumière de fluorescence.

Pour effectuer une mesure de durée de vie suffisamment précise, on utilisera la méthode de la décroissance exponentielle à la suite d'une excitation pulsée. Pour l'étude du signal on a profité de l'arrivée sur le marché d'appareils d'analyse de transitoires rapides qui permettent d'enregistrer un signal rapide, de le stocker en mémoire puis de l'analyser suffisamment lentement pour l'introduire dans un moyeneur numérique du type analyseur multicanaux.

2) Montage expérimental. La figure 6 montre le schéma général de l'expérience

a) Le laser à colorant accordable.

Le laser de pompe est un laser à azote de marque Avco Everett modèle C 5000. Il fournit des impulsions de lumière ultraviolette à 3371 Å de 8 ns de durée et d'une puissance de 100 kW environ. Sa cadence de répétition est variable à volonté de 5 Hz à 500 Hz. En réalité la puissance des impulsions laser diminue légèrement au-delà de 200 Hz. Dans la pratique, compte-tenu du système de détection utilisé on a fonctionné avec une cadence d'environ 90 Hz.

Le laser à colorant a été construit au laboratoire suivant le modèle mis au point par Hansch (²⁰). Le principe du montage est indiqué sur la figure 7. La cellule à colorant est en inox avec circulation du colorant par pompe. Le faisceau du laser à azote est focalisé dans la cellule par une lentille cylindro-sphérique calculée spécialement pour que le pinceau lumineux de pompe soit un rectangle de 1 cm x 0,2 mm.

La cavité laser est constituée d'une part par un miroir dont le taux de réflexion est de 20% et d'autre part par un réseau qui constitue l'élément dispersif de la cavité. Nous avons utilisé un réseau holographique Jobin Yvon de 2400 traits/mm blazé à 5800 Å. Un télescope (Tropel modèle 280-50) est placé dans la cavité et améliore la dispersion du système en augmentant la surface utile du

réseau. Les lentilles du télescope sont traitées anti-reflet ce qui permet d'éviter que l'effet laser ne se produise entre la lentille d'entrée du télescope et le miroir de sortie. Malgré ce traitement, cet effet a encore tendance à se produire et pour l'éviter on place l'axe du télescope légèrement incliné par rapport au faisceau laser.

La largeur spectrale du laser est mesurée à l'aide d'un Fabry Péroto convenablement choisi dont on observe les anneaux à l'infini. Le système télescope + réseau permet d'obtenir une largeur minimum de l'ordre de $0,3 \text{ cm}^{-1}$ à condition que le télescope soit parfaitement réglé.

La raie laser ainsi obtenue est ensuite affinée à l'aide d'un Fabry Péroto en quartz de 3 mm d'épaisseur ($\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ entre ordres) et de finesse 20 placé entre le télescope et le réseau. Le laser est donc sans difficulté monomode, sa largeur spectrale étant d'environ 1 GHz ($\frac{1}{30} \text{ cm}^{-1}$). On vérifie cependant avant chaque expérience que le laser est bien monomode car il suffirait d'un léger dérèglement du télescope pour qu'il n'en soit plus ainsi.

La longueur d'onde du laser doit être maintenue constante à $\pm 0,5 \text{ GHz}$ environ pendant toute la durée de l'étude d'un niveau c'est-à-dire pendant 1 journée ou 1/2 journée. En effet il serait fort ennuyeux que le laser "sorte" de la raie que l'on étudie, car du fait de la grande densité des raies, on risquerait d'avoir quelques difficultés à retrouver exactement le même niveau. Les dérives en longueur d'onde sont dues à l'étalon Fabry-Perot, elles sont liées aux variations de température de la pièce. Aux longueurs d'onde utilisées ($\sim 6000 \text{ \AA}$) la position des modes de l'étalon varie de 0,5 GHz par degré Celsius. Dans la pratique la température de la pièce est maintenue constante à $\pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ à l'aide d'un climatiseur Airwell. L'expérience a montré que dans ces conditions le laser reste sur la même raie d'absorption toute la journée voire pendant plusieurs jours.

On fait varier la longueur d'onde du laser en inclinant le Fabry Péroto pour des balayages fins, ou en tournant le réseau pour des balayages grossiers, mais il faut noter que dans ce dernier cas la longueur d'onde ne varie pas régulièrement, mais passe d'un mode à l'autre du Fabry Péroto.

Avec l'étalon et le télescope le laser à colorant fournit des impulsions de 3 ns de durée. Leur intensité n'a jamais été mesurée avec précision, elle varie suivant les cas de quelques centaines de Watt à 1 kW.

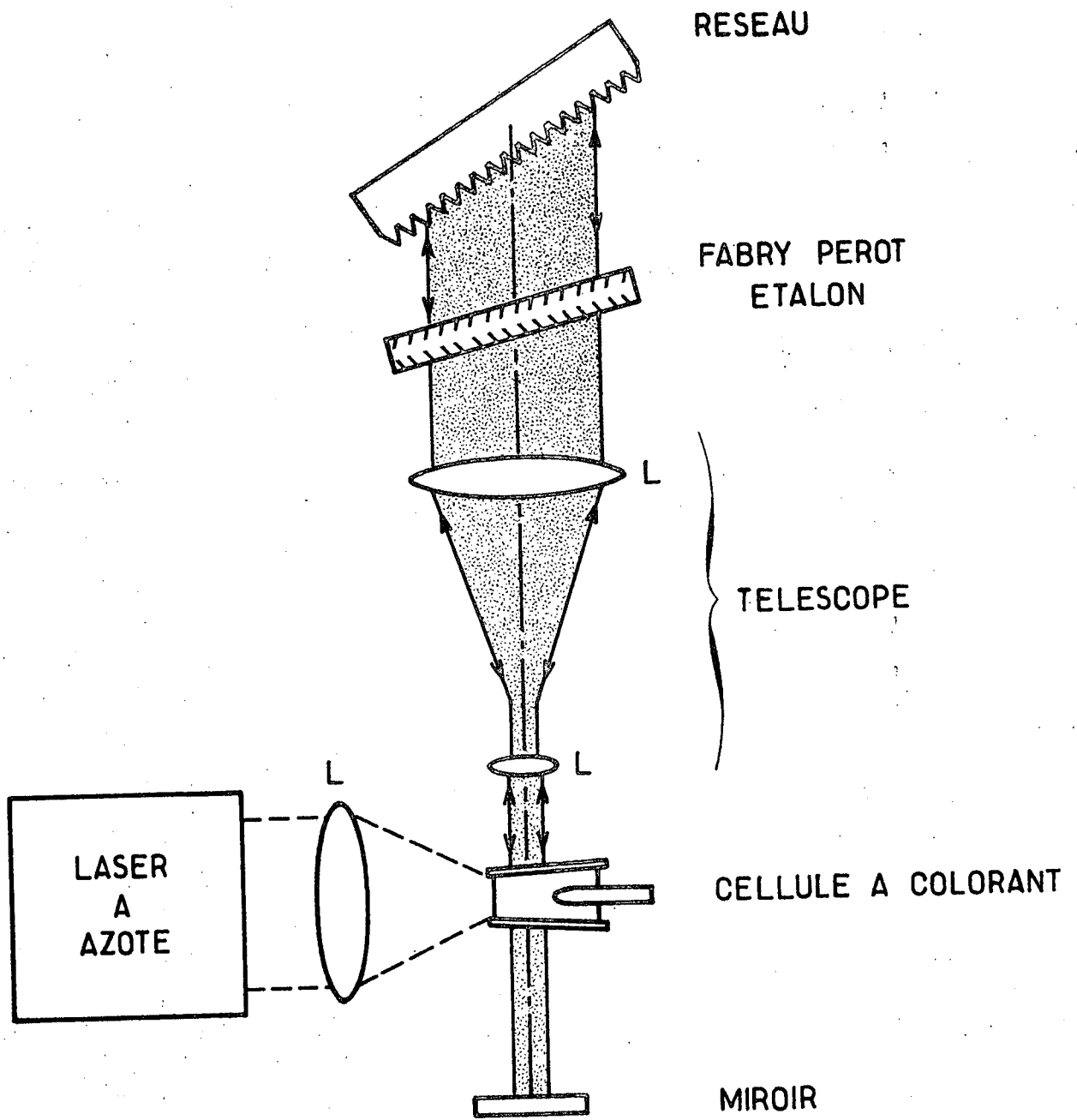


FIGURE 7 IV - Schéma de principe du laser à colorant

Les colorants que nous avons utilisés sont la Rhodamine 6G et la

Rhodamine B

	Rhodamine 6G	Rhodamine B
Zone de longueur d'onde utilisée	5700 Å à 5850 Å	6000 Å à 6250 Å
niveaux de vibration étudiés	18 à 13	7 à 13

b) Mesure de la longueur d'onde du laser

La longueur d'onde du laser est mesurée à $\pm 0,1 \text{ \AA}$ à l'aide d'un monochromateur Jobin Yvon modèle THR. Le monochromateur sur roulettes est amené dans la pièce chaque fois qu'on en a besoin car il sert également pour d'autres expériences. Il est étalonné avant chaque mesure par une lampe spectrale au Néon choisie parce qu'elle a beaucoup de raies autour de 6000 \AA , zone spectrale où nous travaillons. La précision obtenue, de l'ordre de $\pm 0,2 \text{ à } 0,3 \text{ cm}^{-1}$ est suffisante puisque on ne connaît pas la position des raies d'absorption de l'iode à mieux que $\pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$.

c) La cellule d'iode

La cellule d'iode est une cellule scellée, elle est fabriquée selon la méthode décrite dans un travail antérieur ⁽²¹⁾. Nous avons vérifié l'absence d'impuretés gazeuses dans la cellule en étudiant l'effet Hanle sur le niveau $v = 62$ $J = 27$ excité par la raie 5017 \AA d'un laser à Argon ionisé ⁽²¹⁾. Ce niveau a en effet une durée de vie très longue ⁽²¹⁾ ⁽²²⁾ et est très sensible aux impuretés gazeuses présentes dans la cellule d'iode.

On peut aisément choisir la pression d'iode en utilisant la méthode du point froid. Nous avons fait varier la température du queusot de la cellule de -20°C ($\sim 3 \text{ mTorr}$) à environ $+16^\circ\text{C}$ ($\sim 150 \text{ mTorr}$). La régulation de température est obtenue en plongeant le queusot dans un vase Dewar contenant selon le cas, de l'eau, un mélange eau-glace, un mélange sel-glace. La température est mesurée par des thermomètres à mercure sensibles au $1/10^\circ\text{C}$.

d) Etude de la lumière de fluorescence

A la détection la lumière de fluorescence est focalisée sur la fente d'un

monochromateur Jobin Yvon modèle HRS dont la résolution est de l'ordre de 10 000 (voir figure 6). On utilise deux photomultiplicateurs montés différemment, l'un pour étudier les signaux rapides, l'autre pour étudier la lumière de fluorescence (figure 6). On passe de l'un à l'autre à l'aide d'un miroir placé à l'intérieur du monochromateur.

On enregistre d'abord un spectre de fluorescence à basse résolution, (quelques Å) ce qui permet l'étude de l'ensemble des bandes de fluorescence correspondant à la retombée sur tous les niveaux de vibration v'' de l'état fondamental, donc l'observation des facteurs de Franck Condon, du nombre de raies antistokes etc... Un exemple de tels spectres est montré sur la figure 8.

Ensuite on étudie deux ou trois bandes de fluorescence à plus forte résolution (de l'ordre de l'Å) (voir figure 9). Si un seul niveau de nombres quantiques v et J est excité, la structure d'une bande est celle d'un doublet (²¹) à cause de la règle de sélection $\Delta J = \pm 1$. L'étude de la bande où se trouve la raie laser excitatrice permet de déterminer si cette raie excitatrice est R ou P. De plus la distance de deux raies du doublet est égale au premier ordre à

$$\Delta v = 4 B_{v''}(J + \frac{1}{2})$$

où $B_{v''}$ est la constante de rotation de l'état fondamental. En mesurant la distance des raies du doublet, on peut donc connaître J le nombre quantique de rotation de l'état excité. Cependant à cause des irrégularités du défilement en longueur d'onde du monochromateur, la précision est mauvaise, de l'ordre de 15%. Elle pourrait être considérablement améliorée en étalonnant en permanence le monochromateur avec un spectre cannelé (cf. thèse de 3ème cycle de J. Vigué). Cependant ceci compliquerait le dispositif expérimental et augmenterait la durée de cette étude préliminaire ; or il faut aller vite pour ne pas perdre le niveau excité et pour étudier le plus grand nombre possible de niveaux. D'ailleurs cette précision de 15% s'est avérée dans la pratique suffisante pour l'identification des niveaux ; en effet il ne faut pas oublier que cette étude spectrale de la fluorescence ne nous sert qu'à vérifier que l'on a bien le niveau que l'on cherche. Sauf cas exceptionnel il ne s'agit de choisir qu'entre 2 ou 3 possibilités : Par exemple pour l'excitation de la raie 18-1 R(84) à $17\,416,9\text{ cm}^{-1}$, les raies R voisines sont 16-0 R(96) à $17\,416,2\text{ cm}^{-1}$ 10-1 R(122) à $17\,417,6$ et 21-2 R(109) à $17\,417,6\text{ cm}^{-1}$. De plus la tête de la bande 15-0 se trouve à $17\,416,7\text{ cm}^{-1}$.

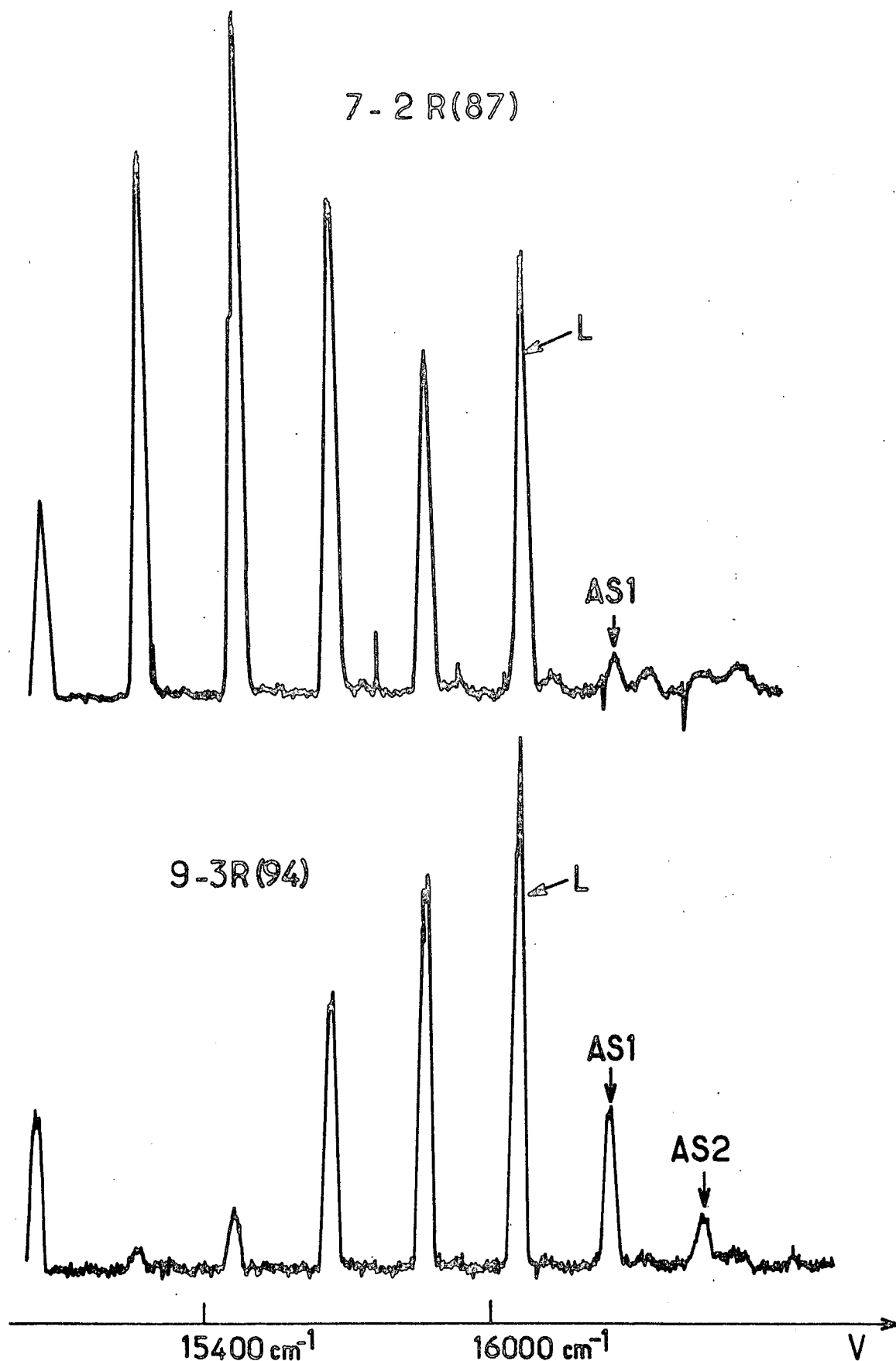


FIGURE 8 IV - Spectre de fluorescence basse résolution correspondant aux transitions 7-2 R(87) et 9-3 R(94). La raie laser est indiquée par la lettre L. Les différentes raies correspondent à la retombée sur les différents niveaux de vibration de l'état fondamental. L'aspect des deux spectres est très différent : pour 9-3 R(94) on observe 2 raies Anti Stokes (AS1 et AS2) ; pour 7-2 R(87), on en devine une seule (AS1).

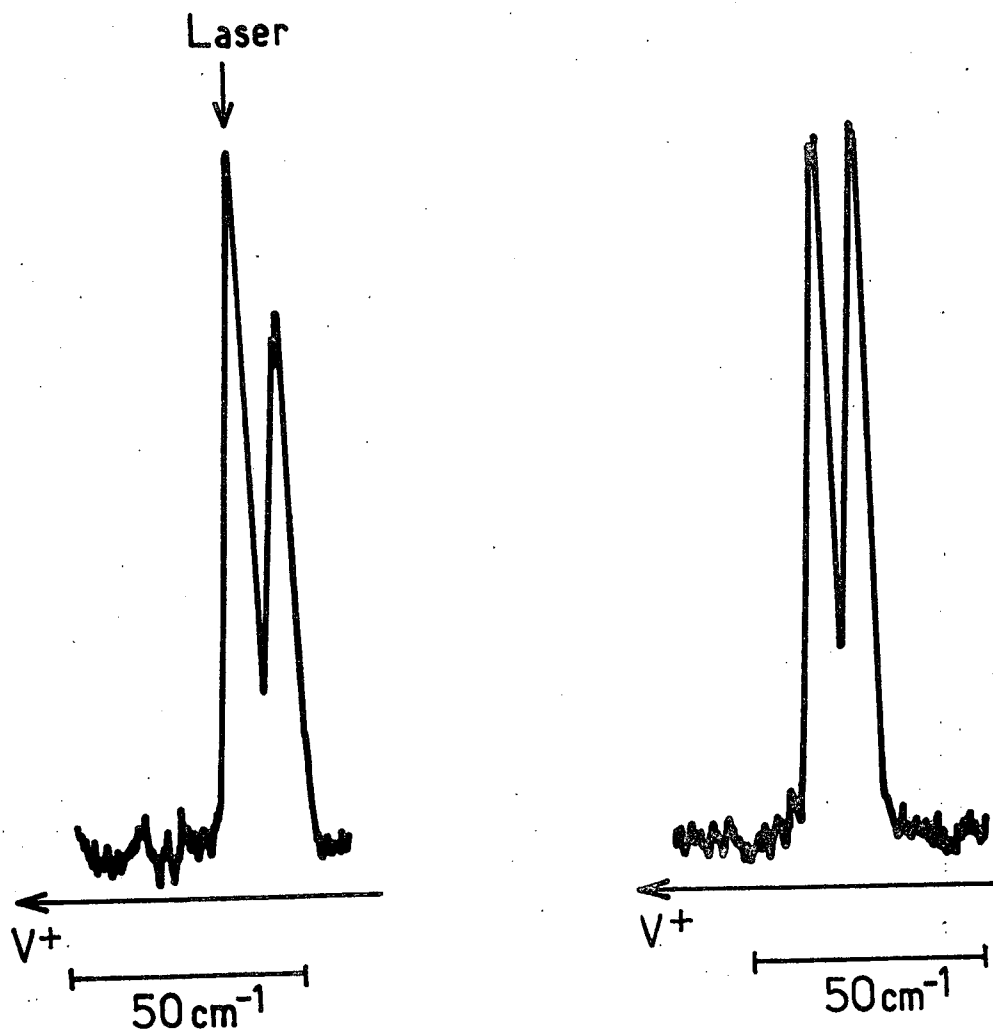


FIGURE 9 IV - Doublets typiques de fluorescence. La transition étudiée est 9-3 R(57). Normalement les deux composantes du doublet ont la même intensité. Ce n'est pas le cas pour le doublet de gauche à cause de la lumière parasite de la raie laser.

Pour certaines raies voisines, la mesure de J peut n'être pas suffisante, en effet dans l'iode les bandes $v''-v$ et $v''+n-v+2n$ coïncident presque car le quantum de vibration de l'état fondamental (214 cm^{-1}) est à peu près le double de celui de l'état excité ($\sim 110 \text{ cm}^{-1}$). Par exemple l'excitation de la raie 7-2 R(87) se fait à $16\,069,1 \text{ cm}^{-1}$, alors que celle de la 9-3 R(94) se fait à $16\,069,0 \text{ cm}^{-1}$. Dans ce cas c'est le spectre basse résolution qui permet de trancher, en regardant l'intensité relative des diverses bandes, le nombre de raies antiStokes (même si certaines ont une intensité quasiment nulle). Ceci est illustré sur la figure 8. La très grande différence d'aspect des deux spectres de fluorescence permet de lever toute l'ambiguïté. D'ailleurs dès qu'on a identifié avec certitude une transition correspondant à l'excitation d'un niveau de vibration v donné, le spectre basse résolution est très utile pour reconnaître toute fluorescence observée ultérieurement et ayant pour origine ce même niveau de vibration v .

e) Etude de la décroissance exponentielle de la lumière de fluorescence

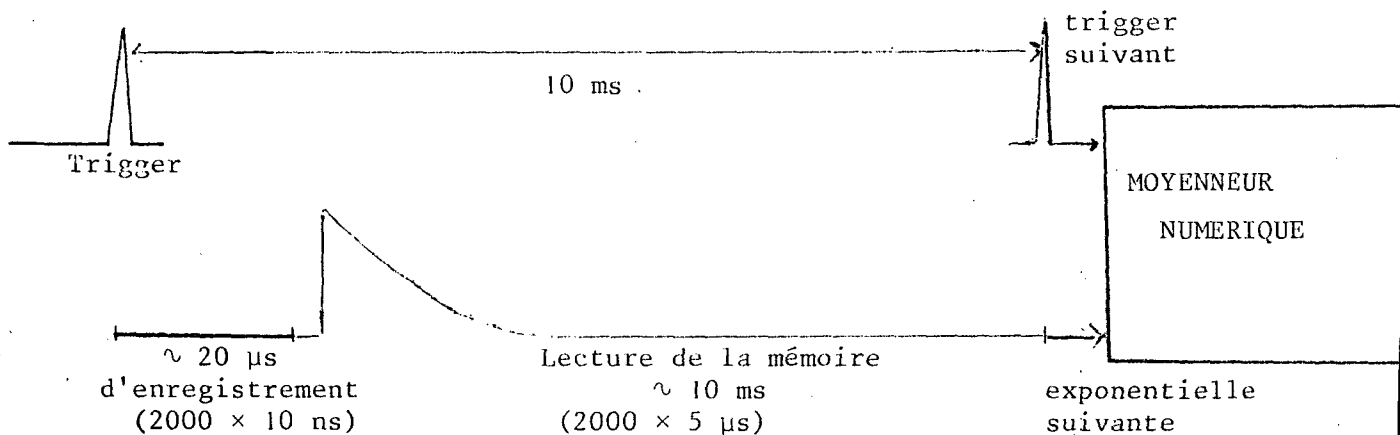
Pour cette étude, le monochromateur est accordé sur la plus intense bande de fluorescence, ses fentes sont ouvertes au maximum, la résolution étant alors d'environ 10 \AA . Le photomultiplicateur rapide est un RTC 56TVP câblé pour 100 MHz (sortie sur 50 \Omega etc...). En particulier les dernières dynodes sont découplées par des capacités convenablement calculées pour éviter qu'une impulsion intense de courant ne fasse chuter la tension entre ces dynodes. Dans notre cas les impulsions étaient d'environ $0,2 \text{ mA}$. Avec une résistance de $100 \text{ k}\Omega$ entre dynodes, cela aurait donné une chute de 20 V , non négligeable devant les 100 ou 150 V appliqués. Le temps de montée du photomultiplicateur est de quelques ns.

La décharge électrique dans le tube du laser à Azote rayonne de la haute fréquence dans toute la pièce. Les câbles BNC utilisés pour transporter le signal du PM au système de détection peuvent récolter une partie de ce signal parasite extrêmement gênant. Pour éviter ces parasites, un préamplificateur (Hewlett Packard 462 A) est placé directement à la sortie du photomultiplicateur. Son gain est de 100 et son temps de montée 4 ns . Le préamplificateur est large bande de 1 KHz à 200 MHz , il ne déforme donc pas une exponentielle de $1 \text{ }\mu\text{s}$. Avec ce système, le bruit électrique représente environ 20 mV sur un signal total de fluorescence de 1 V ($0,2 \text{ mA} \times 50 \text{ \Omega} \times 100$). Ce bruit "résiduel" ne peut être diminué malgré les précautions prises pour les masses des divers appareils (1 seul point de masse). Le signal venant de la fluorescence ne peut être augmenté (par exemple en augmentant la tension du PM) car la préamplificateur est saturé à 1 V .

Donc pendant toutes nos expériences nous avons dû supporter 2 ou 3 % de signal parasite.

Les exponentielles de fluorescence sont analysées à l'aide d'un analyseur de transitoires Biomation model 8100. Sa résolution maximum en temps est de 10 ns entre deux canaux. Une fois qu'il est enregistré le signal est stocké en mémoire. La lecture de la mémoire peut être pilotée de l'extérieur à l'aide d'un générateur d'impulsions, chaque impulsion déclenchant la lecture d'un canal. Dans la pratique la distance entre deux impulsions est d'environ 5 μ s, comme le Biomation possède 2 024 canaux, la lecture dure environ 10 ms. Ce signal de lecture est envoyé ensuite dans un moyeneur numérique SAIP, de résolution maximum en temps 1 μ s.

Les deux appareils (Biomation et SAIP) sont déclenchés soit par le signal d'une photodiode rapide placée sur le faisceau laser, soit avec un signal de déclenchement fourni par l'alimentation du laser à azote elle-même. La séquence d'enregistrement d'une exponentielle est donc la suivante :



Si l'on affiche 5 μ s entre deux canaux du moyeneur numérique, le "temps réel" entre ces deux canaux sera de 10 ns. De façon générale, pour la calibration du signal enregistré il faut connaître trois intervalles de temps : le temps entre deux canaux du Biomation t_1 , le temps entre deux impulsions du générateur d'impulsion pour la lecture t' , et le temps entre deux canaux du moyeneur numérique t_2 . Le temps réel entre deux canaux du moyeneur sera $t = t_1 \frac{t_2}{t'}$. Les temps t_1 et t_2 sont donnés à partir des horloges internes à quartz des deux appareils. Ces horloges internes sont périodiquement recalées sur la fréquence de 200 kHz de l'onde porteuse de l'émetteur de Droitwitch (BBC). Le temps t' est mesuré en permanence avec un fréquence-mètre. La seule erreur possible provient du manque de stabilité en fréquence du générateur d'impulsion qui est de l'ordre de quelque 10^{-3} (sur quelques heures).

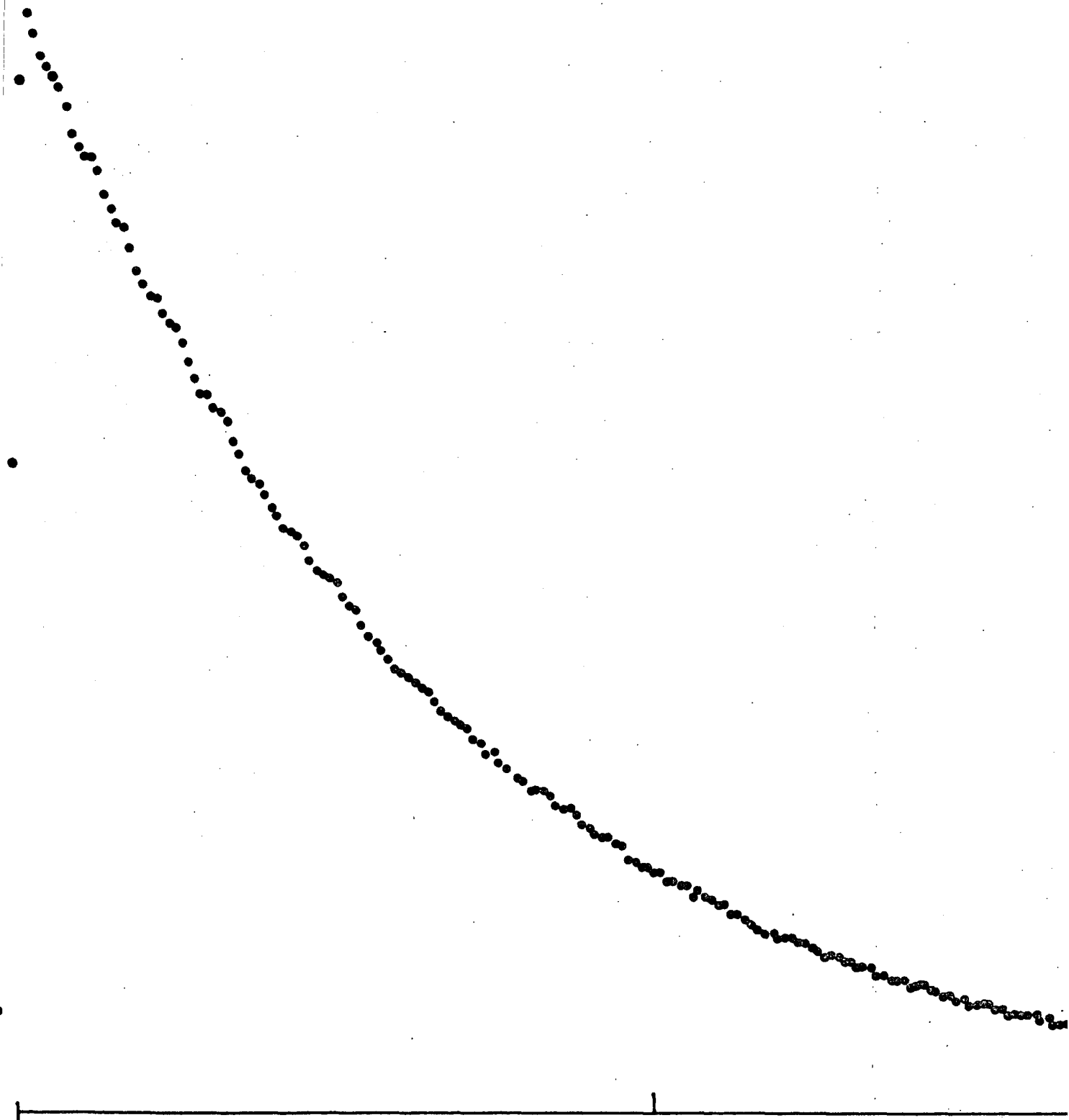
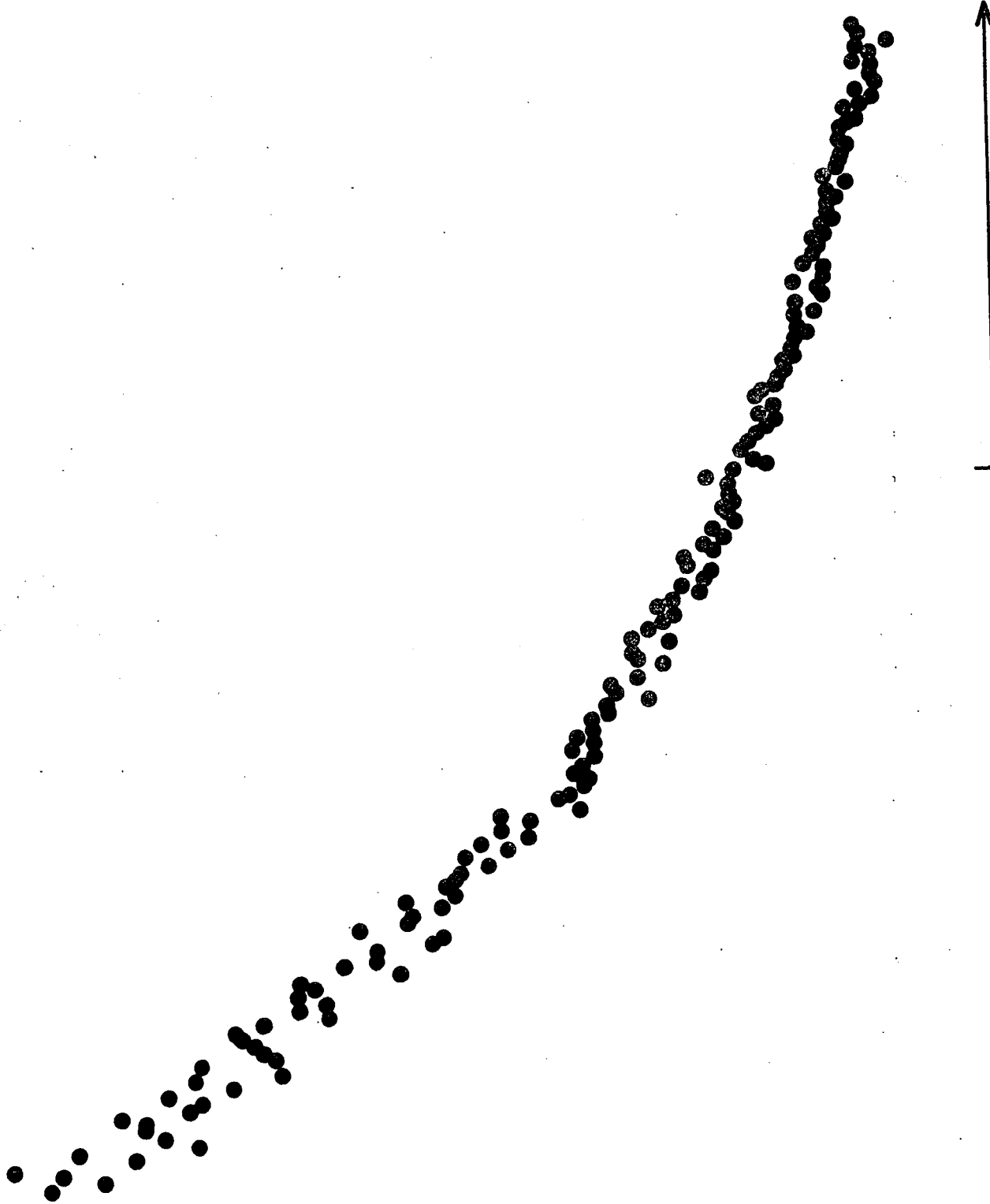


FIGURE 10 IV - Exponentielle de fluorescence typique. L'état excité est $v=18 J=39$.
La pression de l'iode est 30 mtorr



0
1 μ s
FIGURE 11 IV - Exponentielle de fluorescence typique obtenue avec un oscilloscope à échantillonnage. Le niveau étudié est $v=19$ $J=39$. La pression d'iode est 18 mtorr.

Avec ce système, le temps d'exploitation d'une exponentielle est d'environ 10 ms, on peut donc en moyenner environ 100 par seconde. En fait cette fréquence pourrait même être encore améliorée en faisant varier t_1 et t_2 , la valeur minimum de t_2 étant 1 μ s. De plus on doit avoir $t \geq t_1$. Ceci représente un gain considérable par rapport à l'analyseur de transitoires Tektronix 7912 qui est limité à 5 signaux par seconde. Evidemment le système Tektronix présente d'autres avantages ; il est notamment beaucoup plus rapide (résolution maximum de 0,5 ns). Pour notre problème d'étude de durées de vie de quelques centaines de ns à 1 μ s le Biomation est en fait beaucoup mieux adapté.

Dans la pratique, le rapport signal sur bruit pour une exponentielle unique est typiquement de l'ordre de 3. En 3 mn on moyenne 2000 exponentielles et le bruit de photons est alors largement inférieur au bruit électrique parasite (2 à 3 %). La figure 10 montre une exponentielle de fluorescence typique. Les petites oscillations qu'on peut y voir sont dues au signal électrique parasite. On peut constater que la précision pour la détermination de la constante de temps est tout à fait satisfaisante.

Avant de disposer du Biomation (emprunté au LCA que nous remercions ici à cette occasion), nous avons utilisé un oscilloscope à échantillonnage Tektronix. Il fallait 2 secondes environ pour enregistrer une seule exponentielle avec un rapport signal sur bruit plus faible de l'ordre de 1 ou 2 à cause de l'irrégularité de l'intensité des impulsions du laser. La figure 11 montre une exponentielle obtenue par cette méthode après 10 mn d'intégration. Le rapport signal sur bruit n'est pas supérieur à 15, en particulier le signal électrique parasite est noyé dans le bruit.

Le temps de montée de l'ensemble de notre système est d'environ 20 ou 30 ns. Ceci est largement suffisant puisqu'on mesure des durées de vie de plusieurs centaines de nanosecondes.

III - RESULTATS OBTENUS.

1) Mesure de la constante de temps d'une exponentielle.

La sortie analogique du moyeneur numérique SAIP est envoyée sur un enregistreur XY et on obtient les exponentielles de fluorescence sur papier millimétré (voir par exemple figure 10). Pour déterminer la constante de temps d'une exponentielle, nous avons utilisé une méthode rudimentaire mais pratique : Soit y_0 , t_0 un point de l'exponentielle $y(t)$ à étudier. Le point y_0/e a évidemment pour abscisse $t_0 + \tau$ où τ est la constante de temps de l'exponentielle. Pour mesurer τ il suffit donc de mesurer la différence d'abscisses des points y_0 et y_0/e . Cette mesure est effectuée pour 5 ou 6 valeurs convenablement choisies de y_0 . Si les valeurs de τ ainsi obtenues sont pratiquement égales ou oscillent autour d'une valeur moyenne, c'est un excellent test du caractère réellement exponentiel des courbes expérimentales. On prend comme constante de temps la moyenne des 5 ou 6 valeurs de τ ainsi obtenues.

2) Extrapolation à pression nulle.

La durée de vie de la molécule isolée est obtenue par extrapolation à pression d'iode nulle. En effet pour une pression p , l'inverse de la durée de vie est égale à

$$\Gamma = \Gamma_0 + 4 \sqrt{\pi kT/M} \sigma^{(0)} p$$

où $\sigma^{(0)}$ est la section efficace de collisions pour la destruction de la population, M étant la masse de la molécule.

La figure 12 montre un exemple d'une telle extrapolation. Pour chaque niveau étudié nous obtenons donc à la fois $\sigma^{(0)}$ et Γ_0 .

3) L'ensemble des résultats pour $9 < v < 20$.

Le tableau 1 donne les valeurs de Γ_0 et $\sigma^{(0)}$ obtenues pour l'ensemble des niveaux étudiés correspondant à $9 < v < 20$. La précision pour l'ensemble de ces résultats est de l'ordre de 5 % ce qui est très satisfaisant.

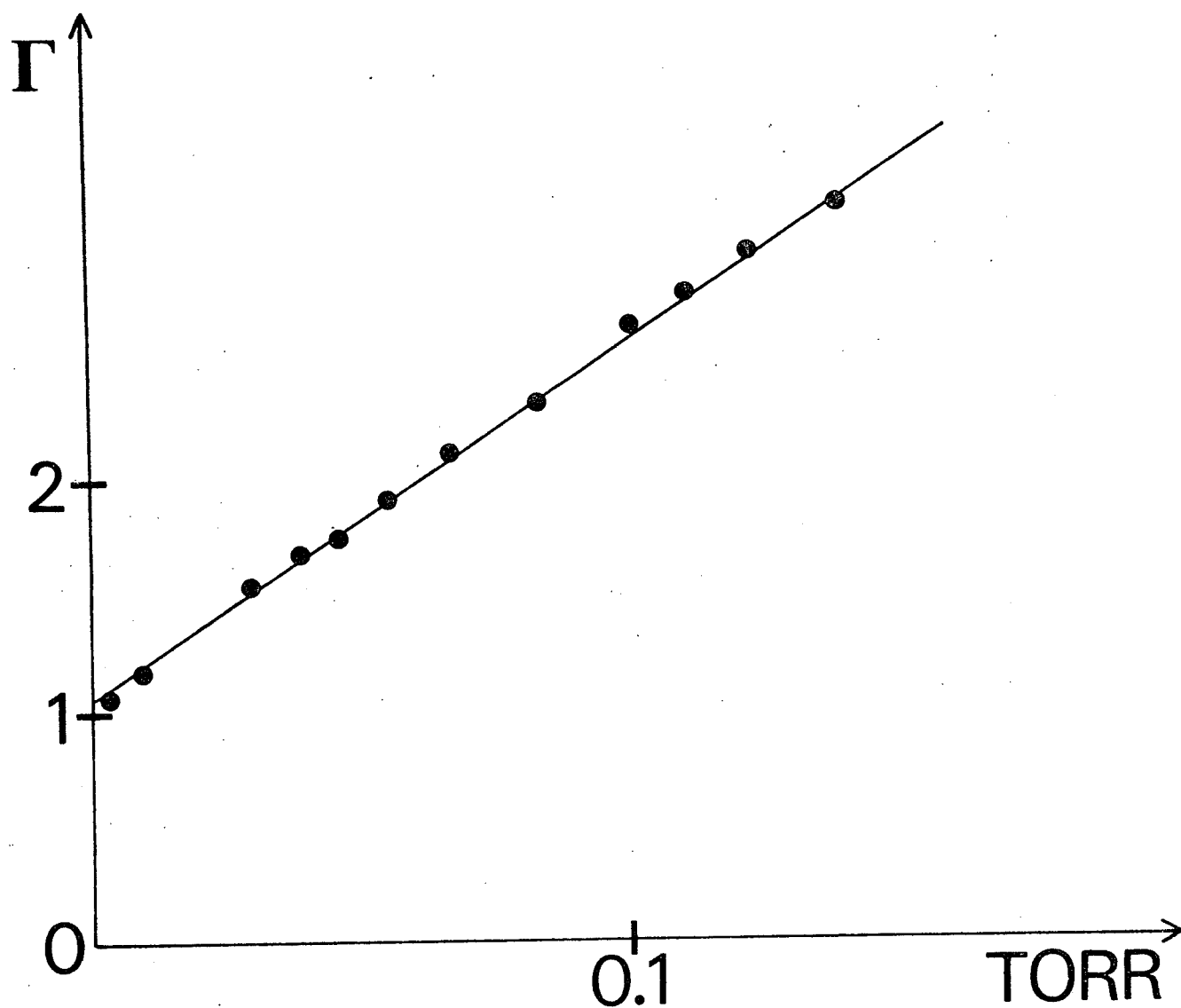


FIGURE 12 IV - L'inverse de la durée de vie en fonction de la pression de l'iode. Le niveau excité est $v=18 J=104$. Sur l'axe des y l'unité est 10^6 s^{-1} .

TABLEAU I - L'ensemble des résultats -

Pour chaque niveau, nous donnons les nombres quantiques de vibration et de rotation de v et J , la durée de vie τ_0 , son inverse $1/\tau_0$ et la section efficace de destruction de la population $\sigma^{(0)}$.

niveaux excités		τ_0 (ns)	$\frac{1}{\tau_0}$ (10^6 s^{-1})	$\sigma^{(0)}$ (\AA^2)
v	J			
20	40	890±50	1,12±0,06	65,5±4
19	96	920±40	1,09±0,04	66,5±3
18	37	970±35	1,03±0,04	70,5±3
	58	955±35	1,05±0,04	69,2±3
	85	968±35	1,03±0,04	69±3
	104	977±35	1,02±0,04	69±3
17	27	1146±40	0,87±0,03	66±3
16	57	1227±50	0,815±0,03	61,9±3
15	63	1356±60	0,737±0,03	63,7±3
14	53	1314±60	0,761±0,03	63,9±3
13	11	1260±60	0,794±0,04	65,2±3
	73	1146±50	0,873±0,04	66,3±3
12	32	1090±50	0,917±0,04	66,7±3
	64	996±40	1,004±0,05	67,7±3
	97	797±40	1,255±0,06	70±3
11	8	920±40	1,090±0,05	71±3
	76	701±30	1,43±0,06	72±3
	90	605±25	1,65±0,07	71,5±3
	102	565±25	1,77±0,08	73,5±3
	112	478±25	2,09±0,1	72,5±3
10	126	390±30	2,56±0,2	68±5
	20	689±30	1,45±0,07	67,5±3
	70	531±25	1,88±0,09	71,5±3
	89	460±25	2,17±0,1	68,5±3
9	33	596±30	1,68±0,09	69,5±3
	39	569±30	1,76±0,09	72,5±3
	61	480±30	2,08±0,12	73,5±3
	84	380±35	2,63±0,25	76,5±6

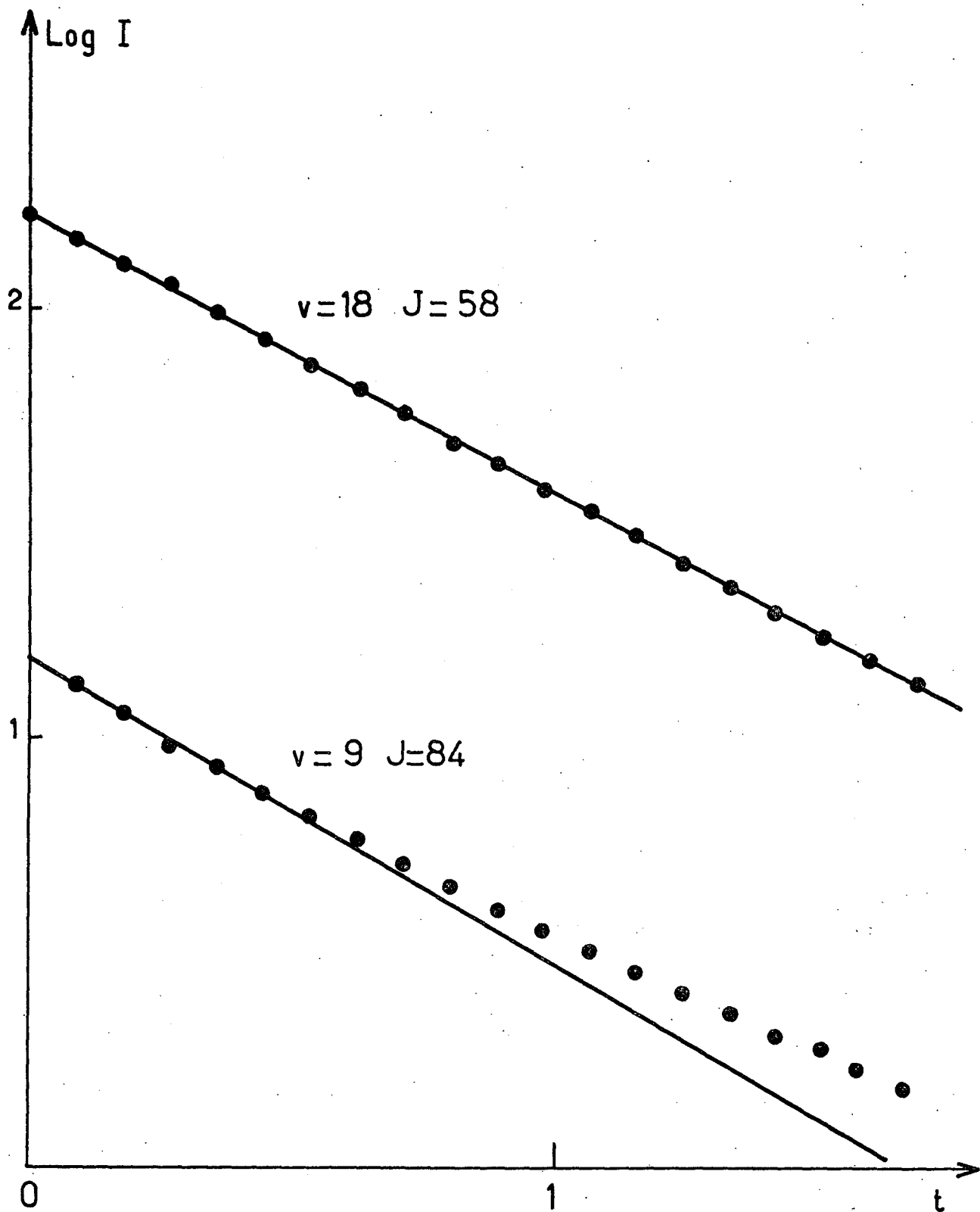


FIGURE 13 IV - "Exponentielles" de fluorescence en coordonnées semi logarithmiques. En abscisse, l'unité est $1 \mu\text{s}$ pour $v=18$ et $0,5 \mu\text{s}$ pour $v=9$. Dans les deux cas la pression d'iode est 30 mtorr. La décroissance de $v=18$ est exponentielle, celle de $v=9$ ne l'est pas.

4) Caractère exponentiel ou non des courbes expérimentales.

A la précision de nos mesures, les courbes obtenues ne présentent pas d'écart par rapport à des exponentielles sauf pour les niveaux $v = 11$ $J = 102$, 112 et 126 , et pour les niveaux où $v = 9$ et 10 . Ceci est particulièrement manifeste pour $v = 11$ $J = 126$, $v = 10$ $J = 89$, $v = 9$ $J = 84$ c'est-à-dire pour les grandes valeurs de J . A titre d'exemple la figure 13 montre les courbes obtenues en coordonnées semi-logarithmiques pour le niveau $v = 18$ $J = 58$ (cas typique de courbes exponentielles) et pour $v = 9$ $J = 84$ (cas de courbes nettement non exponentielles). Dans les deux cas les conditions de fonctionnement de l'appareillage sont exactement les mêmes. D'ailleurs on peut le même jour observer des décroissances exponentielles sur un niveau donné et des décroissances non exponentielles sur un autre. Il ne s'agit donc pas d'un problème d'électronique. De plus notre système de détection est tel qu'il n'y a pas d'erreurs possibles sur le choix de l'asymptote. On peut évidemment se demander à ce stade si un phénomène de superradiance (²³) ou d'amplification de l'émission spontanée (²⁴) peut se produire et déformer les exponentielles de fluorescence.

a) Superradiance ?

On sait (²⁵) que si l'on a réalisé une inversion de population sur une transition optique $a \leftrightarrow b$ dans un cylindre de vapeur très allongé, la situation est favorable à l'apparition d'un phénomène de superradiance dans la direction de l'axe du cylindre. Dans notre cas l'inversion de population est facilement réalisée puisque de l'état excité les molécules retombent sur tous les niveaux de vibration de l'état fondamental dont certains sont thermiquement pratiquement vides. Dans une théorie élémentaire (²⁵) de la superradiance on montre que le seuil de superradiance est obtenu lorsque $\tau_R < T_2^*$ où τ_R est le temps caractéristique de la superradiance et T_2^* le temps de déphasage des dipôles optiques.

$$T_2^* = \frac{3}{\Delta\omega_D}$$

où $\Delta\omega_D$ est la largeur Doppler. Dans notre cas il faut tenir compte du fait qu'en plus de l'effet Doppler, la raie est élargie par la structure hyperfine, l'ensemble représentant 1,5 GHz.

$$\text{On trouve } T_2^* = \frac{3}{2\pi \times 1,5 \cdot 10^9} = 0,3 \text{ ns}$$

$$\tau_R = \frac{8\pi}{(\gamma_{ab} n L \lambda^2)}$$

où γ_{ab} est la probabilité de transition entre les niveaux a et b, L est la longueur de la cellule (L=9 cm) λ est la longueur d'onde de la transition ($\lambda \sim 6\ 000 \text{ \AA}$). n est la densité de molécules dans l'état excité.

Le phénomène de superradiance peut donc être théoriquement obtenu à partir d'une densité de molécules.

$$n_S = \frac{8\pi}{\lambda^2 L \gamma_{ab} T_2^*} \quad (4)$$

avec L = 9 cm $\lambda = 6\ 000 \text{ \AA}$

$\gamma_{ab} = 5 \cdot 10^4$ (il faut tenir compte du facteur de Franck Condon)

On obtient $n_S = 5 \cdot 10^{19}$ molécules/m³

Or pour une pression de 100 mTorr (on n'est pas allé beaucoup plus haut) la densité de molécules est $n = 3,2 \cdot 10^{21}$ mol/m³. Mais il faut tenir compte du fait que seul un niveau de vibration rotation est excité dans nos expériences et que la population d'un tel niveau est assez faible. Elle est maximum pour $v''=0$ J' ≈ 55 où elle est de $\frac{1}{150}$ ème environ du nombre total des molécules. En supposant alors que toutes les molécules disponibles sont portées dans l'état excité, la densité à considérer pour la superradiance est $n = 2 \cdot 10^{19}$ mol/m³. On est donc légèrement en-dessous du seuil, surtout quand on sait que le seuil réel calculé à l'ordinateur (²⁶) est environ 3 fois plus élevé que le seuil obtenu par la théorie élémentaire à laquelle il est fait référence plus haut.

De plus, pour la plupart des transitions que nous avons étudiées (voir tableau 1), le niveau de départ était $v''=1$ (densité divisée par 3) ou $v''=2$ (densité divisée par 9). Enfin les durées de vie ont été mesurées jusqu'à des pressions de quelques mTorr, conditions dans lesquelles on est certainement au moins à un facteur 100 au-dessous du seuil. On peut donc affirmer que le phénomène de superradiance ne peut pas se produire dans nos expériences^{*}.

^{*} Pour observer la superradiance de la molécule I₂, il faudrait d'une part augmenter fortement la pression, et d'autre part augmenter la puissance du laser car si avec une puissance de 1 kW on sature à peu près la transition, la densité de photon dans la cellule est de $4 \cdot 10^{19}$ photons/m³ (1 kW dans 9 cm x 3 mm²) c'est-à-dire de l'ordre du seuil de superradiance.

Cependant puisque dans certains cas limites, on se trouvait à proximité du seuil calculé pour ce phénomène on peut se demander si dans ces cas-là la durée de vie mesurée ne pouvait pas être diminuée par une légère amplification par émission stimulée de l'émission spontanée.

b) Amplification de l'émission spontanée ?

Il y a amplification de l'émission spontanée lorsque les photons d'émission spontanée sont suffisamment nombreux pour créer d'autres photons de même fréquence par émission stimulée. Dès que chaque photon d'émission spontanée est capable de créer en moyenne un peu plus d'un photon d'émission stimulée, il se produit un effet d'avalanche, d'où une notion de seuil pour un tel effet. Dans le cas qui nous intéresse, c'est-à-dire celui d'un cylindre allongé optiquement pompé, l'émission stimulée ne peut être notable que dans l'axe du cylindre, puisque c'est dans cette direction qu'un photon d'émission spontanée a le plus de chance de rencontrer un atome dans l'état excité.

Il ne nous appartient pas de discuter ici la différence entre superradiance et amplification de l'émission spontanée, on se reportera pour cela à la référence 26. Il faut cependant savoir que le seuil est le même dans les deux cas, mais que pour avoir de la superradiance il faut en plus que les dipôles soient en phase sur toute la longueur de la cellule, ce qui impose des conditions limitant cette longueur (²⁶). Dans notre cas on peut montrer que si l'on était au-dessus du seuil de ces deux phénomènes c'est la superradiance (²⁶) qui serait en fait observée. On peut cependant se poser la question de savoir si les quelques photons d'émission stimulée qui apparaissent lorsque nous ne sommes qu'un peu au-dessous du seuil peuvent raccourcir la durée de vie et fausser certaines de nos mesures. Le seuil (²⁴) est obtenu lorsque chaque photon d'émission spontanée

induit 1 photon d'émission stimulée, dans ces conditions si le milieu est isotrope la durée de vie observée deviendrait en gros $\tau/(1+1) = \tau/2$, et si l'on est à un facteur 3 en-dessous du seuil, elle serait $\tau/(1 + 1/3) = 3/4 \tau$. Cependant notre milieu n'est pas isotrope. Seuls les photons émis dans l'axe de la cellule induisent de temps en temps des photons d'émission stimulée (de $1/3$ à $1/500$ suivant les cas). En fait on a un cylindre optiquement pompé de 1 mm de rayon sur 9 cm, donc les photons pour lesquels notre calcul du seuil est valable sont dans un angle solide $\Omega = \pi \cdot 10^{-4}$ donc très faible. En réalité il faut calculer le nombre moyen de photons d'émission stimulée dans toutes les directions, il est égal à $n/\langle n_s \rangle$ où n est la densité de

de molécules dans l'état excité, où $\langle n_s \rangle$ est obtenue par la formule (4) mais en moyennant sur toutes directions, c'est-à-dire en utilisant non plus L la longueur de la cellule mais $\langle L \rangle$ la longueur moyenne parcourue par un photon d'émission spontanée dans le faisceau laser. Dans nos conditions expérimentales on trouve que $10^{-4} \langle n / \langle n_s \rangle \rangle < 1/100$. L'effet sur la durée de vie est donc au pire de l'ordre de 1%. On peut donc le considérer comme négligeable, une telle précision étant en tout état de cause la limite ultime que permettent des mesures du type des nôtres.

c) Conclusion

Nous avons montré que l'émission stimulée ne pouvait pas fausser nos mesures de durée de vie, elle ne peut pas non plus expliquer les courbes non exponentielles observées, d'autant que ces courbes sont obtenues à basse pression (~ 30 mTorr) et pour des transitions partant de $v''=2$, c'est-à-dire dans des conditions où on a seulement 10^{-3} ou 10^{-4} photons d'émission stimulée. Il faut donc en trouver une autre interprétation. Nous allons cependant laisser pour l'instant de côté ce problème qui sera repris au chapitre V et voir les conclusions qu'on peut déduire des résultats du tableau 1.

5) Mesures de Γ_{rad} et k_v .

Le but de nos expériences est de vérifier la formule (3) que nous rappelons ici.

$$\Gamma_0(v, J) = \frac{1}{\tau_0}(v, J) = \Gamma_{\text{rad}}(v) + k_v J(J+1)$$

J est le nombre quantique de rotation de l'état excité.

k_v a déjà été défini. Comme nous l'avons vu, il dépend très faiblement de J (11). Il est en de même pour $\Gamma_{\text{rad}}(v)$ la probabilité de transition radiative.

Donc si pour un niveau de vibration donné nous portons Γ_0 en fonction de $J(J+1)$ nous devons obtenir une droite dont la pente est égale à k_v et l'ordonnée à l'origine à Γ_{rad} .

La figure 14 montre que les points expérimentaux sont effectivement alignés sur des droites avec une bonne approximation. Ceci démontre la dépendance en $J(J+1)$ de la prédissociation naturelle de l'iode et donc l'existence d'une prédiss-

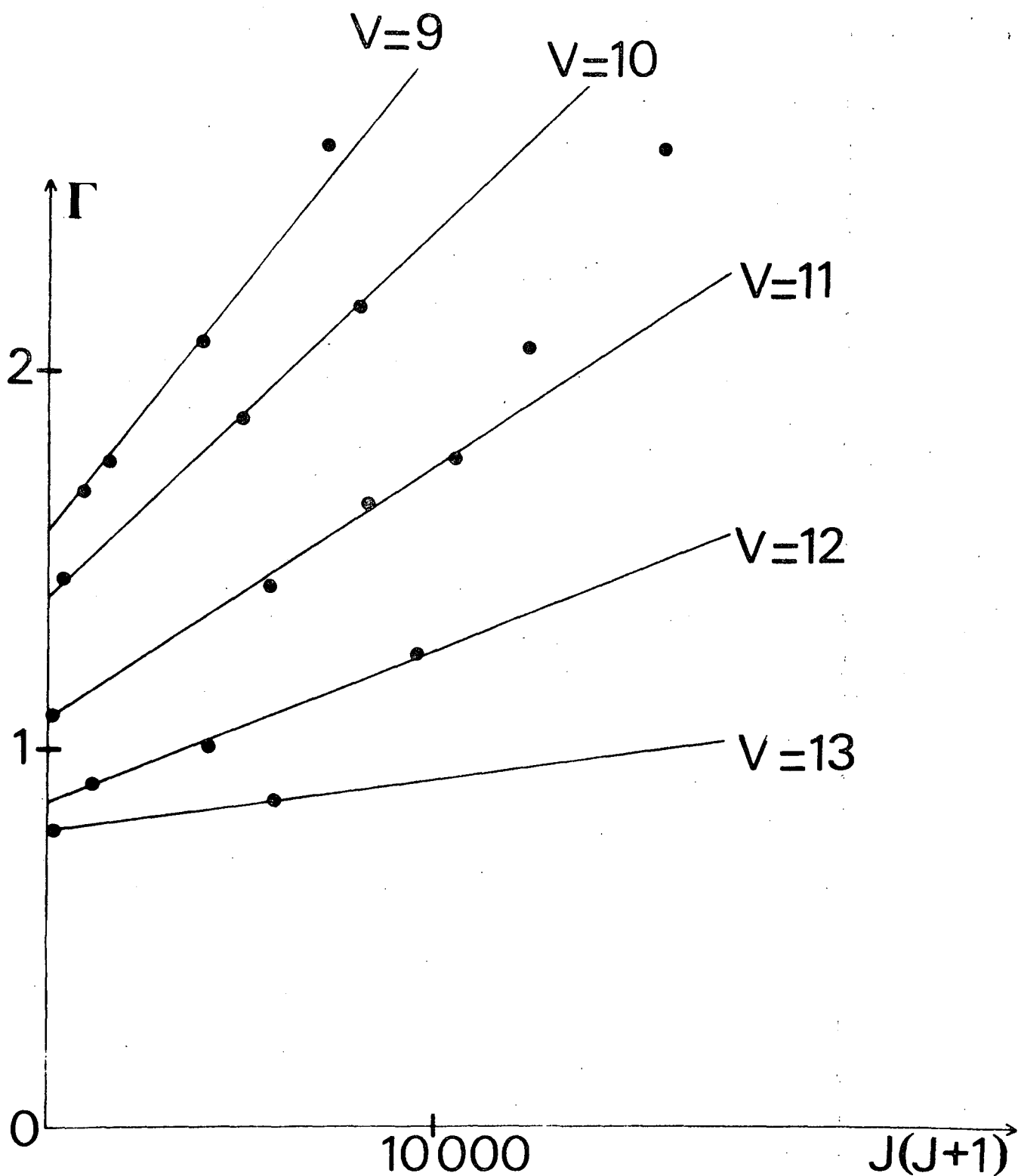


FIGURE 14 IV - L'inverse de la durée de vie en fonction de $J(J+1)$ pour $9 \leq v \leq 13$. Les points sont bien alignés sur les droites excepté deux d'entre eux appartenant à $v=11$. Sur l'axe des y l'unité est 10^6 s^{-1} .

TABLEAU 2

Dans ce tableau nous comparons les valeurs de Γ_{rad} obtenues par les mesures de durées de vie, par orientation par prédissociation (réf. 7) et celles de Tellinghuisen (réf. 11). La même comparaison est faite pour k_v .

	Mesures de durée de vie		Orientation par prédissociation		Tellinghuisen	
	Γ_{rad} (10^6 s^{-1})	k_{v-1} (s^{-1})	Γ_{rad}	k_v	Γ_{rad}	k_v
v = 6			2,9	250 ± 90	1,1	~ 1700
v = 9	1,6 ± 0,08	130 ± 10			0,9	~ 500
v = 10	1,4 ± 0,07	95 ± 6			0,9	~ 350
v = 11	1,09 ± 0,06	67 ± 6	1,37±0,2	68 ± 10	0,9	~ 250
v = 12	0,86 ± 0,04	39 ± 4			0,8	~ 150
v = 13	0,79 ± 0,04	13 ± 4				
v = 14	0,76 ± 0,04	non mesuré				
v = 15	0,74 ± 0,05	"				
v = 16	0,82 ± 0,04	"				
v = 17	0,87 ± 0,05	"		5 ± 2	0,7	
v = 18	1,03 ± 0,05	10		13 ± 5	0,7	~ 200
v = 19	1,09 ± 0,06	non mesuré				
v = 20	1,12 ± 0,06	"				
v = 21			1,1	24 ± 7	0,6	~ 300
v = 32			1,0		0,45	
v = 40			0,5	17 ± 5	0,3	
v = 43			0,4		0,28	
v = 62			0,07		0,15	

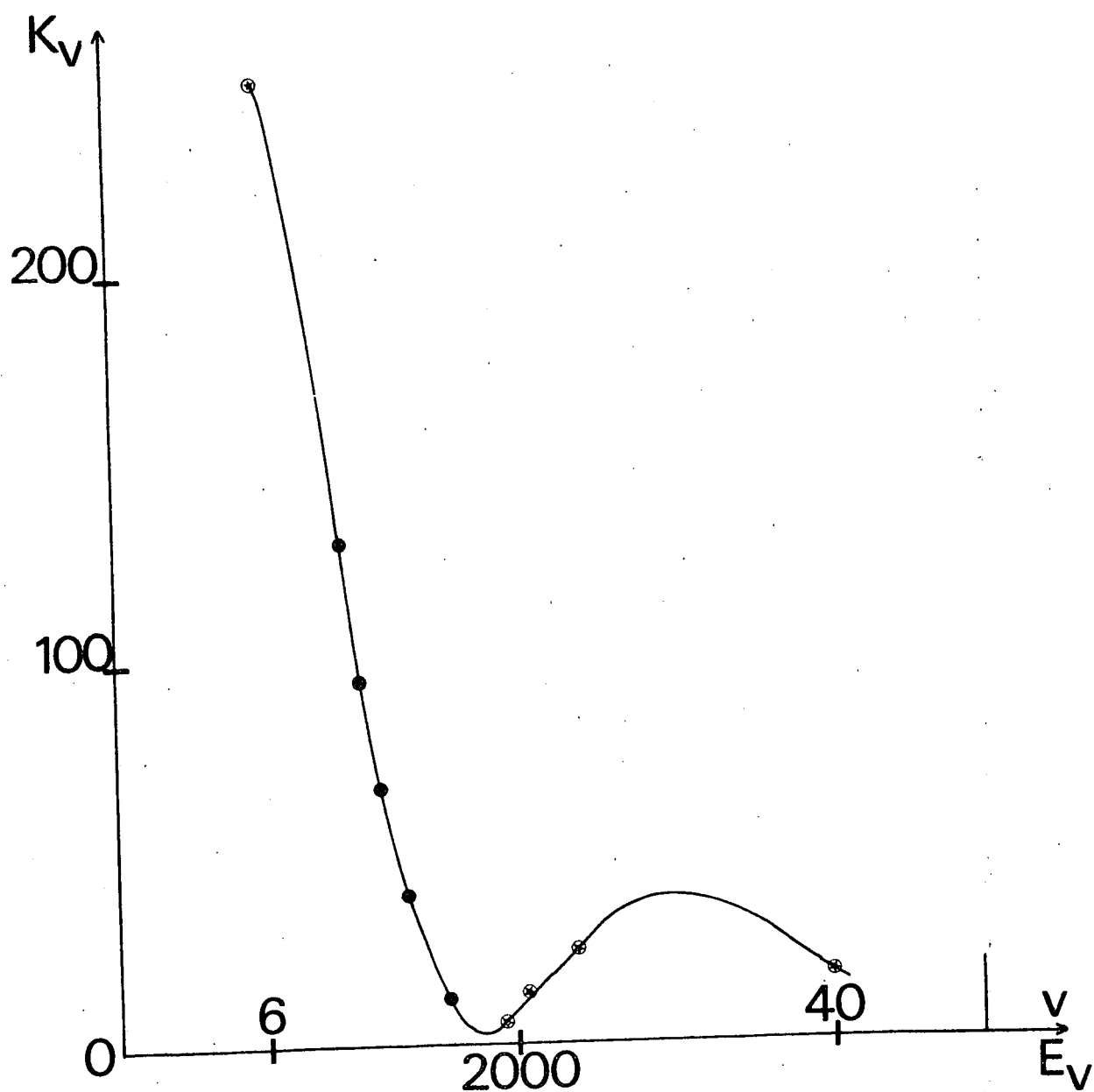


FIGURE 15 IV - k_V en fonction de E_V l'énergie vibrationnelle dans l'état B.
 La courbe est une interpolation entre les points expérimentaux.
 Sur l'axe des y l'unité est 1 s^{-1} , sur l'axe des x, 1 cm^{-1}

sociation gyroscopique.

Le tableau 2 montre les valeurs expérimentales obtenues pour k_v et Γ_{rad} . Elles sont comparées avec celles que nous avons nous-mêmes mesurées par orientation par prédissociation (7) (27) et avec celles de Tellinghuisen (11). Il y a accord entre nos deux méthodes de mesure. Par contre, le désaccord est total avec les résultats de Tellinghuisen : nos valeurs de k_v sont environ 10 fois plus faibles que les siennes, quant à Γ_{rad} , nos valeurs sont également très différentes des siennes, d'un facteur compris entre 1 et 3 suivant les niveaux de vibration étudiés.

6) Variation de k_v avec l'énergie vibrationnelle.

La figure 15 montre la variation de k_v en fonction de l'énergie vibrationnelle E_v dans l'état $B^3\Pi_{0+u}$. Sur cette figure ont été portés non seulement les résultats obtenus par les mesures de durée de vie décrites ci-dessus mais également ceux obtenus par orientation par prédissociation (7). La courbe expérimentale $k_v = f(E_v)$ est en accord raisonnable avec la courbe théorique calculée par Tellinghuisen (cf. figure 4), c'est-à-dire qu'il s'agit d'une courbe à deux maxima, l'un intense et assez pointu, l'autre moins important mais beaucoup plus plat.

7) Elements de matrice réduits de la perturbation.

a) Résultat expérimental

Les mesures de la valeur absolue de k_v permettent de trouver les éléments de matrice réduits de la perturbation $\langle {}^3\Pi_{0+u} \parallel T_{-1}^1(\vec{L}) + T_{-1}^1(\vec{S}) \parallel 1u \rangle$, en effet si l'on se reporte à la formule 2 :

$$k_v = \frac{\pi \hbar^3}{\mu} \left| \langle v \mid \frac{1}{r^2} \mid v' \rangle \right|^2 \cdot \rho(E_{vJ}) \left| \langle {}^3\Pi_{0+u} \parallel T_{-1}^1(\vec{L}) + T_{-1}^1(\vec{S}) \parallel 1u \rangle \right|^2$$

On obtient :

$$\langle {}^3\Pi_{0+u} \parallel T_{-1}^1(\vec{L}) + T_{-1}^1(\vec{S}) \parallel 1u \rangle = \pm(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$$

Ceci confirme tout à fait les résultats déjà obtenus en étudiant les effets d'interférence entre les prédissociations gyroscopique et magnétique (7) Les résultats étaient les suivants :

$$\langle {}^3\Pi_0^+ \text{ }_{\text{u}} \parallel T_{-}^1(\vec{L}) + T_{-}^1(\vec{S}) \parallel 1\text{u} \rangle = \pm(1,45 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$$

et pour l'élément de matrice réduit de la prédissociation magnétique :

$$\langle {}^3\Pi_0^+ \text{ }_{\text{u}} \parallel T_{-1}^1(\vec{L}) + g_S T_{-1}^1(\vec{S}) \parallel 1\text{u} \rangle = \mp (3,16 \pm 0,25) \cdot 10^{-1}$$

g_S est le facteur de Landé de l'électron, il est pratiquement égal à 2. On obtient :

$$\langle {}^3\Pi_0^+ \text{ }_{\text{u}} \parallel T_{-1}^1(\vec{L}) \parallel 1\text{u} \rangle \approx - \langle {}^3\Pi_0^+ \text{ }_{\text{u}} \parallel T_{-1}^1(\vec{S}) \parallel 1\text{u} \rangle \approx \pm 0,3$$

Donc l'élément de matrice réduit de la prédissociation gyroscopique est très faible et cela est dû à une compensation presque exacte entre les éléments de matrice de L_{-} et de S_{-} . La prédissociation gyroscopique est donc presque interdite et c'est grâce à cette quasi interdiction que la fluorescence de l'iode est intense ; en effet si l'élément de matrice réduit était de l'ordre de 1 au lieu d'être égal à $1,6 \cdot 10^{-2}$, la prédissociation serait mille fois plus forte et la fluorescence de l'iode, objet de tant d'études et de curiosité chez les physiciens moléculaires depuis tant d'années n'aurait pas réellement existé ^{*}.

* Sans doute ce travail n'aurait pas non plus été entrepris.

b) Interprétation

Il nous reste à essayer de comprendre la valeur des éléments de matrice réduits. Pour les calculer, il faudrait connaître les fonctions d'onde moléculaires avec précision. Or ce n'est pas possible pour une aussi grosse molécule que l'iode, en particulier on est incapable de faire des calculs ab initio. Cependant il est possible de faire des raisonnements qualitatifs.

L'état que nous avons noté $|lu\rangle$ est l'état ${}^1\Pi_{1u}$. On a évidemment $\langle {}^3\Pi_{0+u} | L_- + S_- | {}^1\Pi_{1u} \rangle = 0$ et la prédissociation gyrosopique est interdite entre les deux états. En réalité, l'iode est une molécule où le cas de couplage est intermédiaire entre le cas a de Hund et le cas c. Et en fait l'état $|lu\rangle$ n'est pas un état ${}^1\Pi_{1u}$ pur mais sa fonction d'onde peut s'écrire (²⁹) :

$$"{}^1\Pi_{1u}" = \alpha {}^1\Pi_{1u} + \beta {}^3\Pi_{1u}$$

De même l'état ${}^3\Pi_{0+u}$ n'est pas un état ${}^3\Pi_{0+u}$ pur mais sa fonction d'onde peut s'écrire (³⁰) :

$$"{}^3\Pi_{0+u}" = \alpha' {}^3\Pi_{0+u} + \beta' {}^1\Sigma_u^+$$

c) Evaluation du mélange entre les états ${}^1\Pi_{1u}$ et ${}^3\Pi_{1u}$.

Les deux états ${}^1\Pi_{1u}$ et ${}^3\Pi_{1u}$ sont des états de la même configuration (configuration 2431, cf. figure I 1) . En l'absence de couplage spin orbite, les deux états sont distants de $5\ 000\ \text{cm}^{-1}$ environ. L'hamiltonien spin orbite couple les deux états. Le calcul de ce couplage est complexe, mais on peut estimer l'élément de matrice $\langle {}^1\Pi_{1u} | V_{SO} | {}^1\Pi_{1u} \rangle$ à partir de la valeur de la constante spin orbite en physique atomique et en faisant un certain nombre d'approximations, c'est ce que fait Mulliken (²⁹). Il donne $2500\ \text{cm}^{-1}$.

On a alors une matrice 2x2 à résoudre et on trouve :

$$"{}^1\Pi_{1u}" \approx 0,9 {}^1\Pi_{1u} + 0,4 {}^3\Pi_{1u}$$

Le signe de $\beta = 0,4$ est positif parce que l'état ${}^1\Pi_u$ est au-dessus de l'état ${}^3\Pi_u$.

d) Mélange entre les états ${}^3\Pi_u^+$ et ${}^1\Sigma_u^+$

Le mélange entre les états ${}^3\Pi_u^+$ et ${}^1\Sigma_u^+$ est beaucoup plus difficile à estimer car il s'agit d'états de configurations très différentes, l'état ${}^1\Sigma_u^+$ étant l'état D ${}^1\Sigma_u^+$ de la configuration 1441 (cf. figure III-6). Moyennant des approximations assez brutales, Yarunin et Ganin (³⁰) donnent comme résultat :

$$"{}^3\Pi_u^+" \approx 0,99 {}^3\Pi_u^+ - 0,1 {}^1\Sigma_u^+$$

Le signe de $\beta' = -0,1$ est négatif parce que l'état ${}^1\Sigma_u^+$ est au-dessus de l'état ${}^3\Pi_u^+$

e) Conclusion

Si l'on admet les résultats précédents, on obtient :

$$\langle "{}^3\Pi_u^+" | L_- | "{}^1\Pi_u" \rangle \approx -0,1 \quad \langle {}^1\Sigma_u^+ | L_- | {}^1\Pi_u \rangle \approx -0,1\sqrt{2} \approx -0,14$$

$$(\text{en admettant } \langle {}^1\Sigma_u^+ | L_- | {}^1\Pi_u \rangle = \sqrt{2})$$

$$\langle "{}^3\Pi_u^+" | S_- | "{}^1\Pi_u" \rangle \approx 0,4 \quad \langle {}^3\Pi_u^+ | S_- | {}^3\Pi_u \rangle \approx 0,4\sqrt{2} \approx 0,56$$

On arrive donc à comprendre pourquoi les éléments de matrice de L_- et S_- sont de signes opposés. Les valeurs "théoriques" ne sont pas tout à fait en accord avec la valeur expérimentale qui est d'environ 0,45 pour les deux éléments de matrice.

Ce n'est pas étonnant car les estimations de mélange des deux paragraphes précédents ne sont que des estimations. En particulier la fonction d'onde de l'état $"{}^3\Pi_u^+"$ peut très bien être beaucoup plus compliquée que celle que nous avons écrite.*

Cependant il est intéressant de remarquer que le mélange entre les états ${}^3\Pi_u^+$ et ${}^1\Sigma_u^+$ explique en partie que la transition dipolaire électrique $B {}^3\Pi_u^+ \rightarrow X {}^1\Sigma_g^+$ soit faiblement permise. En effet Yarunin et Ganin (³⁰) estiment que la valeur du moment dipolaire électrique de la transition précédente s'interprète par le fait que :

* Il est également possible que le hamiltonien spin rotation H_{SR} puisse intervenir. Mais étant donné son ordre de grandeur estimé au chapitre I, il est peu probable qu'il joue un rôle dans la "compensation".

$${}^{\prime\prime}{}^3\Pi_{0+u}{}^{\prime\prime} = {}^3\Pi_{0+u} - 0,1 \Sigma_u^+$$

et que

$${}^{\prime\prime}{}^1\Sigma_g^{\prime\prime} = {}^1\Sigma_g^+ - 0,19 {}^3\Pi_{0+g}$$

où l'état ${}^3\Pi_{0+g}$ est un état de la configuration 2341. Les transitions ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$ et ${}^3\Pi_{0g}^+ \rightarrow {}^3\Pi_{0u}^+$ sont elles fortement permises.

Il nous semble qu'à la lumière de nos mesures la théorie de la transition dipolaire électrique ${}^3\Pi_{0+u} \rightarrow X {}^1\Sigma_g^+$ devrait être reprise en prenant peut-être en compte un mélange plus important entre les états ${}^1\Sigma_u^+$ et ${}^3\Pi_{0+u}$.

8) Variation de Γ_{rad} avec l'énergie vibrationnelle.

La figure 16 montre la variation de Γ_{rad} en fonction de l'énergie vibrationnelle E_v dans l'état B ${}^3\Pi_{0+u}$. Sur cette même figure nous avons représenté également les résultats obtenus par Tellinghuisen.

On voit donc que Γ_{rad} varie très fortement avec l'énergie vibrationnelle E_v présentant deux maxima, ceci est en contradiction avec la variation lente et régulière de Γ_{rad} obtenue par Tellinghuisen à partir de ses mesures de rendement de fluorescence (⁹) (figure 16).

IV - CONCLUSION.

L'ensemble de nos mesures permet de dégager les conclusions suivantes :

a - La dépendance en $J(J+1)$ de la prédissociation de l'état B ${}^3\Pi_{0+u}$ de l'iode est pour la première fois prouvée expérimentalement.

b - Les valeurs de k_v mesurées sont en excellent accord avec celles que nous avons obtenues en étudiant l'interférence entre les prédissociations magnétique et gyroscopique. Ceci constitue une preuve de plus du fait que la prédissociation magnétique est due elle aussi à l'état l_u , et non pas à l'état ${}^3\Pi_{0-u}$ comme l'avait proposé Van Vleck en 1932. L'hypothèse de Van Vleck avait été admise sans discussion par tous les physiciens moléculaires, mais l'argumentation de Van Vleck avait été oubliée : "la prédissociation magnétique ne peut pas être due à l'état l_u disait Van Vleck, car il y aurait aussi une prédissociation gyroscopique par cet état et donc pas de fluorescence. Par contre, la prédissociation gyroscopique par l'état ${}^3\Pi_{0-u}$ est interdite". Or ce qui se passe c'est qu'il y a bien une prédissociation gyroscopique, mais

elle est 100 ou 1000 fois plus faible que prévu à cause de la faiblesse accidentelle de l'élément de matrice réduit de la perturbation.

c - L'essentiel de la forte variation de la durée de vie avec l'énergie vibrationnelle semble due à Γ_{rad} . La meilleure preuve en est que la figure 16 qui représente la variation de Γ_{rad} avec E_v n'est pas très différente de la figure 2 qui représente la variation de l'inverse de la durée de vie $1/\tau_0$ moyennée sur J.

Cette variation de Γ_{rad} est très étonnante, nous avons vu au début de ce chapitre, qu'en principe Γ_{rad} varie peu à l'intérieur d'un état moléculaire donné. Une variation telle que celle de la figure 16 serait sans précédent en physique moléculaire. De plus elle est en contradiction avec les mesures de rendement de fluorescence de Tellinghuisen (⁹). Il faut d'ailleurs noter que si l'on se reporte au début de ce chapitre au paragraphe intitulé "hypothèse de la prédissociation naturelle" on est ramené exactement au problème précédent lorsqu'on a introduit la prédissociation gyroscopique pour justement expliquer les mesures de durées de vie de la figure 2. Or la comparaison des figures 2 et 16 montre que la prédissociation gyroscopique n'a rien expliqué du tout. Donc on est amené tout naturellement à l'hypothèse d'une autre prédissociation dans l'état B de l'iode .

d - Une autre prédissociation dans l'état B $^3\Pi_{0+u}$?

Avec cette hypothèse la situation serait la suivante : ce que nous avons appelé " Γ_{rad} " est en fait la somme de la vraie probabilité de transition radiative Γ_{rad} et de la probabilité de dissociation correspondant à cette nouvelle prédissociation. Ceci est d'autant plus vraisemblable que les courbes " $\Gamma_{\text{rad}} = f(E_v)$ " et " $k_v = f(E_v)$ " sont en gros parallèles, ayant même minimum et même maxima. Cette nouvelle prédissociation serait donc due au même état " $^1\Pi_{1u}$ ". Si l'on s'intéresse aux termes non diagonaux de l'hamiltonien susceptibles de coupler les états $^3\Pi_{0+u}$ et " $^1\Pi_{1u}$ ", la seule possibilité est l'hamiltonien hyperfin. Dans le chapitre qui suit nous étudions les caractéristiques d'une telle prédissociation hyperfine, et nous vérifierons si elle peut rendre compte des résultats expérimentaux.

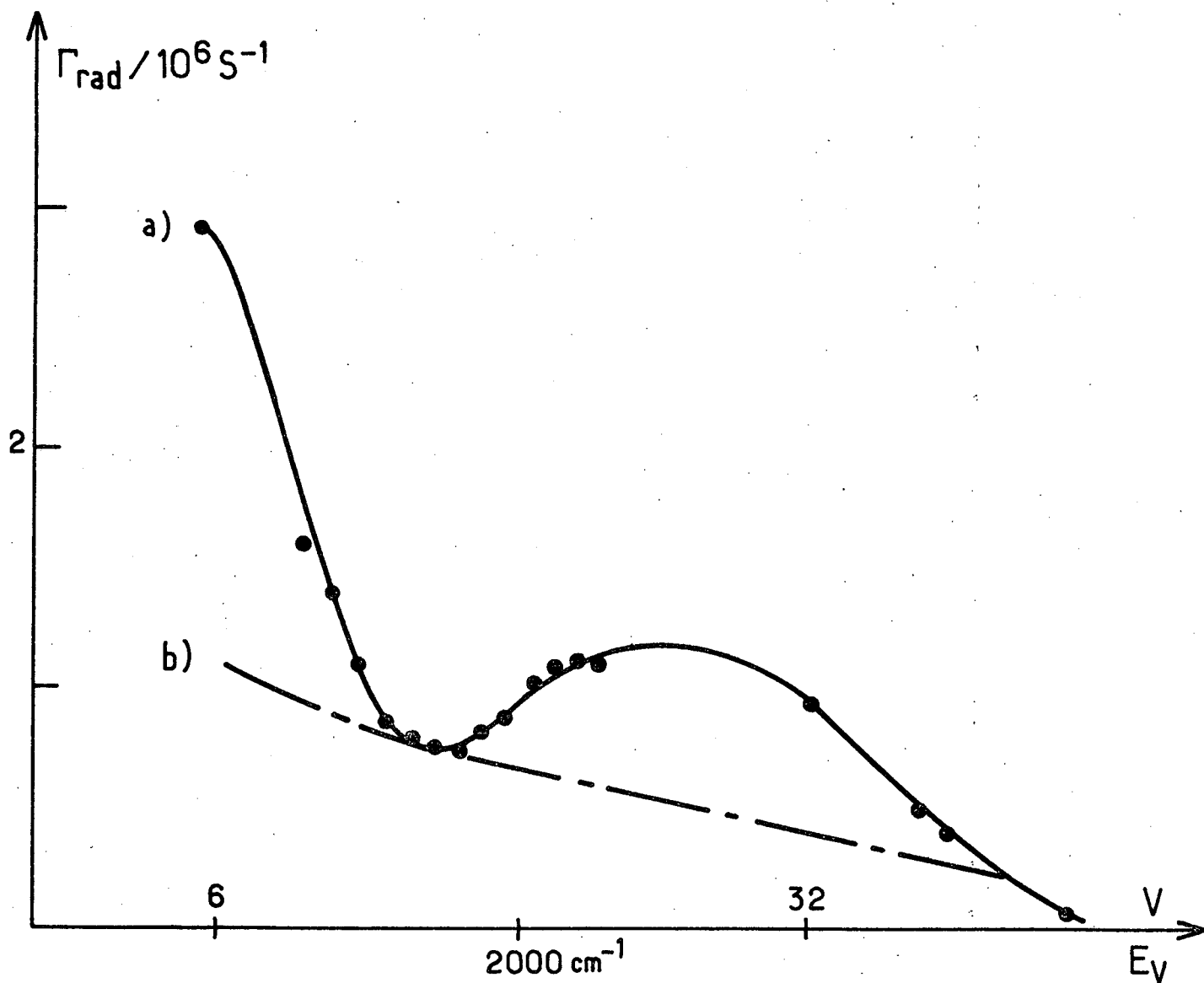


FIGURE 16 IV - Γ_{rad} en fonction de E_v l'énergie vibrationnelle. La courbe (a) est celle qu'on peut déduire de nos mesures, la courbe (b) celle de Tellinghuisen.

- CHAPITRE V -

PREDISSOCIATION HYPERFINE

I - ETUDE THEORIQUE DE LA PREDISSOCIATION HYPERFINE

1) Possibilité d'une prédissociation hyperfine de l'état B $^3\Pi_0^+$. Ordre de grandeur.

La structure hyperfine de l'état B $^3\Pi_0^+$ de l'iode a été étudiée en grands détails au chapitre II. En particulier, nous avons montré dans ce chapitre que l'hamiltonien hyperfin pouvait coupler des états électroniques différents. Il est donc tout à fait possible qu'il soit responsable d'une prédissociation. Cependant avant nos expériences, aucune prédissociation d'origine hyperfine n'avait été observée en physique moléculaire car une telle prédissociation est en général très faible.

Donc avant de penser à rechercher un tel phénomène il convient de s'assurer que dans le cas de l'état B $^3\Pi_0^+$, l'intensité d'une prédissociation hyperfine peut être comparable à celle de la prédissociation gyroscopique étudiée au chapitre précédent. Pour cela on peut comparer en ordre de grandeur les éléments de matrice de H_{hf} et ceux de $V = -\frac{\hbar}{\mu r^2} \vec{J} \cdot (\vec{L} + \vec{S})$.

Pour H_{hf} ils valent environ 1000 MHz (cf. table Ia du chapitre II).

Ceux de V valent environ 1000 MHz $\times J$.

Ainsi pour J de l'ordre de 100, V est environ 100 fois plus important que H_{hf} . Comme par ailleurs la probabilité de prédissociation est proportionnelle au carré des éléments de matrice considérés, la prédissociation gyroscopique devrait être 10 000 fois plus importante que la prédissociation hyperfine. Ceci explique qu'en général on ne considère pas la possibilité d'une prédissociation hyperfine. Cependant la comparaison que nous venons de faire suppose que les éléments réduits de V et de H_{hf} soient de l'ordre de 1. Or ces éléments de matrice réduits ne concernent pas les mêmes

opérateurs et peuvent donc être très différents. D'ailleurs on a vu que dans le cas de la prédissociation gyroscopique, l'élément de matrice réduit électronique est précisément très petit, de l'ordre de 10^{-2} et ceci de façon accidentelle. Si l'élément de matrice réduit électronique de la prédissociation hyperfine était de l'ordre de 1, les deux types de prédissociation seraient du même ordre de grandeur pour $J = 100$. Or nous verrons que c'est précisément le cas.

2) Influence des différents termes de l'hamiltonien hyperfin.

Comme nous venons de le montrer, la prédissociation hyperfine pourra jouer un rôle important si ses éléments de matrice réduits électroniques sont de l'ordre de 1. Comme il s'agit du couplage entre un état triplet ($^3\Pi_{0+u}$) et un état singulet au moins en première approximation ($^1\Pi_{1u}$), il semble logique de considérer en priorité les termes de l'hamiltonien hyperfin pour lesquels la règle de sélection soit $\Delta S = 0, \pm 1$. En effet les termes pour lesquels $\Delta S = 0$ n'induiraient qu'un mélange indirect dû au fait suivant que nous avons déjà signalé : l'état $^1\Pi_{1u}$ n'est pas pur mais est légèrement mélangé à un état $^3\Pi_{1u}$ puisque dans la molécule d'iode, le cas de couplage est intermédiaire entre le cas a de Hund et le cas c de Hund (cf. chapitres I et IV).

Si l'on suit le raisonnement précédent, les termes de l'hamiltonien qui interviendraient de façon prépondérante sont donc : l'hamiltonien spin-spin H_{SI} qui traduit l'interaction entre le spin de l'électron et celui des noyaux et l'hamiltonien d'interaction de contact de Fermi H_{FI} . Or on sait que H_{FI} n'est important que pour une orbitale de type S, alors que les électrons de valence de la molécule sont des électrons p. De plus H_{FI} décroît avec la taille de la molécule car la probabilité de présence des électrons périphériques au voisinage des noyaux devient plus faible. On est donc conduit à ne tenir compte que de H_{SI} . Cependant comme nous l'avons vu dans le chapitre sur la structure hyperfine, le calcul des éléments de matrice est le même pour les 3 termes dipolaires magnétiques de l'hamiltonien hyperfin H_{SI} , H_{LI} et H_{FI} ; on peut donc les englober tous les trois dans la même formule. C'est ce que nous ferons en négligeant cependant les termes magnétiques d'interaction directe entre les deux noyaux. Par contre nous ne tiendrons pas compte du terme quadrupolaire électrique H_{EQ} qui n'agit pas sur le spin de l'électron.

3) Application de la règle d'or de Fermi.

Au début du chapitre précédent, nous avons précisé à quelles conditions on pouvait appliquer la règle d'or de Fermi pour calculer une probabilité de prédissociation. Dans le cas présent la condition la plus restrictive est que si deux niveaux discrets distants de ΔE sont couplés au même continuum, il faut que $\Delta E \gg \Gamma_{\text{pred}}$. Or ici ΔE représente la distance entre deux sous-niveaux hyperfins de l'état $B^3\Pi_0^+$ car ceux-ci peuvent être couplés au même sous-niveau hyperfin de l'état $1\Pi_{1u}$. Typiquement $\Delta E \sim 10$ MHz alors que $\Gamma_{\text{pred}} \sim 0,5$ MHz. A un ou deux cas limites près la condition précédente est donc remplie et nous pouvons appliquer la règle d'or de Fermi.

La probabilité de prédissociation d'un sous-niveau hyperfin $|0_u^+ v J \in F \rangle$ est donc égale à :

$$\text{pred}(v, J, \epsilon, F) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{I'J'} |\langle 0_u^+ v J \in F | V + H_{MD} | 1_u v' J' I' F \rangle|^2 \rho(E_{vJ \in F})$$

$$\text{où } V = -\frac{\hbar^2}{\mu r^2} \vec{J} \cdot (\vec{L} + \vec{S})$$

$$\text{On sait que } |0_u^+ v J \in F \rangle = \sum_{I'} \alpha(I, \epsilon, F, J) |0_u^+ v J I F \rangle$$

$\rho(E_{vJ \in F})$ est la densité d'état du continuum $|1_u v' J' I' F \rangle$ pour l'énergie $E_{vJ \in F}$. A priori $\rho(E_{vJ \in F})$ dépend de I', J' . En réalité il en dépend très faiblement car les différents continuum $|1_u v' J' I' F \rangle$ sur lesquels on effectue la sommation pour un niveau hyperfin donné sont extrêmement proches. De plus $E_{vJ \in F} \approx E_{vJ}$ où E_{vJ} est l'énergie qu'aurait un niveau de rotation en l'absence de structure hyperfine. On peut donc écrire :

$$\text{pred}(v, J, \epsilon, F) = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_{vJ}) \sum_{I'J'} |\langle 0_u^+ v J \in F | V + H_{MD} | 1_u v' J' I' F \rangle|^2$$

$\rho(E_{vJ})$ est la densité d'état du continuum $|1_u v' J \rangle$ en l'absence de structure hyperfine pour l'énergie E_{vJ} .

En faisant intervenir les $\alpha(I, \epsilon, F, J)$ on obtient :

$$\text{pred}(v, J, \epsilon, F) = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_{vJ}) \sum_{II''} \alpha(I'', \epsilon, F, J) \alpha^*(I, \epsilon, F, J) \quad (1)$$

$$\langle 0_u^+ v J I F | V + H_{MD} \sum_{I'J'} (|1_u v' J' I' F \rangle \langle 1_u v' J' I' F|) V + H_{MD} | 0_u^+ v J I'' F \rangle$$

V a évidemment pour règle de sélection $\Delta I = 0$

Pour $H_{MD} = H_{MD}(1) + H_{MD}(2)$, on a en principe $\Delta I = 0 \pm 1$, mais nous avons montré que : (relations (1) du chapitre II) :

$$\langle u I | H_{MD}(1) | u I' \rangle = (-1)^{I+I'} \langle u I | H_{MD}(2) | u I' \rangle$$

Donc dans le cas présent, $\Delta I = 0$ pour H_{MD} également. Ce résultat n'a cependant pas un caractère général, la règle de sélection devenant en particulier $\Delta I = \pm 1$ si l'état perturbateur était un état g.

La probabilité de prédissociation s'écrit donc ici :

$$\Gamma_{\text{pred}}(v, J, \epsilon, F) = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_{vJ}) \sum_I |\alpha(I, \epsilon, F, J)|^2 \left\{ \sum_{J'} |\langle 0_u^+ v J I F | H_{MD} + V | 1_u v' J' I F \rangle|^2 \right\}$$

Il nous faut alors calculer l'élément de matrice :

$\sum_{J'} |\langle 0_u^+ v J I F | H_{MD} + V | 1_u v' J' I F \rangle|^2$. Celui-ci se décompose en trois termes :

- un terme proportionnel à $|\langle V \rangle|^2$. Il correspond à la prédissociation gyroscopique.

- un terme proportionnel à $|\langle H_{MD} \rangle|^2$. C'est la prédissociation hyperfine proprement dite.

- un terme croisé proportionnel à $\langle |V| \rangle \langle |H_{MD}| \rangle + \text{complexe conjugué}$. Il correspond à l'effet d'interférence entre ces deux prédissociations. Cet effet est en tous points analogue à l'effet d'interférence entre prédissociations magnétique et gyroscopique longuement étudié dans la thèse de J. Vigüé.

4) Calcul de la probabilité de prédissociation.

a) Prédissociation hyperfine.

C'est un calcul en tous points analogue aux calculs effectués lors de l'étude de l'hamiltonien hyperfin effectif. Cependant cette fois on connaît l'état "perturbateur" puisque c'est l'état $^1\Pi_{1u}$. Il n'y a donc pas lieu de distinguer entre les termes qui font intervenir deux fois le même noyau ($H^{11}(i, i)$) et ceux qui font

intervenir les deux noyaux ($H^{11}(i,j)$ avec $i \neq j$).

Il faut traiter H_{MD} globalement. Les calculs se font exactement de la même manière qu'au chapitre II (paragraphes II 3,4 et 5). Il n'y a pas de sommation sur I' ($I' = I'' = I$). La sommation sur J' s'effectue de façon identique et on trouve :

$$\sum_{J'} |\langle 0_u^+ v J I F | H_{MD} | 1_u v' J' I F \rangle|^2 =$$

$$\sum_K (-1)^{I+I+F} (2K+1) \begin{pmatrix} J & J & K \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & K \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & K \\ I & I & I \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} F & I & J \\ K & J & I \end{Bmatrix} (2J+1)(2I+1)^2$$

$$\left\{ \begin{matrix} I_1 & I & I_1 \\ 1 & I_1 & I \end{matrix} \right\}^2 4 |f_1(1, 1_u, 0_u^+)|^2$$

En effectuant les calculs des différents symboles $3j$ et $6j$, la formule précédente peut se mettre sous la forme "vectorielle" suivante :

$$\sum_{J'} |\langle 0_u^+ v J I F | H_{MD} | 1_u v' J' I F \rangle|^2 =$$

$$\left(\vec{I}^2 + \frac{3(\vec{I} \cdot \vec{J})^2 + \frac{3}{2} \vec{I} \cdot \vec{J} - \vec{I}^2 \cdot \vec{J}^2}{(2J-1)(2J+3)} \right) \frac{|f_1(1, 1_u, 0_u^+)|^2}{3I_1(I_1+1)(2I_1+1)} \quad (2)$$

$f_1(1, 1_u, 0_u^+)$ a été défini au chapitre II (formule (4)). Pour l'exprimer de façon détaillée il faut connaître la nature exacte des états 0_u^+ et 1_u . Si l'on admet que l'état 0_u^+ est de symétrie ${}^3\Pi_{0^+}$ pure et que l'état 1_u est de symétrie ${}^1\Pi_{1_u}$ pure, on a

$$f_1(1, 1_u, 0_u^+) = \frac{1}{\sqrt{3}} (D_{11}^{01}(1) - K_{11}^{01}(1)) \{I_1(I_1+1)(2I_1+1)\}^{1/2}$$

$D_{11}^{01}(1)$ est l'élément de matrice réduit de H_{SI} , l'interaction entre le spin nucléaire \vec{I}_1 et les spins électroniques. De même $K_{11}^{01}(1)$ est l'élément de matrice réduit de l'interaction de contact H_{FI} . Comme H_{FI} est négligeable, on peut écrire :

$$f_1(1, 1_u, 0_u^+) \approx \frac{D_{11}^{01}(1)}{\sqrt{3}} \{I_1(I_1+1)(2I_1+1)\}^{1/2} \quad (3)$$

On rappelle que :

$$D_{11}^{01}(1) = -g_S g_I \mu_B \mu_N (\mu_0/4\pi) \langle S'=0, \Lambda=1, v' \parallel \sum_e T^1(\vec{S}_e) \sqrt{4\pi/5} \frac{Y_0^2(\theta_{1e}, \phi_{1e})}{r_{1e}^3} \parallel S=1, \Lambda=1, v \rangle \quad (4)$$

L'expression (3) de $f_1(1, l_u, 0_u^+)$ n'est pas rigoureuse, car dans la molécule I_2 , comme nous l'avons déjà plusieurs fois signalé le cas de couplage est intermédiaire entre les cas de Hund a et c, les états 0_u^+ et 1_u étant des mélanges d'états 0_u^+ et 1_u . Cependant ces états sont malgré tout essentiellement de type ${}^3\Pi_{0+u}$ et ${}^1\Pi_{1u}$ (cf. chapitres I et IV). Nous considérerons donc que la formule (3) est valable.

De plus $f_1(1, l_u, 0_u^+)$ dépend de v , il est même pratiquement proportionnel à $\langle v' | v \rangle$, si l'on suppose que les éléments de matrice réduits électroniques dépendent peu de r la distance internucléaire (cf. formules 3 et 4).

La probabilité de prédissociation hyperfine d'un sous-niveau hyperfin $|0_u^+ v J \in F \rangle$ s'écrit alors :

$$\Gamma_{hf}(v, J, \epsilon, F) = \sum_I |\alpha(I, \epsilon, F, J)|^2 \Gamma_{hf}(v, J, I, F) \quad (5)$$

avec

$$\Gamma_{hf}(v, J, I, F) = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_{vJ}) \frac{|f_1(1, l_u, 0_u^+)|^2}{3I_1(I_1+1)(2I_1+1)} \left[\tilde{I}^2 + \frac{3(\tilde{I} \cdot \tilde{J})^2 + \frac{3}{2} \tilde{I} \cdot \tilde{J} - \tilde{I}^2 \cdot \tilde{J}^2}{(2J-1)(2J+3)} \right] \quad (6)$$

Posons

$$a_v = \sqrt{\frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_{vJ})} \frac{f_1(1, l_u, 0_u^+)}{[I_1(I_1+1)(2I_1+1)]^{1/2}} \approx \sqrt{\frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_{vJ})} \frac{D_{11}^{01}(1)}{\sqrt{3}} \quad (7)$$

D'après les remarques précédentes $|a_v|^2$ est proportionnel à $\rho(E_{vJ}) |\langle v | v' \rangle|^2$, c'est-à-dire à l'intégrale de recouvrement entre les états " ${}^3\Pi_{0+u}$ " et " ${}^1\Pi_{1u}$ ". La valeur de cette intégrale a été représentée sur la figure 4 du chapitre IV sur la prédissociation gyroscopique. En définitive on aura :

$$\Gamma_{hf}(v, J, I, F) = \frac{|a_v|^2}{3} \left[\tilde{I}^2 + \frac{3(\tilde{I} \cdot \tilde{J})^2 + \frac{3}{2} (\tilde{I} \cdot \tilde{J}) - \tilde{I}^2 \cdot \tilde{J}^2}{(2J-1)(2J+3)} \right] \quad (8)$$

b) Terme d'interférence entre les deux prédissociations.

Il s'agit de calculer :

$$P_{\text{int}} = \sum_{J'} \langle 0_u^+ v J I F | V | 1_u v' J' I F \rangle \langle 1_u v' J' I F | H_{\text{MD}} | 0_u^+ v J I F \rangle + \text{terme complexe conjugué}$$

Or on sait que :

$$\langle 0_u^+ v J I F | V | 1_u v' J' I F \rangle = - \delta_{JJ'} \sqrt{J(J+1)} \langle 0_u^+ v \| \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (L_- + S_-) \| v' 1_u \rangle$$

Les éléments de matrice de H_{MD} sont donnés dans le chapitre II

formule (3). On trouve que :

$$P_{\text{int}} = - \sqrt{J(J+1)} (2I+1)(2J+1) \begin{pmatrix} J & 1 & J \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} I_2 & I & I_1 \\ 1 & I_1 & I \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} F & I & J \\ 1 & J & I \end{Bmatrix} \\ 4 f_1(1, 1_u, 0_u^+) \langle 0_u^+ v \| \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (L_- + S_-) \| v' 1_u \rangle \quad (9)$$

Soit finalement :

$$P_{\text{int}} = - \frac{f_1(1, 1_u, 0_u^+)}{I_1(I_1+1)(2I_1+1)^{1/2}} \langle 0_u^+ v \| \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (L_- + S_-) \| 1_u v' \rangle \sqrt{2} \vec{I} \cdot \vec{J} \quad (10)$$

Posons

$$C_v = \sqrt{\frac{2\pi}{\hbar}} \rho(E_{vJ}) \langle 0_u^+ v \| \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (L_- + S_-) \| 1_u v' \rangle \quad (11)$$

La probabilité de prédissociation due au terme d'interférence est

donc :

$$\Gamma_{\text{int}}(v, J, \epsilon, F) = \sum_I |\alpha(\epsilon, I, F, J)|^2 \Gamma_{\text{int}}(v, J, I, F) \quad (12)$$

avec

$$\Gamma_{\text{int}}(v, J, I, F) = - a_v C_v \sqrt{2} \vec{I} \cdot \vec{J} \quad (13)$$

c) Probabilité de prédissociation totale

Finalement la probabilité de prédissociation totale d'un sous-niveau hyperfin $|0_u^+ v J \epsilon F \rangle$ est égale à :

$$\Gamma_{\text{pred}}(v, J, \epsilon, F) = \sum_I |\alpha(I, \epsilon, F, J)|^2 \Gamma_{\text{pred}}(v, J, I, F) \quad (14)$$

avec

$$\Gamma_{\text{pred}}(v, J, I, F) = |C_v|^2 J(J+1) - a_v C_v \sqrt{2} \vec{I} \cdot \vec{J} + \frac{|a_v|^2}{3} \left[\vec{I}^2 + \frac{3(\vec{I} \cdot \vec{J})^2 + \frac{3}{2} \vec{I} \cdot \vec{J} - \vec{I}^2 \cdot \vec{J}^2}{(2J-1)(2J+3)} \right] \quad (15)$$

(On utilise aussi parfois $k_v = |C_v|^2$.)

Les signes de a_v et de C_v ne sont pas connus théoriquement car on ne connaît pas les signes des éléments de matrice réduits électroniques $f_1(1, 1_u, 0_u^+)$ et $\langle 0_u^+ \| L_- + S_- \| 1_u \rangle$.

Par contre, les dépendances en fonction de l'énergie de vibration de $|a_v|^2$, $|C_v|^2$ et $a_v C_v$ sont pratiquement identiques car $|\langle v \| \frac{1}{r^2} \| v' \rangle|^2$ et $|\langle v | v' \rangle|^2$ se comportent sensiblement de la même manière. Donc $|a_v|^2$, $|C_v|^2$ et $a_v C_v$ sont à peu près proportionnels à $\rho(E_{vJ}) |\langle v | v' \rangle|^2$.

Enfin la conséquence la plus importante des formules (14) et (15) est la suivante :

La durée de vie d'un sous-niveau hyperfin $|0_u^+ v J \epsilon F \rangle$ dépend maintenant non seulement de v et de J mais également de ϵ et de F . Si $\Gamma_0(v, J, \epsilon, F)$ est l'inverse de la durée de vie d'un tel sous-niveau hyperfin à pression d'iode nulle, $\Gamma_0(v, J, \epsilon, F)$ est égal à :

$$\Gamma_0(v, J, \epsilon, F) = \Gamma_{\text{rad}}(v) + \Gamma_{\text{pred}}(v, J, \epsilon, F)$$

$\Gamma_{\text{rad}}(v)$ est la probabilité d'émission spontanée vers l'état fondamental, elle dépend de v , mais est pratiquement indépendante de J .

5) Influence éventuelle de H_{EQ} sur la probabilité de prédissociation.

On pourrait facilement tenir compte de H_{EQ} , l'interaction quadrupolaire électrique, dans le calcul de la probabilité de prédissociation hyperfine. Il suffit de se reporter aux formules (18) et (19) du chapitre II et de regrouper les termes faisant intervenir le même noyau ($H^{kk'}(i, i)$) et ceux faisant intervenir les deux noyaux ($H^{kk'}(i, j)$ avec $i \neq j$). Le résultat est donné dans l'appendice V-a. La pro-

babilité de prédissociation ainsi obtenue est fonction de 3 paramètres $f_1(1, l_u, 0_u^+)$, $f_2(1, l_u, 0_u^+)$ et $\langle 0_u^+ v | \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (L_- + S_-) | 1_u v' \rangle$. L'expression est très compliquée, elle fait apparaître les ordres tensoriels $K=0, 2$ et 4 .

Cependant comme nous le verrons plus précisément dans la partie expérimentale de ce chapitre, nous ne sommes pas capables avec notre montage de tester avec une très grande précision la dépendance en ϵ, J, F de la probabilité de prédissociation. D'ailleurs pour les raisons données au paragraphe I.2 du présent chapitre, les termes quadrupolaires doivent être nettement plus faibles que les termes dipolaires. C'est donc les formules (14) et (15) que nous avons utilisées pour reproduire de façon théorique les courbes obtenues expérimentalement.

6) Remarques concernant la probabilité de prédissociation hyperfine.

Comme nous venons de le voir la probabilité de prédissociation hyperfine dépend de l'hamiltonien de couplage, mais elle dépend aussi de la nature exacte tant de l'état perturbateur que de l'état perturbé. Tous les calculs nécessaires à l'obtention de la probabilité de prédissociation dans n'importe quel cas ont déjà été effectués au chapitre II (formules 18 et 19). Cependant l'approche choisie dans ce dernier chapitre à savoir séparer les termes du type $H^{kk'}(i, i)$ des termes du type $H^{kk'}(i, j)$ ($i \neq j$) n'est pas parfaitement adaptée ici et ceci pour deux raisons :

i) Dans le cas de la prédissociation hyperfine, les termes du type $H^{kk'}(i, i)$ ne se regroupent pas avec des termes préexistants comme pour l'hamiltonien hyperfin effectif. Ils participent effectivement à la prédissociation et sont donc directement observables.

ii) Il n'y a souvent qu'un seul état électronique responsable d'une prédissociation. Ou bien cet état est connu et on fait les calculs en conséquence. Ou bien il est inconnu et la comparaison entre les probabilités de prédissociation théorique et expérimentale peut permettre de trouver sa nature. Dans le cas de la structure hyperfine, il y a assez souvent plusieurs états perturbateurs.

En conséquence la probabilité de prédissociation hyperfine obtenue précédemment (formules 5, 6 et 8) n'a aucun caractère général. Elle est seulement valable pour la prédissociation d'un état 0_u^+ par un état 1_u , couplés par l'hamiltonien dipolaire magnétique H_{MD} .

II - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA PREDISSOCIATION HYPERFINE

1) Conséquences de l'existence d'une prédissociation hyperfine

Si l'état B $^3\Pi_{0+u}$ de la molécule I_2 subit une prédissociation hyperfine par l'état $^1\Pi_{1u}$, ceci permet en premier lieu d'expliquer les résultats du chapitre IV et en particulier l'allure de la courbe trouvée à la figure 16 concernant la variation de " $\Gamma_{rad}(v)$ ".

Cependant l'existence de la prédissociation hyperfine a une autre importante conséquence que nous allons essayer de vérifier expérimentalement :

Les durées de vie des différents sous-niveaux hyperfins d'un niveau de vibration rotation donné ne sont plus identiques (cf. les formules 14 et 15).

Malheureusement notre dispositif expérimental (cf. chapitre IV) ne permet pas de mesurer les durées de vie individuelles des sous-niveaux hyperfins. Il faudrait pour cela éliminer l'effet Doppler, c'est-à-dire opérer sur un jet d'iode. Une expérience de ce type est actuellement réalisée par J. Vigué et devrait donner prochainement de premiers résultats.

Cependant il n'est pas absolument obligatoire de mesurer les durées de vie de chaque sous-niveau hyperfin. En effet l'examen détaillé des formules (14) et (15) montre que la durée de vie moyenne d'un état ortho doit être différente de celle d'un état para.

A la limite, si l'on avait affaire à une molécule homonucléaire pour laquelle $I_1 = I_2 = 1/2$ (de l'hydrogène par exemple), un état para ($I = 0$) ne serait pas sujet à une prédissociation hyperfine alors qu'un état ortho ($I = 1$) le serait. Dans le cas de la molécule d'iode ($I_1 = I_2 = 5/2$), la situation est évidemment plus complexe, mais un état ortho est en moyenne plus fortement prédissocié qu'un état para ($I = 0, 2, 4$). Ceci peut se voir sur la formule (8) qui donne la probabilité de prédissociation hyperfine $\Gamma_{hf}(v, J, I, F)$. Cette formule peut sembler compliquée, mais on montre facilement que dans la limite où $J \gg I$, on a :

$$\Gamma_{hf}(v, J, I, F) \approx \frac{|a_v|^2}{4} [I(I+1) + (F-J)^2] \quad (8')$$

On peut considérer que la formule (8') est une bonne approximation dès que J est de

l'ordre de 30. Si l'on effectue la moyenne arithmétique des probabilités de prédissociation des sous-niveaux hyperfins, on trouve que pour un état ortho :

$$\langle \Gamma_{\text{hf}}(v, J, I, F) \rangle \approx 6,8 |a_v|^2$$

et pour un état para :

$$\langle \Gamma_{\text{hf}}(v, J, L, F) \rangle \approx 4,7 |a_v|^2$$

Donc les états ortho sont plus fortement prédissociés que les états para.

De plus, l'existence d'une prédissociation hyperfine a une autre conséquence dans nos expériences : puisque nous observons la relaxation de la population de l'ensemble des sous-niveaux hyperfins d'un niveau de rotation donné, la courbe obtenue est une superposition d'exponentielles de constantes de temps différentes, et peut donc présenter, si la prédissociation hyperfine est assez forte, un caractère nettement non exponentiel.

Or comme nous l'avons noté au chapitre précédent, nous avons déjà dans certaines circonstances observé des courbes non exponentielles. Cependant pour tester de la façon la plus sûre possible l'existence d'une prédissociation hyperfine, il faut étudier des niveaux pour lesquels elle est maximum, c'est-à-dire les niveaux de vibration $v = 6$ ou 7 qui sont au sommet de la courbe de l'intégrale de recouvrement entre l'état $^1\Pi_{1u}$ et l'état $^3\Pi_{0+u}$ (figure 4 du chapitre IV).

2) Vérification expérimentale de l'existence de la prédissociation hyperfine.

a) Mise en évidence sur le niveau $v = 7$

L'étude de la durée de vie moyenne d'un grand nombre de niveaux de rotation appartenant au niveau de vibration $v = 7$, a clairement mis en évidence l'existence d'une prédissociation hyperfine.

En fait avant de discuter les résultats expérimentaux il faut noter que le niveau $v = 7$ pose un problème expérimental particulier. En effet pour l'étudier

dans de bonnes conditions de rapport signal sur bruit il faut utiliser la bande d'excitation 7-2. Or dans cette bande les raies P(J+1) et R(J+7) coïncident à 1000 MHz près jusqu'à des valeurs de J de l'ordre de 70. Donc deux niveaux de rotation J et J+8 sont simultanément excités. Par chance ils ont la même parité et sont soit tous les deux ortho, soit tous les deux para : si les durées de vie des niveaux ortho et para sont différentes cela pourra donc être observé, malgré ces coïncidences.

Dans toute la suite de cet exposé nous avons considéré que tout se passait comme si l'on mesurait la durée de vie d'un seul niveau de rotation de nombre quantique J+4.

α) Différence entre les durées de vie des états ortho et para.

Les durées de vie de 14 niveaux de rotation du niveau de vibration $v = 7$ ont été mesurées. Le tableau 1 donne le détail des transitions excitées. Sur ces 14 niveaux, 7 sont ortho et 7 sont para. L'étude de la durée de vie en fonction de la pression d'iode n'a été réalisée que pour quatre d'entre eux. Pour les 10 autres nous nous sommes contentés de faire des mesures à 0°C (c'est-à-dire à 30 mTorr). La durée de vie à pression nulle est obtenue pour ces dix niveaux en utilisant les valeurs de sections efficaces de collisions mesurées sur les 4 autres niveaux. De toute façon comme nous l'avons vu au chapitre IV, les sections efficaces de collisions ne varient pas avec J, du moins à la précision de nos mesures, et ne varient que faiblement avec v le nombre quantique de vibration. Il est donc plus profitable d'étudier un plus grand nombre de niveaux sans faire à chaque fois une étude fastidieuse en fonction de la pression.

La figure 1 montre les inverses des durées de vie moyennes portées en fonction de J(J+1), pour les 14 niveaux étudiés. Le traitement des courbes a été effectué par la méthode exposée au chapitre IV. La figure 1 met clairement en évidence les différences de durée de vie entre les états ortho et les états para.

β) Caractère non exponentiel des courbes

Toutes les courbes de décroissance de la fluorescence observées pour $v = 7$ sont non exponentielles, à titre d'exemple la figure 2 montre la courbe de décroissance pour J = 88 (état ortho) en coordonnées semi-logarithmiques, l'écart avec une droite (courbe exponentielle) est extrêmement net.

TABLEAU 1

Transitions étudiées concernant le niveau de vibration $v = 7$ et inverses des durées de vie moyennes mesurées $1/\tau_0$.

Transitions excitées	Caractère de l'état excité	$1/\tau_0$
7-2 P(23) et R(29)	ortho	$2,78 \pm 0,1$
7-2 P(24) et R(30)	para	$2,29 \pm 0,1$
7-2 P(25) et R(31)	ortho	$2,84 \pm 0,1$
7-2 P(28) et R(34)	para	$2,33 \pm 0,1$
7-2 P(44) et R(50)	para	$2,62 \pm 0,1$
7-2 P(45) et R(51)	ortho	$3,08 \pm 0,1$
7-2 P(48) et R(54)	para	$2,57 \pm 0,1$
7-2 P(59) et R(65)	ortho	$3,2 \pm 0,1$
7-2 P(60) et R(66)	para	$2,85 \pm 0,1$
7-2 P(69)	ortho	$3,42 \pm 0,1$
7-2 P(70)	para	$2,94 \pm 0,1$
7-2 R(75)	ortho	$3,56 \pm 0,1$
7-2 P(82)	para	$3,38 \pm 0,1$
7-2 R(87)	ortho	$3,92 \pm 0,1$

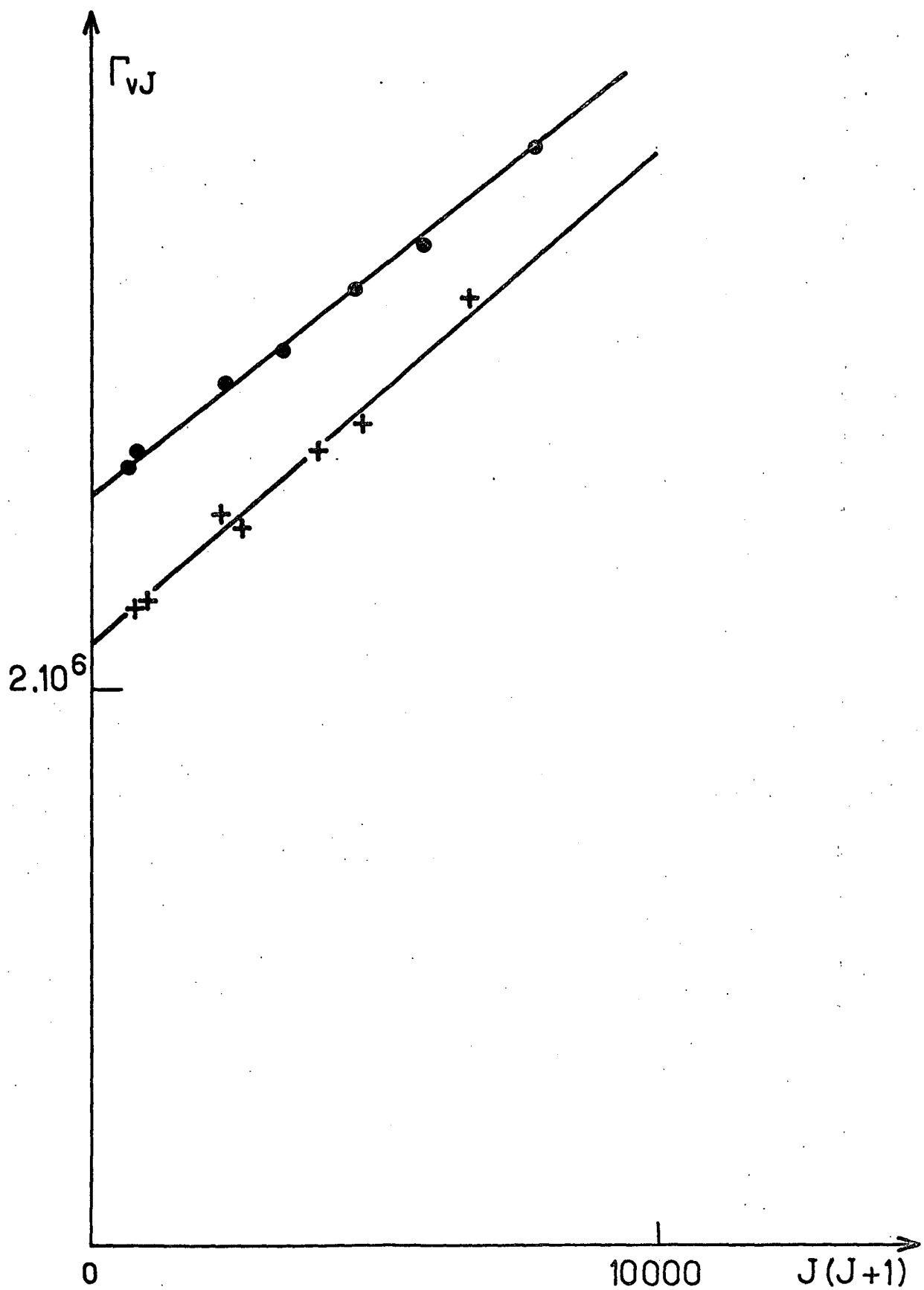


FIGURE 1 V - Inverses des durées de vie des niveaux de rotation en fonction de $J(J+1)$ pour le niveau de vibration $v=7$. Les points \bullet correspondent aux états ortho. Les points $+$ aux états para.

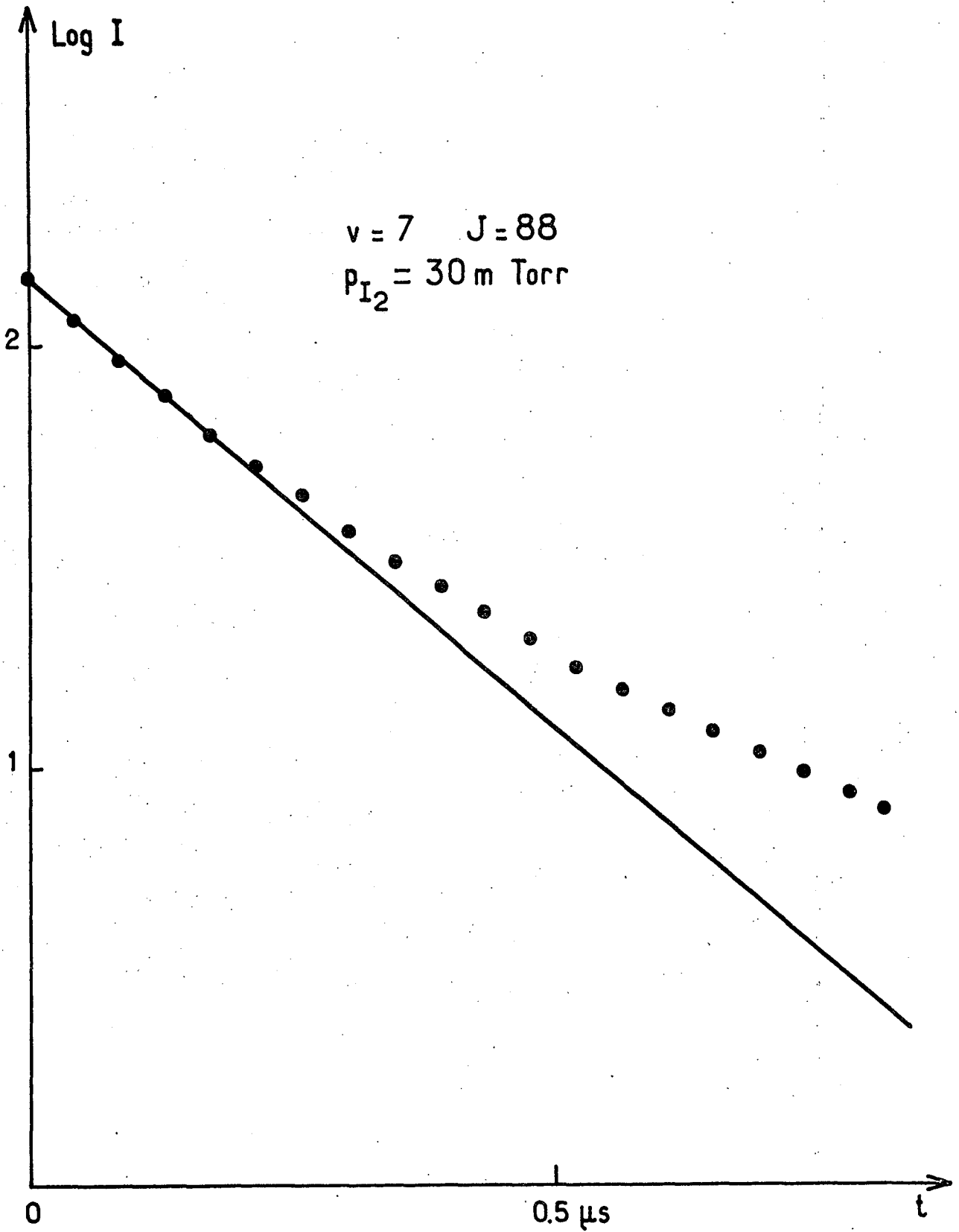


FIGURE 2 V - "Exponentielle" de fluorescence du niveau $v=7$, $J=88$ en coordonnées semi-logarithmiques.

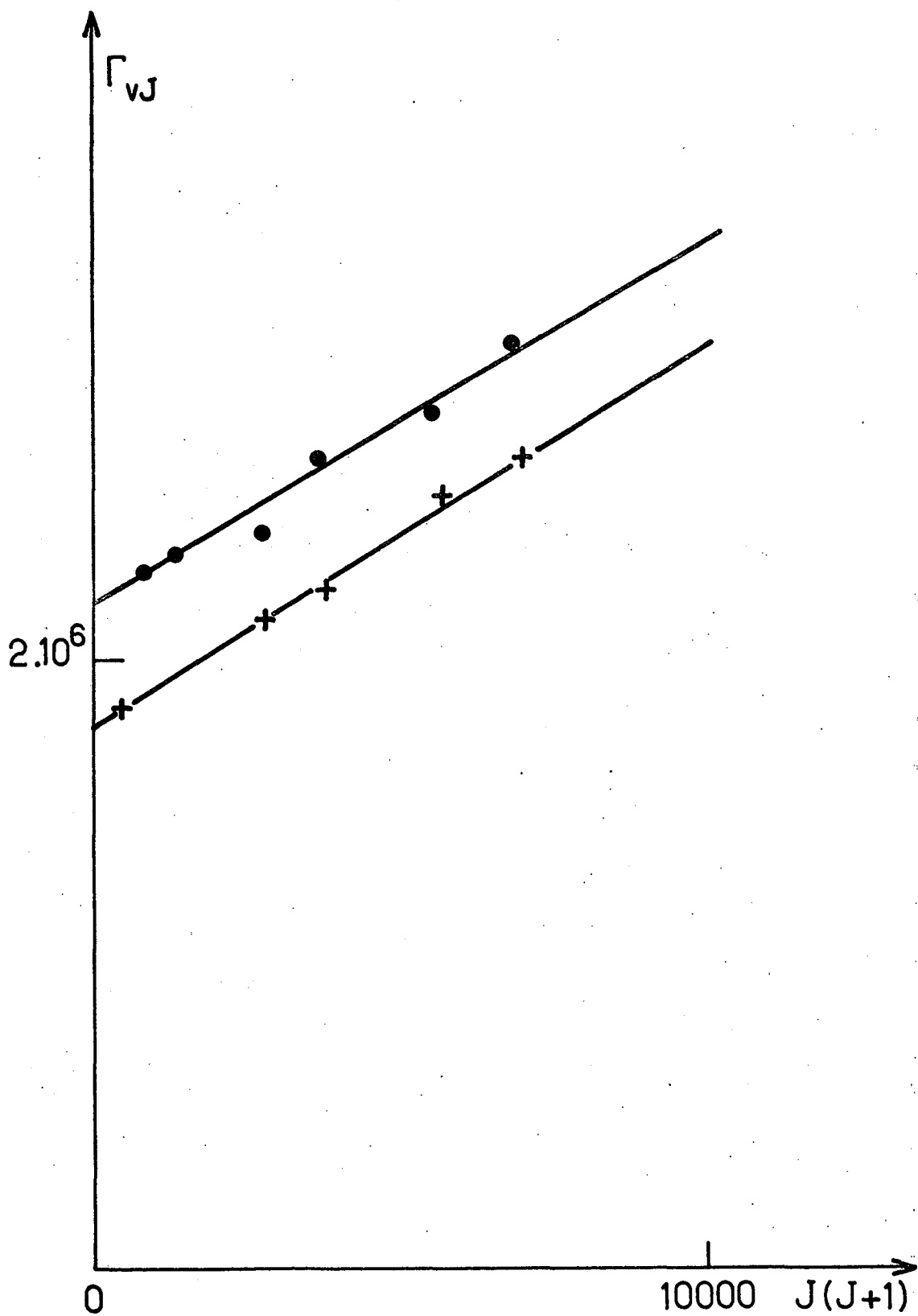


FIGURE 3 V - Inverses des durées de vie des niveaux de rotation en fonction de $J(J+1)$ pour le niveau de vibration $v=8$. Les points ● correspondent aux états ortho et les points + aux états para.

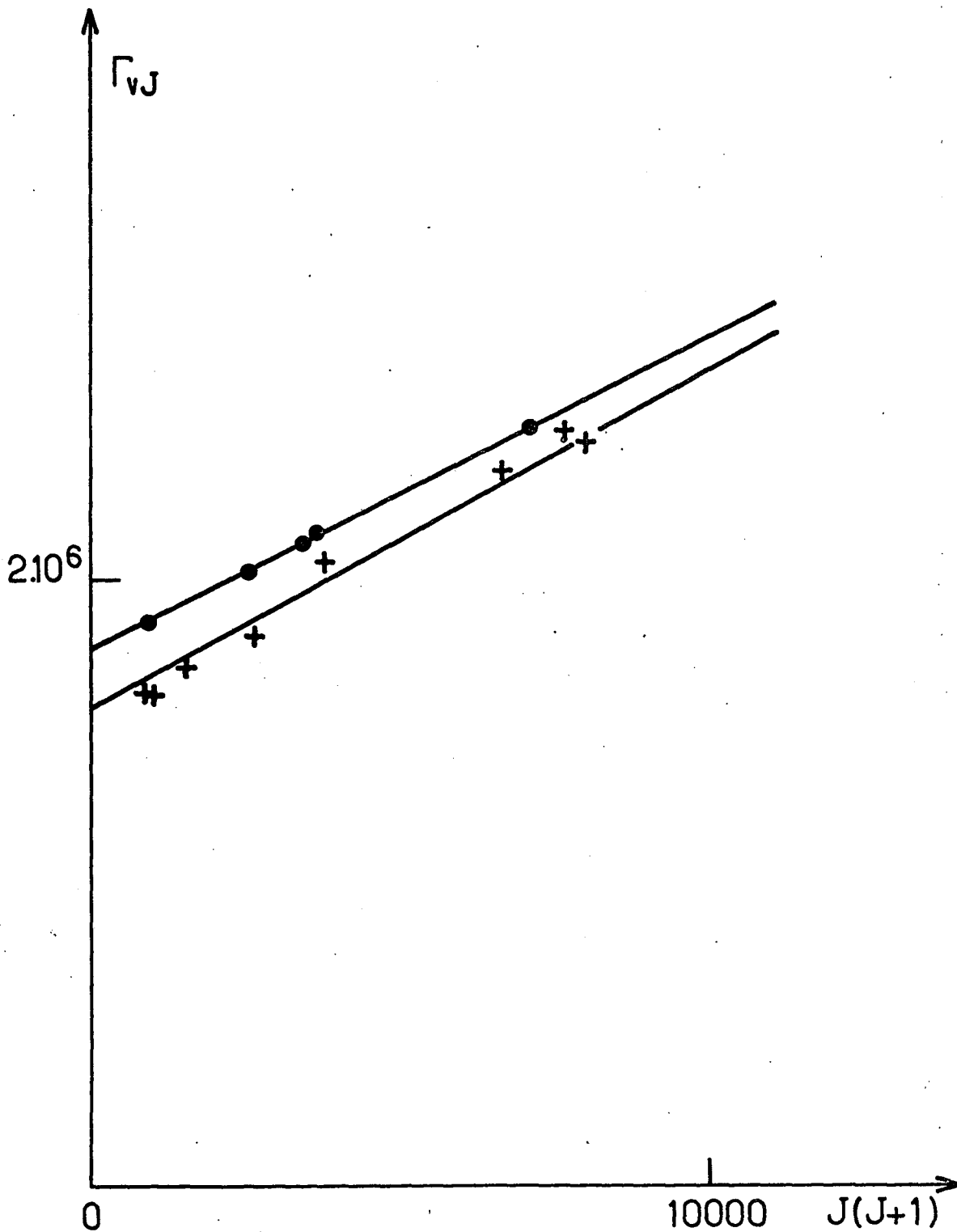


FIGURE 4 V - Inverses des durées de vie des niveaux de rotation en fonction de $J(J+1)$ pour le niveau de vibration $v=9$. Les points ● correspondent aux états ortho, les points + aux états para.

b) Les autres niveaux de vibration

Le même type de résultats a été ensuite obtenu pour $v = 8$, $v = 9$ et $v = 10$. Les figures 3 et 4 montrent les inverses des durées de vie moyennes des niveaux de rotation étudiés pour $v = 8, 9$ en fonction de $J(J+1)$. Les différences entre les niveaux ortho et les niveaux para sont de moins en moins importantes lorsque v augmente, car la probabilité de prédissociation hyperfine diminue (cf. intégrale de recouvrement de Franck Condon, figure 4 du chapitre IV).

On peut à ce stade se demander pourquoi on ne s'est pas aperçu dès le chapitre IV de la différence de durée de vie entre états ortho et états para puisqu'on avait alors étudié les états $v = 9$ et $v = 10$. La raison est simple et accidentelle : pour $v = 9$, on n'avait étudié que des niveaux para et pour $v = 10$, des niveaux ortho !

c) Accord quantitatif entre la théorie et l'expérience.

En effet, les résultats présentés sur les figures 1 à 4 ne sont pas suffisants, il faut maintenant vérifier si la probabilité de prédissociation calculée au I (formules 14 et 15) peut représenter les résultats expérimentaux.

α) *Expression générale de l'intensité de la fluorescence en fonction du temps.*

Si l'on suppose que l'intensité du laser est constante sur la largeur spectrale correspondant à la structure hyperfine, que l'absorption n'est pas saturée et que l'excitation comme la détection sont isotropes, l'intensité de la fluorescence en fonction du temps est proportionnelle à :

$$I = \sum_{\epsilon F} \Gamma_{\text{rad}}(v) \frac{(2F+1)}{(2J+1)} e^{-\left(\Gamma_{\text{rad}}(v) + \Gamma_{\text{coll}} + \Gamma_{\text{pred}}(v, J, \epsilon, F)\right)t} \quad (16)$$

$(2F+1)/(2J+1)$ représente l'intensité de chaque composante hyperfine.

Comme pour les niveaux étudiés, J est supérieur à 28, le facteur $(2F+1)/(2J+1)$ varie peu ($J-5 \leq F \leq J+5$), et les différentes composantes hyperfines ont pratiquement la même intensité.

L'expression (16) a été obtenue en supposant les règles de sélection approchées $\Delta F = \Delta J$ et $\Delta \epsilon = 0$ pour les transitions dipolaires électriques (¹). Ces règles de sélection signifient que pour une transition donnée chaque sous-niveau hyperfin de l'état fondamental est couplé à un seul sous-niveau hyperfin de l'état excité ; cette règle est d'autant meilleure que J est grand, elle est très bonne dès que $J \geq 15$. Or tous les niveaux étudiés pour lesquels la prédissociation hyperfine est importante ont des valeurs de $J \geq 28$.

β) Rôle des $\alpha(I, \epsilon, F, J)$.

Pour calculer les $\alpha(I, \epsilon, F, J)$ il faut diagonaliser l'hamiltonien de structure hyperfine à l'intérieur du sous-espace correspondant à une valeur de J donné. Cette diagonalisation doit être faite pour chaque niveau de rotation étudié car les $\alpha(I, \epsilon, F, J)$ dépendent de J.

On peut se demander si ces calculs sont réellement indispensables. En effet utiliser la base $|J \ \epsilon \ F \rangle$ au lieu de la base $|J \ I \ F \rangle$ revient seulement à modifier légèrement la manière dont on fait la moyenne des différentes durées de vie. Nous avons d'ailleurs vérifié sur un niveau convenablement choisi pour constituer un bon test, qu'en fait il n'était pas nécessaire de tenir compte des $\alpha(I, \epsilon, F, J)$.

Nous avons donc effectué tous nos calculs dans la base $|I \ J \ F \rangle$, dans ces conditions l'intensité de la lumière de fluorescence en fonction du temps est proportionnelle à :

$$I = \sum_{I, F} \Gamma_{\text{rad}}(v) (2F+1)/(2J+1) e^{-(\Gamma_{\text{rad}}(v) + \Gamma_{\text{coll}} + \Gamma_{\text{pred}}(v, J, I, F)) t} \quad (17)$$

γ) Signe du terme d'interférence

Le signe du terme d'interférence dépend des signes relatifs de a_v et C_v (cf. formule 13 et 15). Or les signes de a_v et C_v ne peuvent être prévus théoriquement car ils dépendent du signe des éléments de matrice réduits électroniques qui sont inconnus (cf. formules 7 et 11). Nous avons donc effectué les calculs en prenant soit $a_v C_v > 0$, soit $a_v C_v < 0$. Comme nous le verrons, il n'y a aucune différence entre les résultats correspondant à ces deux possibilités.

Listing du programme permettant l'étude quantitative des courbes expérimentales.
 Le programme ci-dessous correspond au niveau de vibration $v = 8$.

```

DIMENSION JA(11),A(11,20),R(11,5),G(11,5),GG(11,5),CB(20),DEL(5),
SDLL(11)
DATA(JA(M),M=1,11)/21,28,36,52,53,60,61,74,75,82,83/
DATA(A(1,K),K=1,20)/17.7,15.7,14.1,12.7,11.45,
S10.3,9.2,8.3,7.5,6.8,6.1,5.45,4.9,4.45,4.,3.65,3.3,3.,2.7,2.45/
DATA(A(2,K),K=1,20)/16.,14.25,12.35,10.9,9.75,8.55,7.4,6.5,
S5.75,5.1,4.55,4.05,3.6,3.22,2.9,2.55,2.25,2.05,1.8,1.62/
DATA(A(3,K),K=1,20)/18.,15.7,13.6,12.,10.65,9.25,8.,6.9,
S6.1,5.45,4.9,4.3,3.8,3.4,3.,2.7,2.4,2.2,2.,1.8/
DATA(A(4,K),K=1,20)/16.45,14.15,12.35,10.8,9.45,8.2,7.05,
S6.2,5.55,4.85,4.4,3.85,3.45,3.05,2.65,2.45,2.2,1.95,1.75,1.55/
DATA(A(5,K),K=1,20)/17.3,15.3,13.45,11.85,10.6,9.35,8.2,
S7.15,6.4,5.75,5.15,4.55,4.1,3.7,3.3,3.,2.7,2.45,2.2,2./
DATA(A(6,K),K=1,20)/17.,14.6,12.7,10.95,9.5,8.35,7.15,6.1,
S5.3,4.6,4.1,3.6,3.2,2.85,2.5,2.2,1.9,1.7,1.5,1.35/
DATA(A(7,K),K=1,20)/17.3,15.05,13.1,11.5,10.2,8.85,7.7,6.75,
S6.05,5.4,4.8,4.3,3.85,3.45,3.1,2.75,2.45,2.25,2.05,1.85/

DATA(A(8,K),K=1,20)/16.6,14.15,12.,10.15,8.7,7.5,6.3,5.45,4.85,
S4.3,3.8,3.35,2.95,2.65,2.35,2.1,1.85,1.65,1.5,1.3/
DATA(A(9,K),K=1,20)/16.2,14.,11.95,10.2,8.9,7.7,6.6,
S5.75,5.05,4.55,4.05,3.6,3.15,2.85,2.55,2.25,2.,1.8,1.65,1.45/
DATA(A(10,K),K=1,20)/16.25,13.75,11.7,9.8,8.4,7.15,5.95,5.1,
S4.4,3.9,3.45,3.,2.65,2.35,2.1,1.85,1.65,1.45,1.3,1.15/
DATA(A(11,K),K=1,20)/16.5,13.85,11.6,9.85,8.55,7.35,6.25,
S5.55,4.9,4.3,3.9,3.5,3.1,2.75,2.5,2.25,2.,1.8,1.65,1.5/
H=1.5
DO 31 J1=1,3
HR=0.04
DO 32 J2=1,5
VV=0.000160
DO 33 J3=1,5
HA=SQR(HR)
VA=SQR(VV)
DE=0.
DO 20 M=1,11
DL=0.
J=JA(M)
JB=(J/2)*2
IF(JB.EQ.J)GO TO 21
DO 1 I1=1,5,2
I=I1-1
N=2*I+1
DO 1 N1=1,N
F=J+N1-1-I
Y=F*(F+1.)-1*(I+1.)-J*(J+1.)
G(N1,I1)=(4.*I*(I+1.)*(J*J+J-1.)+Y*(Y+1.))/((2.*J-1.)*(2.*J+3.))
GG(N1,I1)=Y*(SQR(2.))
X=F*(F+1.)+J*(J+1.)-I*(I+1.)
R=1.
AA=(2.*F+1.)/(2.*J+1.)
R(N1,I1)=AA*R
CONTINUE

```

```

T=0.040
DO 4 N2=1,20
CC=0.
DO 5 N3=1,5,2
N4=2*(N3-1)+1
DO 6 N5=1,N4
C=(R(N5,N3))*EXP(-(H+HR*G(N5,N3)-VA*HA*GG(N5,N3)+VV*J*(J+1.))*T)
CC=CC+C
6 CONTINUE
5 CONTINUE
CB(N2)=CC
DL=(ALOG(A(M,N2)/A(M,1))-ALOG(CB(N2)/CB(1)))*2+DL
DE=(ALOG(A(M,N2)/A(M,1))-ALOG(CB(N2)/CB(1)))*2+DE
4 T=T+0.0446
DLL(M)=DL*1000.
GOTO 20
21 DO 10 I=1,5,2
N=2*I+1
DO 10 N1=1,N
F=J+N1-1-I
Y=F*(F+1.)-I*(I+1.)-J*(J+1.)
G(N1,I)=(4.*I*(I+1.)*(J*J+J-1.)+Y*(Y+1.))/((2.*J-1.)*(2.*J+3.))

GG(N1,I)=Y*(SQRT(2.))
X=F*(F+1.)+J*(J+1.)-I*(I+1.)
B=1.
AA=(2.*F+1.)/(2.*J+1.)
R(N1,I)=AA*B
10 CONTINUE
T=0.040
DO 14 N2=1,20
CC=0.
DO 15 N3=1,5,2
N4=2*N3+1
DO 16 N5=1,N4
C=(R(N5,N3))*EXP(-(H+HR*G(N5,N3)-VA*HA*GG(N5,N3)+VV*J*(J+1.))*T)
CC=CC+C
16 CONTINUE
15 CONTINUE
CB(N2)=CC
DL=(ALOG(A(M,N2)/A(M,1))-ALOG(CB(N2)/CB(1)))*2+DL
DE=(ALOG(A(M,N2)/A(M,1))-ALOG(CB(N2)/CB(1)))*2+DE
14 T=T+0.0446
DLL(M)=DL*1000.
20 CONTINUE
DEL(J3)=(DE)*1000.
PRINT 25,DLL
25 FORMAT(5H DLL=,14F8.2)
33 VV=VV+0.000030
PRINT 22,H,HR,DEL
22 FORMAT(3H H=,F8.3,5X,3HHR=,F8.3,5X,5F8.1)
32 HR=HR+0.005
31 H=H+0.1
STOP
END

```


δ) Traitement des courbes expérimentales

Il s'agit maintenant, par l'étude des courbes expérimentales de mesurer les trois paramètres représentant les durées de vie des différents sous-niveaux hyperfins, c'est-à-dire :

- $\Gamma_{\text{rad}}(v)$ la probabilité d'émission spontanée
- $|C_v|^2 = k_v$ le paramètre de prédissociation gyroscopique
- $|a_v|^2$ le paramètre de prédissociation hyperfine.

Les calculs se font bien sûr à l'ordinateur, le listing du programme étant joint au texte. Le principe de ce programme est le suivant :

Pour un niveau de vibration donné, par exemple $v=7$, on entre comme données dans l'ordinateur les points correspondants à une courbe expérimentale pour chaque valeur de J étudiée. Pour $v = 7$, il y a 14 courbes expérimentales, toutes enregistrées à 0°C , donc avec la même pression d'iode. On prend 20 points sur chaque courbe.

Les trois paramètres à déterminer sont : $\Gamma_{\text{rad}}(v)$, $|C_v|^2$ et $|a_v|^2$, on suppose qu'ils ne dépendent pas de J . Ceci est vrai pour $\Gamma_{\text{rad}}(v)$ et constitue une approximation que nous discuterons, pour $|a_v|^2$ et $|C_v|^2$.

Pour chaque ensemble de valeurs des trois paramètres considérés, on calcule les courbes théoriques correspondant aux valeurs de J étudiées. On compare ces courbes théoriques aux courbes expérimentales et on en déduit un écart quadratique moyen dont on cherche le minimum. La comparaison entre les courbes théoriques et expérimentales est faite soit en coordonnées normales, soit en coordonnées semi-logarithmiques. On obtient dans les deux cas les mêmes résultats. Le "fit" est cependant plus sensible en coordonnées semi-logarithmiques.

η) Résultats - Causes possibles d'erreur

Le tableau 2 donne l'ensemble des résultats obtenus pour les niveaux de vibration étudiés par la méthode décrite plus haut. L'écart quadratique moyen minimum correspond typiquement à une erreur de 0,7 mm par point pour une courbe de décroissance de fluorescence dont l'ordonnée à $t = 0$ est 10 cm (point N° 1) et dont l'ordonnée du point N°20 est 1 cm. Ceci représente une erreur de quelques pour cent et est peut-être légèrement supérieur au rapport signal sur bruit qui est d'ailleurs lui-même limité non par le bruit de photons mais par le signal électrique parasite du laser à azote et les imperfections de l'électronique (cf. chapitre IV). Cependant, il y a 2 autres causes d'erreur :

i) On n'est jamais tout à fait sûr d'exciter uniformément tous les sous-niveaux hyperfins, il suffit qu'au cours de nos expériences la longueur d'onde du laser ait dérivé légèrement d'environ 200 ou 300 MHz (ce qui correspond à une variation de température de quelques 1/10 de °C) pour que certains sous-niveaux hyperfins soient légèrement favorisés par rapport à d'autres. Comme les différences de durées de vie entre sous-niveaux hyperfins sont très grandes, ceci peut expliquer certains écarts quadratiques résiduels.

ii) La deuxième cause d'erreur tient au fait que nous avons supposé que $|a_v|^2$ et $|C_v|^2$ étaient indépendants de J. Or ce n'est pas en toute rigueur exact puisque les courbes de potentiel des états $^1\Pi_{1u}$ et $^3\Pi_{0+u}$ dépendent de J par le terme d'énergie centrifuge $\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} J(J+1)$. Donc l'intégrale de recouvrement de Franck Condon entre les états $^3\Pi_{0+u}$ et $^1\Pi_{1u}$ dépend de J. Tellinghuisen (2) a montré que $|a_v|^2$ et $|C_v|^2$ peuvent varier de quelques pour cent de leur valeur maximum (c'est-à-dire de leur valeur pour $v = 6$) lorsque J varie de 0 à 100. La variation en valeur relative peut être importante pour des niveaux faiblement prédissociés. Pour des niveaux assez fortement prédissociés comme $v = 7, 8, 9$ et 10, cette variation de $|a_v|^2$ et $|C_v|^2$ en fonction de J reste faible en valeur relative. Elle peut cependant expliquer une partie de l'écart quadratique résiduel.

En conclusion, mis à part les quelques réserves que nous venons de formuler, on peut considérer que l'accord entre les courbes théoriques et expérimentales est satisfaisant et que la probabilité de prédissociation que nous avons utilisée (formules 14 et 15) représente assez bien les résultats expérimentaux.

3) Discussion des résultats expérimentaux.

a) $\Gamma_{\text{rad}}(v)$

Les valeurs obtenues pour $\Gamma_{\text{rad}}(v)$ sont en excellent accord avec celles prédites par Tellinghuisen (2) (cf. figure 16 du chapitre IV). Elles confirment tout à fait la lente décroissance de Γ_{rad} en fonction de l'énergie de vibration dans l'état B $^3\Pi_{0+u}$.

b) $\underline{|a_v|^2}$

D'après la formule 7, $|a_v|^2$ est en première approximation égal à

$$|a_v|^2 = \frac{2\pi}{h} \rho(E_{vJ}) |\langle v|v' \rangle|^2 \frac{|D_{11}^{01}(1)|^2}{3}$$

avec

$$D_{11}^{01}(1) = -g_S g_I \mu_N \mu_B \frac{\mu_0}{4\pi} \langle {}^1\Pi_{1u} \parallel \sum_e T^1(\vec{S}_e) \frac{Y_0^2(\theta_{1e}, \varphi_{1e})}{r_{1e}^3} \parallel {}^3\Pi_{0+u} \rangle \sqrt{4\pi/5}$$

Dans cette formule $\rho(E_{vJ}) |\langle v|v' \rangle|^2$ est connu, on peut utiliser les résultats de Tellinghuisen (3) ou de Chapman et Bunker (4).

A partir des résultats expérimentaux, on trouve que

$$\langle {}^1\Pi_{1u} \parallel \sum_e T^1(\vec{S}_e) \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \frac{Y_0^2(\theta_{1e}, \varphi_{1e})}{r_{1e}^3} \parallel {}^3\Pi_{0+u} \rangle \approx 80 \pm 15 \text{ \AA}^{-3}$$

Or

$$\langle \sum_e \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \frac{Y_0^2(\theta_{1e}, \varphi_{1e})}{r_{1e}^3} \rangle \approx \langle \sum_e \frac{1}{r_{1e}^3} \rangle \approx \frac{13}{a_0^3} \approx 10^2 \text{ \AA}^{-3}$$

(cf. tablela du chapitre II)

On trouve donc que l'élément de matrice réduit

$\langle {}^1\Pi_{1u} \parallel T^1(\vec{S}_e) \parallel {}^3\Pi_{0+u} \rangle$ est de l'ordre de 0,8 ce qui est tout à fait raisonnable.

L'intensité de la prédissociation hyperfine est donc tout à fait conforme à ce qu'on peut attendre, à partir de l'ordre de grandeur de l'hamiltonien hyperfin.

c) $\underline{k_v = |C_v|^2}$. Rôle du terme d'interférence.

Les valeurs de k_v indiquées dans le tableau 2 sont assez différentes de celles qu'on obtiendrait à partir des pentes des droites $\frac{1}{\tau_0}(v, J) = f[J(J+1)]$ (cf. figure 14 du chapitre IV et figures 1, 3 et 4). Elles sont nettement plus importantes, d'une quantité qui dépend du niveau de vibration étudié, qui est d'autant plus forte que la prédissociation est plus forte, et atteint environ 50 % pour $v = 7$.

Ce phénomène peut se comprendre assez facilement :

- définir une durée de vie pour une courbe nettement non exponentielle n'est pas une chose simple et n'a pas en toute rigueur de réelle signification.

- le terme d'interférence bouleverse la situation ; la durée de vie dépend de J non seulement par le terme $k_v J(J+1)$, mais aussi par le terme d'interférence qui est pratiquement proportionnel à $J(F-J)$ dès que J est suffisamment grand. La figure 5 illustre ce qui se produit. Elle représente les inverses des durées de vie des différents sous-niveaux hyperfins du niveau $v=7$ $J=88$. Ces durées de vie sont celles qu'on peut prévoir en utilisant les valeurs mesurées de $|C_7|^2$, $|a_7|^2$ et $\Gamma_{\text{rad}}(7)$ (cf. tableau 2). Sur cette figure nous avons également reporté les inverses des durées qu'auraient ces mêmes sous-niveaux s'il n'y avait pas de terme d'interférence. La comparaison est éloquent ! Le terme d'interférence joue un rôle très important, il allonge fortement certaines durées de vie, il diminue fortement certaines autres.

Si l'on effectue la moyenne arithmétique des inverses des durées de vie de tous les sous-niveaux hyperfins on trouve évidemment que le terme d'interférence s'annule. Cependant considérons une courbe de décroissance de la fluorescence qui est une superposition de 21 courbes de décroissance exponentielle de constantes de temps très différentes. Si on tente de mesurer une durée de vie moyenne sur une telle courbe, on a tendance à favoriser les durées de vie longues car les exponentielles correspondantes ont une intégrale plus importante. On peut dire aussi qu'on observe surtout la fluorescence des sous-niveaux peu prédissociés, c'est-à-dire des sous-niveaux de durée de vie longue.

On peut noter au passage que la figure 5 illustre très bien pourquoi le signe d'interférence ne peut être déterminé expérimentalement. En effet changer ce signe revient à échanger les taux de prédissociation des niveaux $F-J$ et $F+J$ (cf. figure 5). Comme les différents sous-niveaux hyperfins ont des intensités presque égales dès que J est grand, cela a très peu d'effet sur les courbes théoriques (si J est faible, le terme d'interférence a peu d'influence).

Enfin il faut remarquer que si les résultats du tableau 2 changent légèrement les valeurs de k_v données au chapitre IV pour $v=9$ et 10 , ils ne remettent absolument pas en cause le résultat essentiel obtenu au chapitre IV, à savoir le caractère quasi interdit de la prédissociation gyroscopique, l'élément de matrice réduit électronique étant de l'ordre de 10^{-2} .

En l'absence du terme d'interférence

Avec le terme d'interférence

$\Gamma (10^6 s^{-1})$

- $I = 5$
- + $I = 3$
- △ $I = 1$

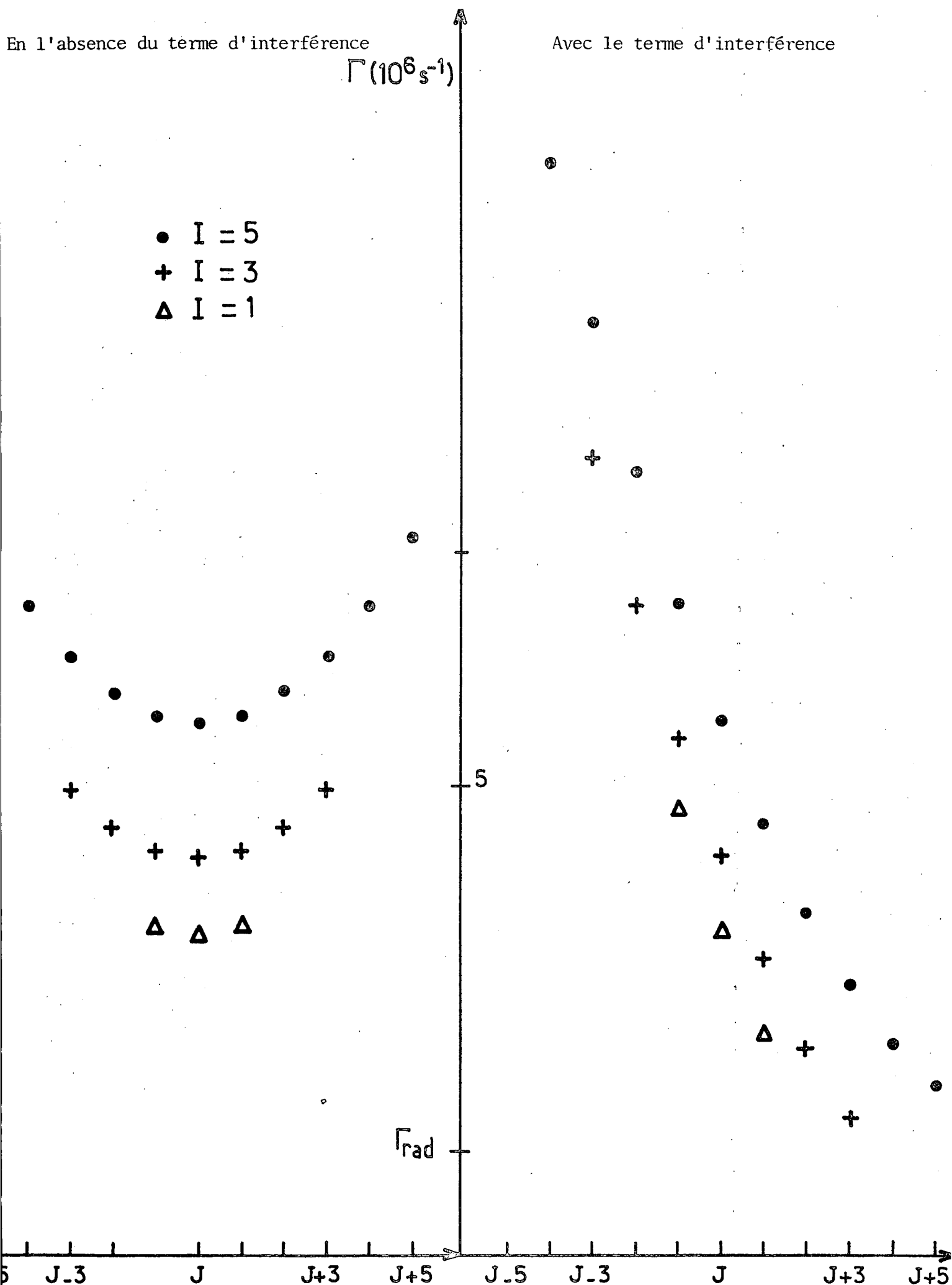


FIGURE 5 V - Inverses des durées de vie des sous-niveaux hyperfins du niveau $\nu=7$ $J=88$ avec ou sans le terme d'interférence. Les valeurs de F sont indiquées en abscisse.

TABLEAU 2

Résultats expérimentaux

Les marges d'erreur correspondent à 1 fois l'écart quadratique moyen minimum.

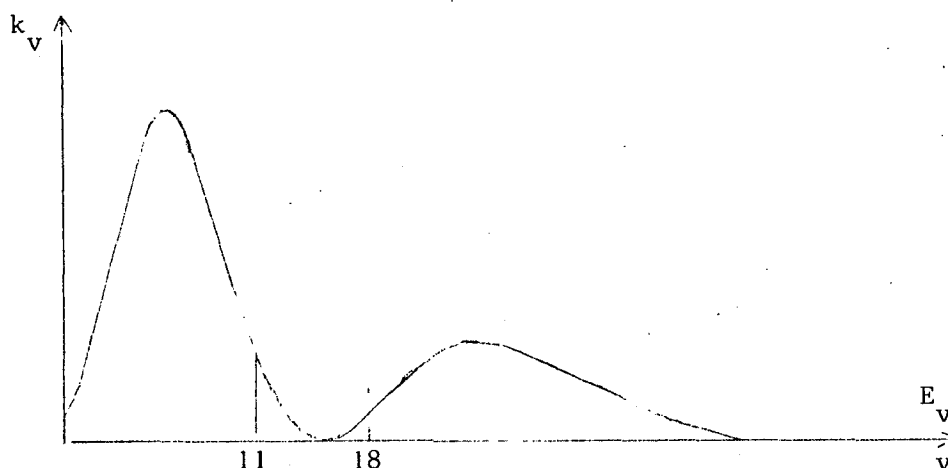
	$\Gamma_{\text{rad}}/10^6 \text{ s}^{-1}$	$ c_v ^2/\text{s}^{-1}$	$ a_v ^2/10^3 \text{ s}^{-1}$	$ a_v ^2/ c_v ^2$
v=7 14 valeurs de J étudiées	1,1 ± 0,2	280 ± 80	320 ± 80	~ 1,1.10 ³
v=8 11 valeurs de J étudiées	1,05 ± 0,2	210 ± 60	210 ± 60	~ 1, .10 ³
v=9 13 valeurs de J étudiées	1, ± 0,2	160 ± 40	140 ± 50	~ 0,9.10 ³
v=10 4 valeurs de J étudiées	0,9 ± 0,2	110 ± 30	90 ± 40	~ 0,8.10 ³

d) Rapport $|a_v|^2 / |C_v|^2$

Comme cela est indiqué sur le tableau 2, le rapport $|a_v|^2 / |C_v|^2$ est pratiquement constant pour les niveaux de vibration étudiés, du moins à la précision de nos mesures. Ceci confirme tout à fait que les deux prédissociations gyroscopique et hyperfine sont dues au même état ${}^1\Pi_{1u}$.

4) Explication des phénomènes observés dans les niveaux $v=11$ et $v=18$

Les niveaux de vibration $v=11$ et $v=18$ sont tous les deux sur une partie à forte variation en fonction de v de l'intégrale de recouvrement de Franck-Condon (voir la figure ci-dessous).



Pour ces deux niveaux de vibration, la probabilité de prédissociation n'est pas très importante, aussi une différence de durée de vie moyenne entre états ortho et états para ne peut être mise en évidence que par une étude très détaillée qui n'a pas été réalisée.

Les résultats obtenus sur ces 2 niveaux méritent cependant d'être expliqués et commentés :

- pour $v = 11$, les points correspondants aux grandes valeurs de J sont assez nettement en dehors de la droite $\frac{1}{\tau_0}(11, J) = f(J(J+1))$ (cf. figure 14 du chapitre IV)
- pour $v = 18$, on trouve expérimentalement $k_{18} \approx 0$, et en tous cas $k_{18} < 10$ (cf. chapitre IV). Or à partir de l'intégrale de recouvrement de Franck-Condon, et de nos mesures sur les autres niveaux de vibration, on peut estimer que $k_v \approx 30 \text{ s}^{-1}$, en contradiction apparente avec nos expériences.

Pour expliquer les mesures expérimentales pour $v=11$, on peut penser au fait que k_v (c'est-à-dire l'intégrale de recouvrement) dépend de J . Tellinghuisen ⁽²⁾ a calculé que k_v peut varier dans certains cas jusqu'à 5 à 10% de sa valeur maximum (c'est-à-dire de sa valeur pour $v=6$) lorsque J varie de 0 à 120. Cette variation est évidemment d'autant plus nette que k_v varie plus fortement avec v , ce qui se produit au voisinage de $v=11$ et de $v=18$. Jacques Vigué ⁽⁵⁾ a observé en détail ces variations avec J de l'intégrale de recouvrement à propos de la prédissociation magnétique.

Au premier ordre on peut considérer ⁽⁵⁾ que $k_v = k_v(J=0)[1 + \alpha_v J(J+1)]$. De même $|a_v|^2 = |a_v|^2(J=0) [1 + \alpha_v J(J+1)]$. Donc l'inverse de la durée de vie moyenne d'un niveau de vibration rotation peut s'écrire :

$$\left(\frac{1}{\tau_0}\right)_m(v, J) \approx \Gamma_{\text{rad}}(v) + f_m |a_v|^2(J=0)$$

$$[f_m \alpha_v |a_v|^2(J=0) + f_k k_v(J=0)] J(J+1) + \alpha_v f_k k_v(J=0) J^2(J+1)^2$$
(18)

f_m tient compte de la moyenne sur tous les sous-niveaux hyperfins et f_k de la diminution apparente de k_v par les effets d'interférence discutés plus haut.

Dans le cas de $v=11$, on peut estimer d'après les résultats de Tellinghuisen et J. Vigué, que pour $J=120$, $\alpha_{11} J(J+1) \sim +0,2$. Cela explique assez bien les résultats expérimentaux compte tenu des marges d'erreurs.

Revenons maintenant au problème du niveau $v=18$, la pente de la courbe $k_v = f(E_v)$ au point $v=18$ est de signe opposé à ce qu'elle est au point $v=11$. Par conséquent α_{18} est négatif. Dans la formule 18, $f_m \alpha_v |a_v|^2(J=0)$ et $f_k k_v(J=0)$ sont de signes opposés, la dépendance en J de la prédissociation hyperfine neutralise la prédissociation gyroscopique et on n'observe pratiquement pas de dépendance en J de la durée de vie pour $v=18$.

La lecture de ce paragraphe peut paraître inquiétante puisque le cas $v=18$ illustre de façon claire comment la dépendance en J de la prédissociation hyperfine peut fausser les mesures de k_v . En fait nous restons sur ce que nous avons déjà dit à savoir que cet effet de dépendance en J de k_v et $|a_v|^2$ a une importance assez faible

pour les niveaux fortement prédissociés et pour des valeurs de $J < 90$. Par contre, la méthode de mesure des durées de vie est mal adaptée à l'étude des niveaux faiblement prédissociés. Pour ces niveaux la méthode d'orientation par prédissociation magnétique développée par J. Vigué (5) est beaucoup plus sensible et ne présente pas les mêmes inconvénients.

5) Durée de vie d'un sous-niveau hyperfin quelconque de l'état B de l'iode ?

L'étude et la mesure des prédissociations gyroscopique et hyperfine permet de comprendre la durée de vie des différents niveaux et sous-niveaux de l'état B $^3\Pi_0^+$ de l'iode. Sommes-nous cependant en mesure de répondre à la question suivante : considérons l'un des quelques 150 000 sous-niveaux hyperfins de l'état B $^3\Pi_0^+$, quelle est sa durée de vie ? La réponse doit être nuancée.

Soit $\Gamma_0(v, J, \epsilon, F)$ l'inverse de la durée de vie du sous-niveau considéré, il suffit en principe d'appliquer la formule :

$$\Gamma_0(v, J, \epsilon, F) = \Gamma_{\text{rad}}(v) + \sum_I |\alpha(I, \epsilon, F, J)|^2 \Gamma_{\text{pred}}(v, J, I, F)$$

avec

$$\Gamma_{\text{pred}}(v, J, I, F) = k_v J(J+1) - a_v C_v \sqrt{2} \vec{I} \cdot \vec{J} + \frac{|a_v|^2}{3} \left(\vec{I}^2 + \frac{3(\vec{I} \cdot \vec{J})^2 + \frac{3}{2} \vec{I} \cdot \vec{J} - \vec{I}^2 \cdot \vec{J}^2}{(2J-1)(2J+3)} \right) \quad (19)$$

$$(k_v = |C_v|^2)$$

Il est assez facile de connaître k_v et $|a_v|^2$ et donc $|C_v|$ et $|a_v|$. Par contre, on ne connaît pas le signe relatif de a_v et C_v , donc on ne connaît pas le signe du terme d'interférence. Or on sait le rôle important que joue ce terme (voir figure 5).

Pour chaque sous-niveau hyperfin il y a donc deux possibilités de durée de vie. Cette ambiguïté sera levée prochainement grâce à des expériences en cours sur un jet d'iode.

Pour obtenir pour un niveau de vibration donné, les paramètres $\Gamma_{\text{rad}}(v)$, $|a_v|^2$ et k_v , il faut procéder de la manière suivante :

- $\Gamma_{\text{rad}}(v)$ se lit sur la courbe $\Gamma_{\text{rad}}(v)$ de Tellinghuisen (figure 16 du chapitre IV). En effet nous avons vu que cette courbe pouvait être considérée comme valable sauf pour les niveaux de vibration proches de la limite de dissociation ($v > 50$). La durée de vie de ces niveaux est étudiée dans le chapitre qui suit.

- $|a_v|^2$ et k_v sont proportionnels à l'intégrale de recouvrement de Franck-Condon or à la précision de nos mesures l'intégrale calculée par Tellinghuisen est valable. Donc $|a_v|^2$ et k_v se lisent sur la figure 4 du chapitre IV. Les échelles sont les suivantes : le maximum principal est obtenu pour $|a_v|^2 = 400 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ et $k_v = 380 \text{ s}^{-1}$.

A l'ambiguïté signalée plus haut près, les valeurs des durées de vie que l'on obtient ainsi ont une précision qui peut varier de 10 à 50 %.

Enfin tout ceci n'est valable que si la probabilité de prédissociation hyperfine que nous avons calculée est la bonne, c'est-à-dire si l'hamiltonien de couplage est bien le terme magnétique H_{MD} . Ceci également ne peut être vérifié de façon sûre que par une expérience sur un jet d'iode.

6) Conclusion.

En conclusion de ce chapitre, nous pouvons affirmer que la prédissociation hyperfine de l'état $B \ ^3\Pi_0 + u$ de l'iode a été prouvée expérimentalement ; le seul point qui n'a pas été testé de façon absolue c'est sa dépendance en ϵ et F , c'est-à-dire que nous n'avons pas mesuré les durées de vie individuelles des sous-niveaux hyperfins. Ceci sera réalisé prochainement par J. Vigué grâce à des mesures sur un jet d'iode. Ces expériences permettront en particulier de contrôler si notre hypothèse concernant le rôle prépondérant du terme magnétique H_{MD} est vérifiée.

De plus l'existence d'une prédissociation hyperfine apporte une explication globale à l'ensemble des observations concernant la durée de vie de l'état $B \ ^3\Pi_0 + u$. Tous les problèmes soulevés à la fin du chapitre IV sur la prédissociation gyroscopique sont maintenant résolus.

Enfin nos expériences sont la première mise en évidence d'une prédissociation hyperfine en physique moléculaire. On peut se demander si c'est le seul

cas existant dans la nature. La réponse est évidemment non : en fait une prédissociation hyperfine se produit chaque fois qu'il y a une interaction hyperfine et que les conditions d'une prédissociation sont réunies (croisement avec un état électronique dissociatif). Les règles de sélection de la prédissociation hyperfine sont en effet peu contraignantes. De façon générale, l'ordre de grandeur d'une telle prédissociation serait voisin de celui observé dans le cas de l'état B de l'iode, c'est-à-dire faible mais néanmoins observable. Cependant dans la pratique, si une prédissociation hyperfine peut exister, d'autres prédissociations notamment gyroscopique sont souvent également possibles, elles sont en fait beaucoup plus intenses et la masquent plus ou moins complètement. C'est d'ailleurs ce qui se passerait dans le cas de l'iode, si la prédissociation gyroscopique n'était pas quasi-interdite. Néanmoins, le développement des lasers accordables permettant d'étudier de façon fine et détaillée un nombre de plus en plus grand d'états moléculaires excités, la prédissociation hyperfine pourra sans doute être de nouveau observée dans quelques cas favorables.

Il y a d'ailleurs une molécule à laquelle on peut penser pour l'existence d'une prédissociation hyperfine. Il s'agit de la molécule de Brome l'halogène situé juste au-dessus de l'iode dans le tableau de Mendeleev. Les états électroniques de Br_2 sont très analogues à ceux de I_2 . La figure 6 montre ⁽⁶⁾ les courbes de potentiel des états B $^3\Pi_{0+u}$, A $^3\Pi_{1u}$, $^1\Pi_{1u}$ et X $^1\Sigma_g^+$. On sait à partir d'expériences de détection d'atomes ⁽⁶⁾ que l'état B $^3\Pi_{0+u}$ subit une prédissociation naturelle dont on peut penser qu'elle se compose, comme pour I_2 , d'une prédissociation gyroscopique et d'une prédissociation hyperfine.

Nous n'avons pas étudié Br_2 , cependant nous pouvons faire les deux observations suivantes :

- La prédissociation gyroscopique n'a aucune raison d'être quasi-interdite pour la molécule de Brome. En effet dans l'iode cette quasi interdiction est due à la compensation accidentelle des éléments de matrice de L_- et S_- qui n'a aucune raison d'exister de la même façon pour le Brome. Donc pour la molécule Br_2 la prédissociation gyroscopique doit être prépondérante.

- Les courbes de potentiel des états $^3\Pi_{0+u}$ et $^1\Pi_{1u}$ se croisent sur la branche externe de l'état $^3\Pi_{0+u}$ (figure 6). Donc la dépendance en fonction de l'énergie de vibration des prédissociations gyroscopique et hyperfine doit être très différente de ce qu'elle est dans l'iode.

Des mesures préliminaires (7) (8) de durée de vie de quelques niveaux de l'état B du Brome ont été effectuées. Elles confirmeraient assez bien ce que nous venons de dire. Pour aller plus loin dans cette étude il n'y a qu'une seule méthode : réaliser l'excitation sélective avec un laser à colorant d'un grand nombre de niveaux de l'état B du Brome.

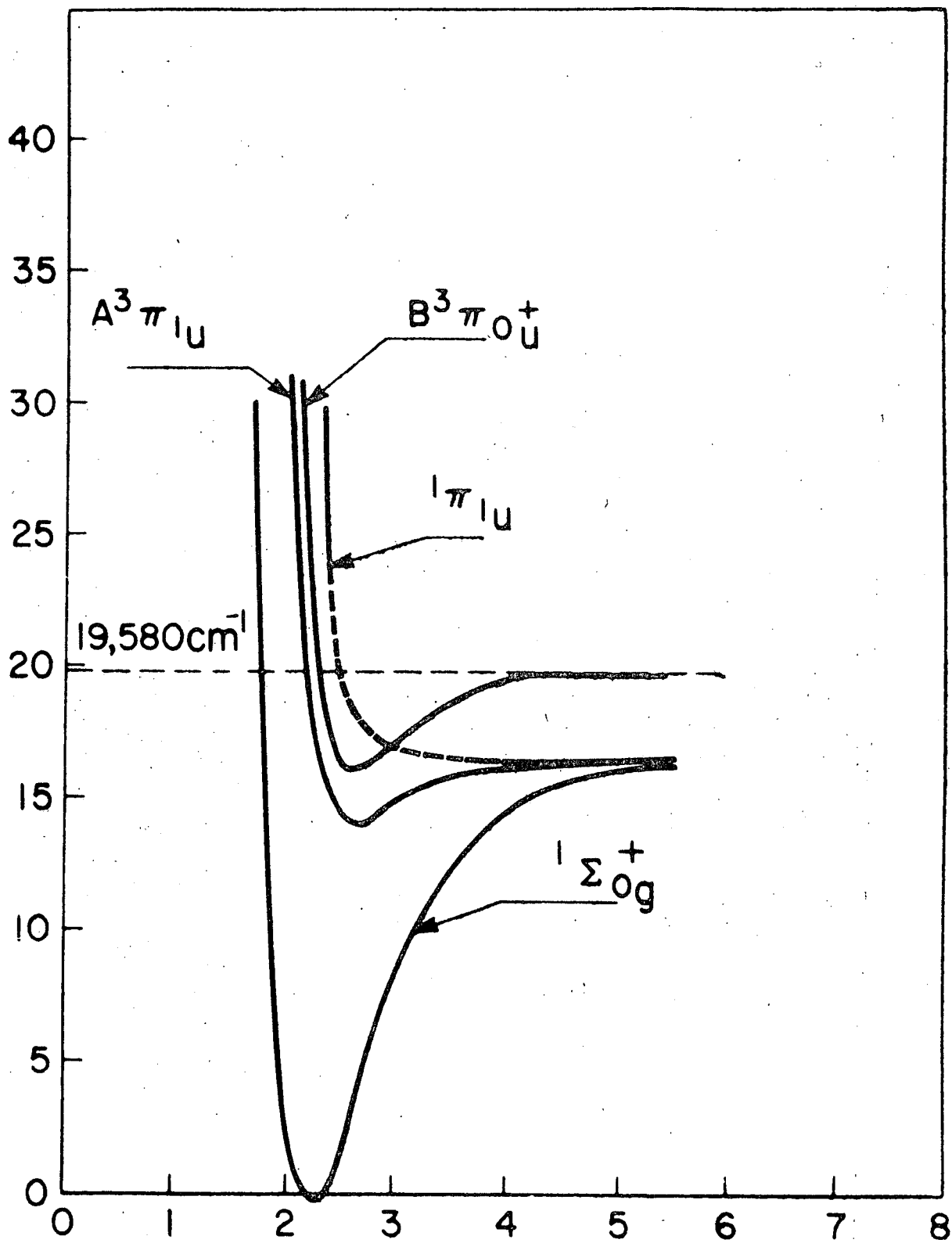


FIGURE 6 V - Courbes de potentiel des états $B^3 \pi_{0u}^+$, $A^3 \pi_{1u}$, $1 \pi_{1u}$ et $X^1 \Sigma_g^+$ de la molécule Br_2 d'après la référence (6).

- CHAPITRE VI -

DUREE DE VIE DE L'ETAT B AU VOISINAGE DE LA LIMITE DE DISSOCIATION

Après l'étude des prédissociations gyroscopique et hyperfine, il nous est possible de prédire, avec une précision raisonnable, la durée de vie de n'importe quel niveau de vibration rotation de l'état $B^3\Pi_{0+u}$. Il est cependant une zone que nous avons exclue jusqu'ici : c'est celle qui est proche de la limite de dissociation. En effet, dans cette région, des résultats de mesure de durée de vie avaient été publiés ⁽¹⁾ et semblaient indiquer que la durée de vie augmente avec v , atteignant un maximum vers $v \approx 60$ et diminuant ensuite. Cette diminution est attribuée, dans la référence ⁽¹⁾, à une transition radiative dans l'infrarouge vers $1,3 \mu$ entre l'état $B^3\Pi_{0+u}$ et un état dissociatif $3\Pi_{0+g}$ ou $3\Sigma_{0+g}$, ayant la même limite de dissociation que l'état fondamental (voir figure 1). Ces mesures étaient effectuées avec un laser à colorant de largeur spectrale 5 \AA ; un grand nombre de niveaux de vibration rotation étaient donc excités sans être réellement identifiés. Nous avons donc repris ces mesures dans de meilleures conditions pour clarifier ce problème.

1. Niveaux de vibration étudiés

Nous avons utilisé, comme pour l'étude des propriétés magnétiques au voisinage de la limite de dissociation, les raies 5208 \AA , 5145 \AA et 5017 \AA des lasers à krypton ou à argon ionisé.

a) $v = 40, J = 77$. raie 5208 \AA

Sur ce niveau, nos mesures ont été faites par effet Hanle, ce qui donne le produit $g_J \tau$. Comme g_J est mesuré par les expériences de résonances en lumière modulées, on en déduit la valeur de τ ⁽²⁾. La durée de vie de ce niveau a également été mesurée par PAISNER et WALLEINSTEIN ⁽³⁾ par la méthode de la

décroissance exponentielle. Les deux résultats sont en bon accord. Ils conduisent à la valeur suivante : $\tau = 1,45 \pm 0,05 \mu\text{s}$.

b) $v = 43$, $J = 12$ et 16 . raie 5145 \AA

Pour ce niveau, l'effet Hanle a permis d'obtenir à la fois g_J et τ ⁽²⁾ car les courbes observées sont nettement non lorentziennes (cf. chapitre III). Ici également nos résultats sont en bon accord avec ceux de PAISNER et WALLEINSTEIN ⁽³⁾ : $\tau \approx 2,3 \pm 0,1 \mu\text{s}$.

c) $v = 62$, $J = 27$ et $v = 70$, $J = 55$. raie 5017 \AA

C'est dans cette région que les mesures sont les plus délicates. Nous avons obtenu de premiers résultats concernant le niveau $v = 62$ par la technique de l'effet Hanle combinée avec celle des résonances en lumière modulée. Ces expériences montrent que la durée de vie de ce niveau est très longue ($\sim 10 \mu\text{s}$) et que les résultats dépendent en fait de la cellule (scellée) utilisée. En effet, la présence possible d'impuretés gazeuses, même en faible quantité, peut fausser la mesure lorsque la durée de vie est aussi longue. C'est d'ailleurs en étudiant ce niveau que nous avons mis au point une technique ⁽⁴⁾⁽⁵⁾ de remplissage des cellules d'iode qui donne maintenant entière satisfaction pour l'étude de l'état B, sauf au voisinage de $v = 62$ où la durée de vie extrapolée à pression d'iode nulle continue à dépendre légèrement de la réussite plus ou moins grande du remplissage de la cellule.

Nos mesures d'effet Hanle concernant ce niveau $v = 62$ ont été complétées par des expériences de décroissance exponentielle de la fluorescence ⁽⁶⁾. L'ensemble de toutes ces études a conduit au résultat suivant pour la durée de vie du niveau $v = 62$: $\tau \approx 14 \pm 3 \mu\text{s}$. La marge d'erreur traduit essentiellement l'incertitude sur la présence possible d'impuretés résiduelles dans la cellule.

A ce stade de notre travail, nous pouvions conclure à une augmentation très nette de la durée de vie avec l'énergie vibrationnelle au moins jusqu'à $v = 62$. Cependant, le niveau $v = 62$ est encore à 100 cm^{-1} environ de la limite

de dissociation et ces résultats n'excluent pas une diminution de τ au voisinage immédiat de la limite de dissociation. Pour éclaircir définitivement ce point, nous avons mesuré la durée de vie du niveau $v = 70$ qui se situe seulement à 29 cm^{-1} de la limite de dissociation. Afin d'avoir une référence concernant la qualité de la cellule d'iode, nous avons mesuré simultanément les durées de vie des niveaux $v = 62$ et $v = 70$.

Le dispositif expérimental est le suivant :

Le laser utilisé pour l'excitation est un laser à argon ionisé de puissance 10 watt (Spectra Physics, modèle 170). Il fonctionne à 5017 \AA . Le nombre de niveaux excités et leur identification ont été largement discutés dans le chapitre III. Le point important est que, lorsque le laser est monomode, on peut exciter uniquement le niveau $v = 62$ ou uniquement le niveau $v = 70$. On s'assure avant et après chaque mesure, en enregistrant un spectre de fluorescence, qu'il y a bien un seul niveau excité et que c'est celui qu'on veut étudier.

On produit des impulsions lumineuses dont la durée est d'environ 100 ns avec un modulateur acousto-optique; comme les durées de vie mesurées sont supérieures à $1 \mu\text{s}$, la durée d'une impulsion est tout à fait convenable. Le système de détection des exponentielles de fluorescence est exactement le même que celui décrit dans le chapitre IV; il comprend en particulier l'analyseur de transitoires Biomation 8100.

Les figures 2 et 3 montrent l'inverse de la durée de vie en fonction de la pression d'iode pour les deux niveaux étudiés. Ces mesures ont été effectuées avec une cellule d'iode qui venait d'être remplie. Les durées de vie extrapolées à pression d'iode nulles et les sections efficaces de collision mesurées sont les suivantes :

$$\begin{array}{llll}
 v = 70 & \sigma^{(0)} = 96 \pm 5 \text{ \AA}^2 & \tau \approx 20 \pm 2 \mu\text{s} & \frac{1}{\tau} \approx 5 \pm 0,5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \\
 v = 62 & \sigma^{(0)} = 76,5 \pm 3 \text{ \AA}^2 & \tau \approx 10,5 \pm 0,5 \mu\text{s} & \frac{1}{\tau} \approx 9,5 \pm 0,5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}
 \end{array}$$

Les figures 2 et 3 illustrent la difficulté de l'extrapolation à pression d'iode nulle et ceci malgré la bonne précision des mesures expérimentales.

Si on compare au résultat obtenu avec d'autres cellules pour le niveau $v = 62$ ($\tau_0 \approx 14 \pm 3 \mu\text{s}$), il semble que la cellule utilisée pour les expériences présentes contenait un peu d'impuretés gazeuses. Mais il est difficile de l'estimer avec exactitude. Si on admet que pour $v = 62$ la vraie valeur de la durée de vie est bien $14 \mu\text{s}$, cela signifie que pour la cellule utilisée ici,

$$\left(\frac{1}{\tau} \right)_{\text{collisions dues aux impuretés}} \approx 2,4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}.$$

Supposons que la section efficace de collisions avec les impuretés soit la même pour $v = 62$ que pour $v = 70$. On aurait alors pour $v = 70$, $\frac{1}{\tau} \approx 2,6 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ et $\tau \approx 40 \mu\text{s}$. Cette valeur de la durée de vie de $v = 70$ semble être un maximum. On admettra donc comme résultats :

$$\begin{array}{lll} v = 62 & 7,1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \lesssim \frac{1}{\tau} \lesssim 9,5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} & 10,5 \mu\text{s} \lesssim \tau \lesssim 14 \mu\text{s} \\ v = 70 & 2,6 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \lesssim \frac{1}{\tau} \lesssim 5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} & 20 \mu\text{s} \lesssim \tau \lesssim 40 \mu\text{s} \end{array}$$

La conclusion de notre étude est cependant claire, la durée de vie augmente effectivement au voisinage de la limite de dissociation sans qu'une diminution puisse être mise en évidence jusqu'à quelques cm^{-1} de cette limite.

La table 1 montre l'ensemble des résultats obtenus pour les niveaux étudiés correspondant à $v = 40, 43, 62$ et 70 .

2. Interprétation et discussion des résultats obtenus

a) Probabilité de transition radiative et taux de prédissociation

Pour interpréter nos résultats, il faut estimer quelle est la part de la durée de vie due aux prédissociations. Pour cela, nous utiliserons la méthode conseillée au chapitre V; nous connaissons $|a_v|^2$ et k_v pour $v = 7$ par exemple.

Si on veut les obtenir pour $v = 40$ par exemple, il suffit de se reporter à la courbe théorique qui donne le taux de prédissociation en fonction de l'énergie vibrationnelle et de faire une règle de trois. Cette courbe théorique est l'intégrale de Franck-Condon entre l'état ${}^3\Pi_{0+u}$ et l'état ${}^1\Pi_{1u}$ (cf. figure 4 du chapitre IV).

Pour chaque niveau étudié, on obtient donc le taux de prédissociation hyperfine moyen, le taux de prédissociation gyroscopique et la probabilité de prédissociation radiative Γ_{rad} . Ces valeurs sont indiquées sur la table 1.

La figure 4 représente Γ_{rad} en fonction de l'énergie vibrationnelle au voisinage de la limite de dissociation. La courbe (a) est la courbe donnée par TELLINGHUISEN (7). On voit qu'elle est fautive près de la limite de dissociation. La courbe (b) constitue une interpolation raisonnable entre les points expérimentaux. Γ_{rad} tend pratiquement vers zéro lorsque l'énergie vibrationnelle tend vers la limite de dissociation. En fait Γ_{rad} doit tendre vers deux fois sa valeur pour la transition atomique ${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$ de l'iode.

En effet, l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$ est formé à partir de deux atomes dans l'état atomique fondamental ${}^2P_{3/2}$ alors que l'état $B^3\Pi_{0+u}$ est formé à partir d'un atome dans l'état ${}^2P_{1/2}$ et d'un atome dans l'état ${}^2P_{3/2}$ (cf. figure 1 du chapitre I). Les deux états ${}^2P_{1/2}$ et ${}^2P_{3/2}$ constituent la structure fine de l'atome d'iode. La transition ${}^2P_{1/2} - {}^2P_{3/2}$ est donc interdite, le niveau ${}^2P_{1/2}$ est métastable et sa durée de vie radiative est très longue (plusieurs ms). Le facteur deux entre la durée de vie atomique et celle de la molécule à la limite de dissociation est dû à la "superradiance" des deux atomes, leur distance restant bien inférieure à la longueur d'onde (10).

L'interprétation de la variation de Γ_{rad} avec l'énergie vibrationnelle est donc simple : au voisinage de la limite de dissociation, la fonction d'onde de la molécule ressemble de plus en plus aux fonctions d'onde atomiques et la durée de vie tend vers la moitié de la durée de vie atomique.

b) Remarque concernant la prédissociation hyperfine au voisinage de la limite de dissociation

Les résultats de la table 1 montrent que la probabilité de prédissociation hyperfine Γ_{hf} n'est pas négligeable près de la limite de dissociation; en effet Γ_{hf} et Γ_{rad} tendent tous deux vers zéro lorsque l'énergie vibrationnelle tend vers la limite de dissociation et restent en fait d'intensité assez comparable.

Γ_{hf} est particulièrement notable pour les niveaux $v = 43$, $J = 12$ et $J = 16$ excités par la raie 5145 \AA car ce sont des états ortho : $\Gamma_{rad} \approx 2,5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ et $\Gamma_{hf} \approx 1,8 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Si on fait le calcul, on montre que la durée de vie du sous-niveau hyperfin $F = J+5$ ou $F = J-5$ est environ 2 fois plus courte que celle des niveaux $F = J$. Or, il se trouve que la structure hyperfine de ces deux niveaux a été étudiée par des expériences sur un jet moléculaire d'iode (8). Cette expérience a servi à déterminer les constantes de structure hyperfine auxquelles nous nous sommes intéressés au chapitre II. Cependant, elle aurait pu également être utilisée pour étudier la prédissociation hyperfine car le rendement de fluorescence d'une composante est égal à $\Gamma_{rad} / (\Gamma_{rad} + \Gamma_{préd}(v, J, E, F))$. D'ailleurs, si on observe de près la figure 1 de la référence (8), on voit que les intensités des composantes hyperfines voisines correspondant à $F = J-5$, $F = J$, $F = J+5$ sont nettement anormales, d'un facteur de l'ordre de 2. Ceci est vrai aussi bien pour $J = 12$ que pour $J = 16$. On ne peut cependant pas aller beaucoup plus loin dans l'interprétation des résultats de la référence (8), car on ne sait pas si l'intensité du laser est constante lors de l'enregistrement de tout le spectre de structure hyperfine. Cette expérience de jet moléculaire d'iode constitue sans doute la première mise en évidence de la prédissociation hyperfine, mais aucune attention n'avait alors été portée sur ces intensités anormales.

c) Sections efficaces de collisions

La figure 4 montre également la variation de la section efficace de collision $\sigma^{(0)}$ en fonction de l'énergie vibrationnelle. On voit que $\sigma^{(0)}$ augmente très nettement près de la limite de dissociation. Cela est normal car la molécule devient en quelque sorte de plus en plus grosse. En effet, pour $v = 62$ ($\sigma^{(0)} \approx 77 \text{ \AA}^2$), la distance des deux noyaux varie (9) de $2,6$ à $5,9 \text{ \AA}$ alors que pour $v = 70$ ($\sigma^{(0)} \approx 96 \text{ \AA}^2$), elle varie de $2,6$ à $7,4 \text{ \AA}$. De plus, la molécule devient de moins en moins liée et donc de plus en plus facile à dissocier par collision.

3. Conclusion

Nous avons donc montré, dans ce chapitre, que la durée de vie de l'état $B^3\Pi_{o+u}$ devenait de plus en plus grande lorsqu'on s'approche de la limite de dissociation. Elle doit tendre en fait vers la demi-valeur de la durée de vie de la transition atomique $^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$. L'interprétation qui avait été donnée d'un raccourcissement éventuel de la durée de vie par une transition radiative dans l'infrarouge entre les états $^3\Pi_{o+u}$ et $^3\Pi_{o+g}$ (ou $^3\Sigma_{o+g}$) était de toute façon peu vraisemblable : en effet, la courbe de potentiel de l'état $^3\Pi_{o+g}$ coupe celle de l'état $B^3\Pi_{o+u}$ sur la branche externe (cf. figure 1). A cause du facteur en v^3 de l'émission spontanée, la transition radiative entre les états $^3\Pi_{o+u}$ et $^3\Pi_{o+g}$ ne peut se faire que lorsque les atomes sont assez éloignés (cf. figure 1), c'est-à-dire dans des conditions où la durée de vie se rapproche de la demi-valeur de la durée de vie atomique.

TABLE 1 : Durée de vie et sections efficaces de collisions au voisinage de la limite de dissociation

	v=40, J=77	v=43, J=12 J=16	v=62, J=27	v=70, J=55
τ (μ s)	$1,45 \pm 0,05$	$2,3 \pm 0,1$	12 ± 2	$20 \lesssim \tau \lesssim 40$
$\frac{1}{\tau}$ (10^4 s^{-1})	70	43.5	8.3	3.8
Γ_{hf} moyen	15	18	2	0,5
$K_V J(J+1)$	23	0,6	0,4	0,4
Γ_{rad}	32	25	6	3
$\sigma^{(0)}$ (\AA^2)	(a) 69 ± 2	(a) 70 ± 2	$76,5 \pm 3$	96 ± 5

(a) Résultats obtenus à partir de la référence (3). Dans cette publication, les sections efficaces sont trop faibles de 10%. En effet, les auteurs prennent comme pression d'iode à 0°C 33 mTorr alors qu'en fait elle est de 30 mTorr. Nous avons effectué la correction.

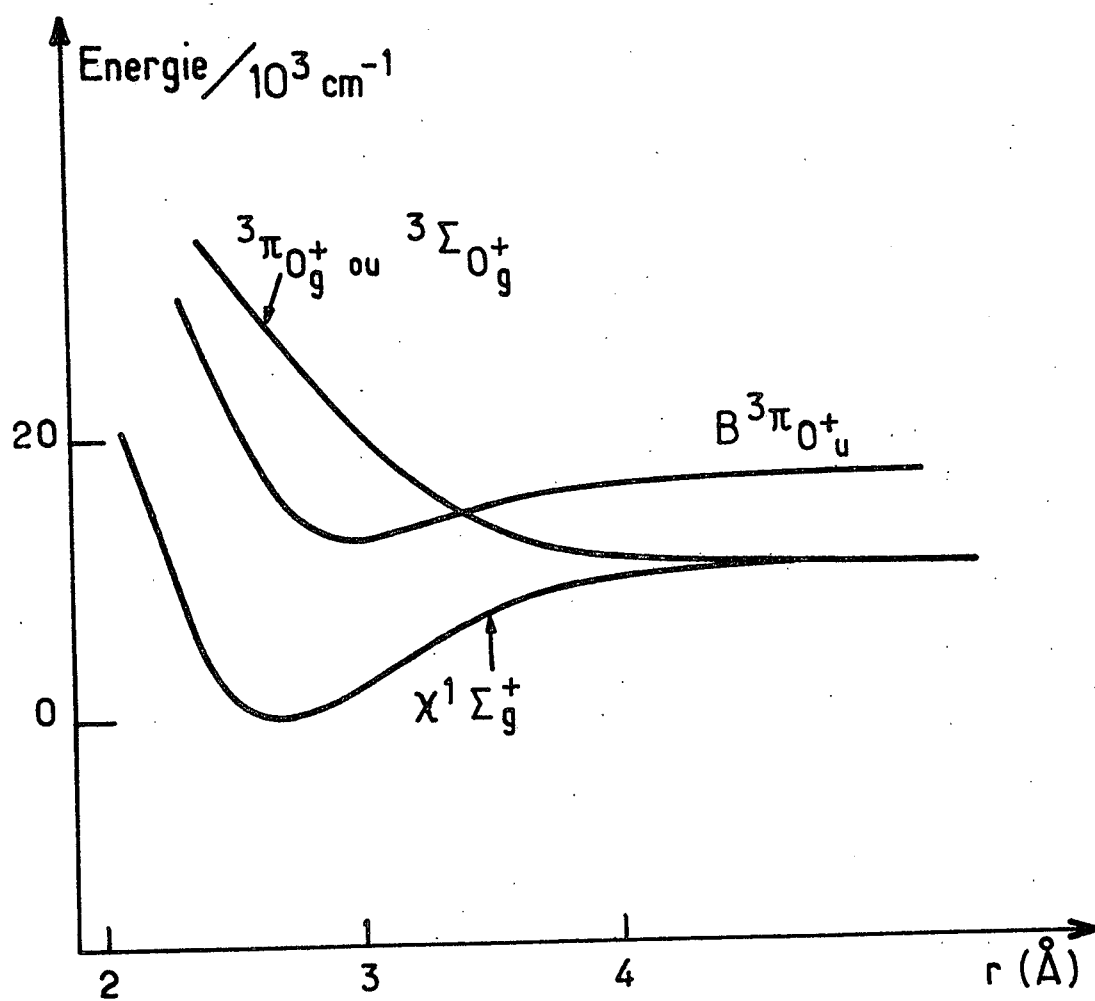


FIGURE 1.VI : Courbes de potentiel des états $B^3\Pi_0^+ \text{ u}$, $\chi^1\Sigma_g^+$ et 0_g^+ d'après MULLIKEN. MULLIKEN donne 2 possibilités pour l'état 0_g^+ dissociatif : $^3\Pi_0^+ \text{ ou } ^3\Sigma_0^+$.

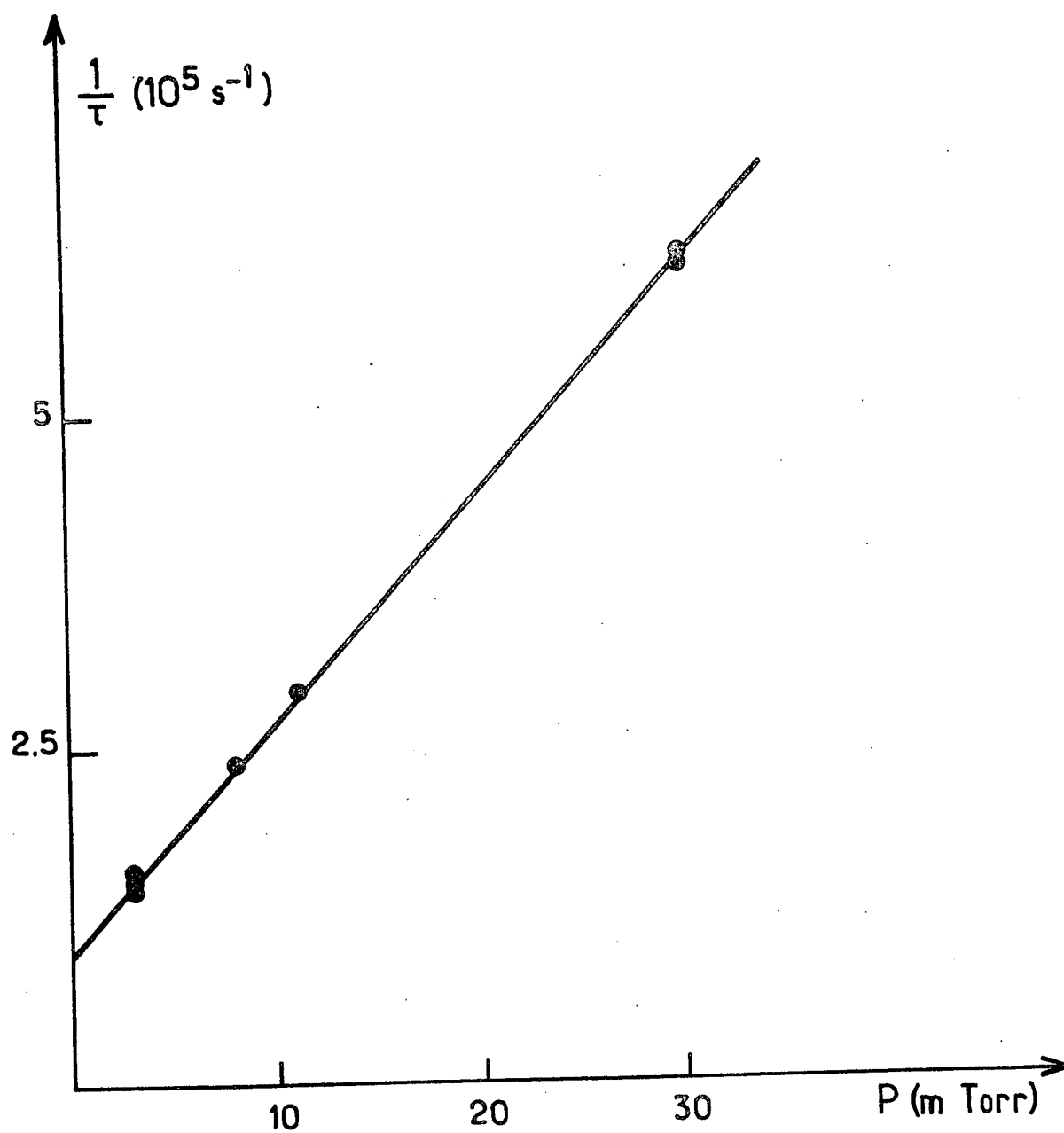


FIGURE 2.VI : Inverse de la durée de vie du niveau $v = 62, J = 27$ en fonction de la pression d'iode. Chaque point expérimental correspond à environ 3 mesures.

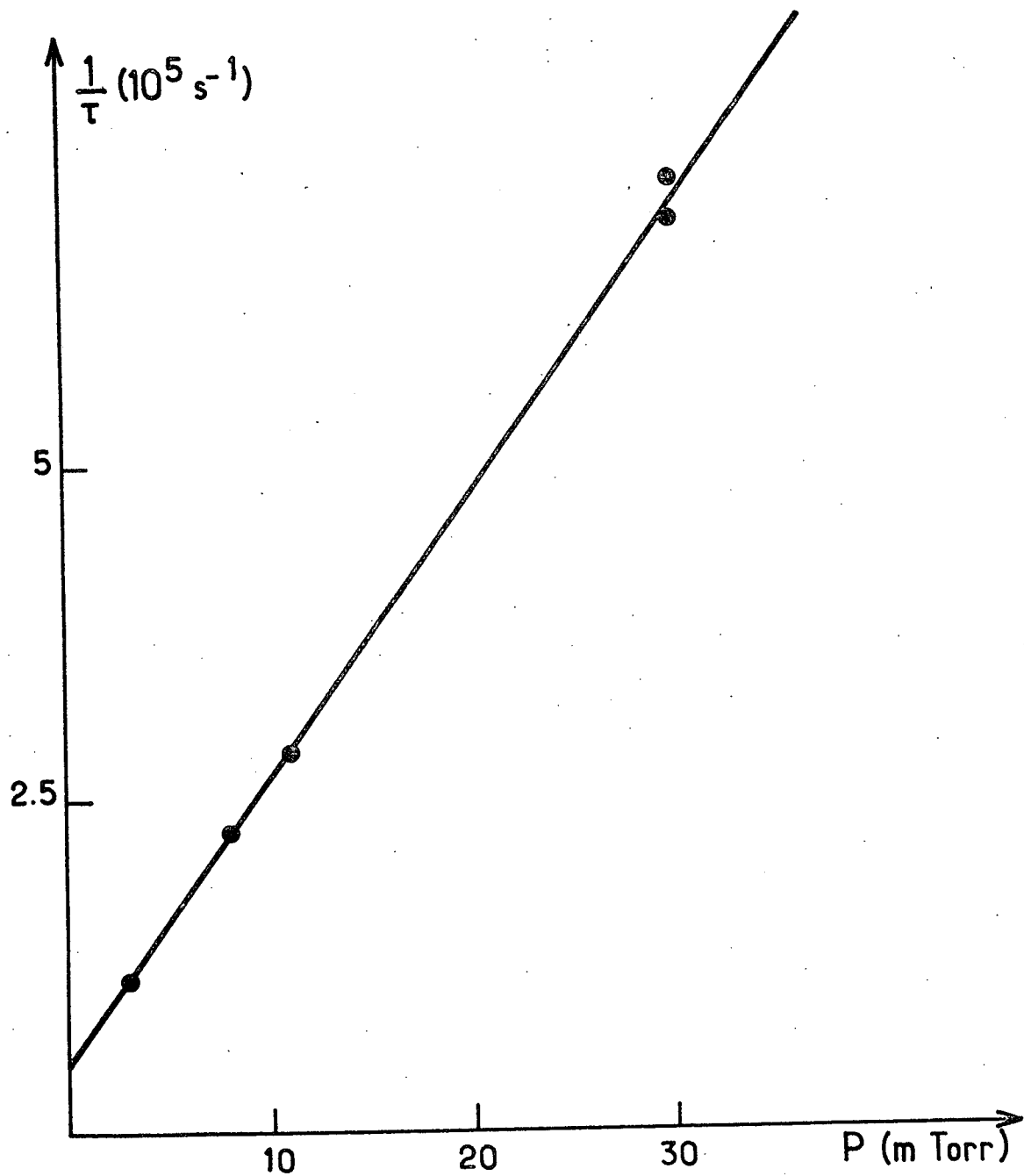


FIGURE 3.VI : Inverse de la durée de vie du niveau $v = 70, J = 55$ en fonction de la pression d'iode. Chaque point expérimental correspond à environ 3 mesures.

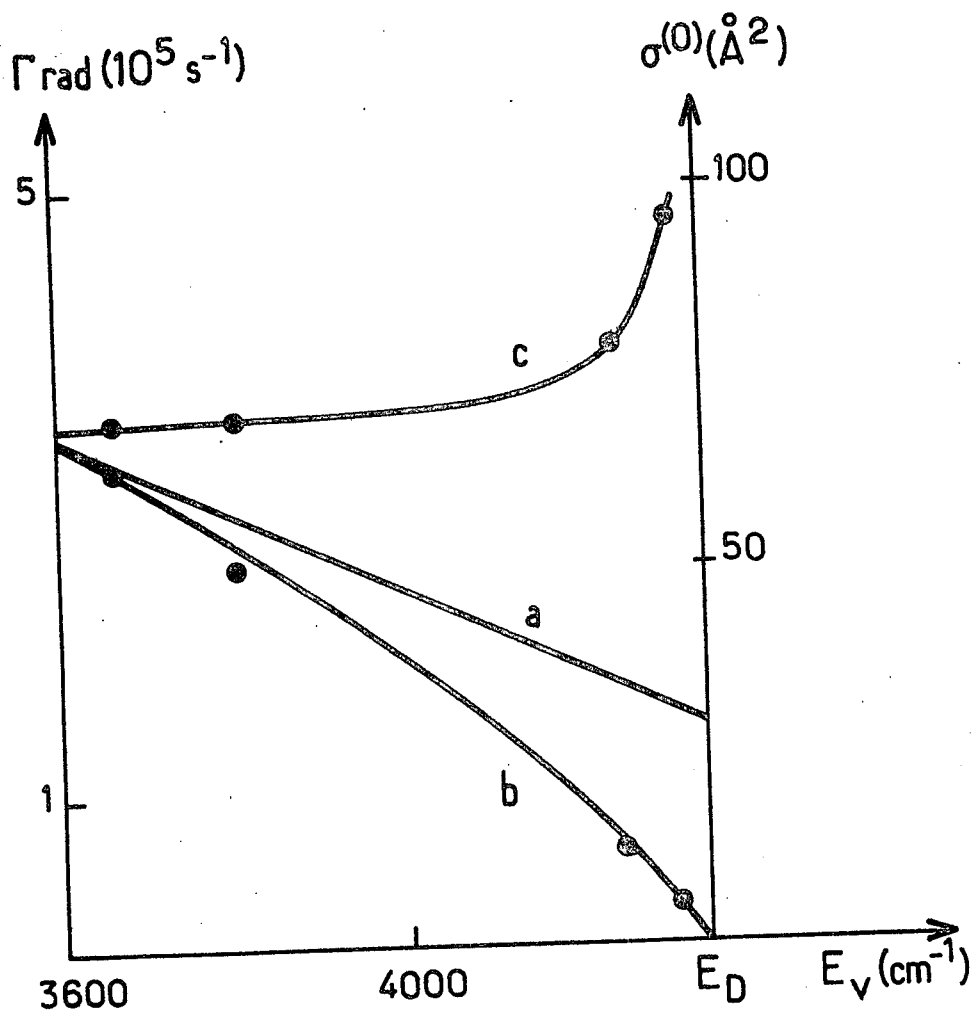


FIGURE 4.VI : La courbe (a) est la courbe $\Gamma_{\text{rad}}(E_v)$ donnée par TELLINGHUISEN (7), E_v étant l'énergie vibrationnelle à l'intérieur de l'état B. La courbe (b) est la courbe $\Gamma_{\text{rad}}(E_v)$ obtenue à partir de nos mesures. La courbe (c) représente $\sigma^{(0)}$ en fonction de E_v .

- CONCLUSION -

En résumé, les principaux résultats de notre travail sont les suivants :

▪ Obtention de l'hamiltonien Zeeman et hyperfin effectif pour une molécule diatomique homonucléaire avec notamment une étude systématique de tous les effets du second ordre.

▪ Application de ces résultats à l'étude de la structure hyperfine et des facteurs de Landé de l'état B de l'iode et interprétation du comportement divergent de ces quantités au voisinage de la limite de dissociation.

▪ Etude expérimentale très précise de prédissociations de l'état B de l'iode, ce qui a permis :

- 1) L'observation d'une prédissociation gyroscopique proportionnelle à $J(J+1)$.
- 2) La découverte d'un nouveau type de prédissociation : une prédissociation hyperfine.

Le but initial de notre travail était de montrer que les méthodes de spectroscopie sans largeur Doppler, qui avaient connu et continuent de connaître un très grand succès en physique atomique, pouvaient donner des résultats tout aussi remarquables en physique moléculaire. De ce point de vue, nous pouvons considérer que notre but est atteint : l'état B de l'iode avait été étudié très longuement de façon plus traditionnelle avant nos travaux, et les phénomènes les plus marquants que nous avons mis en évidence avaient été soit incompris, soit ignorés.

Cette adaptation des techniques de physique atomique à la physique moléculaire n'a pu être réalisée de façon parfaite que grâce à l'avènement des lasers accordables en longueur d'onde. Ceux-ci permettent en effet l'excitation sélective des niveaux moléculaires de vibration rotation, c'est-à-dire qu'on peut choisir le niveau précis que l'on veut étudier. La simplicité et la souplesse de cette méthode la rendent extrêmement puissante.

Le champ d'application des techniques que nous avons mises au point est extrêmement vaste : il concerne tous les états électroniques de toutes les molécules diatomiques (voire même polyatomiques). Nous nous limiterons à donner quelques directions dans lesquelles nos expériences peuvent être amenées à se développer :

■ Dans le domaine de la structure hyperfine et de l'effet Zeeman, les effets de perturbation que nous avons mis en évidence ont été, jusqu'ici, très peu étudiés pour les états électroniques excités des molécules. Grâce aux expériences de résonance magnétique, ces effets ont été assez bien étudiés pour les états fondamentaux pour lesquels ils sont beaucoup plus faibles, les perturbations étant nettement moins importantes. La possibilité de pouvoir obtenir, pour les états excités des molécules, une précision comparable à celle obtenue par résonance magnétique pour les états fondamentaux devrait renouveler considérablement ce domaine d'étude.

■ En ce qui concerne le problème des prédissociations, il est clair que les prédissociations faibles de l'ordre de grandeur de l'inverse de la durée de vie, voire même plus faibles ont été jusqu'ici très peu étudiées. Il y a donc là de vastes possibilités.

Enfin, nous pensons qu'il serait très intéressant d'appliquer en physique moléculaire la technique de suppression de l'effet Doppler par absorption de deux photons, récemment introduite en physique atomique. Cette technique devrait permettre l'étude de molécules simples telles que l'oxygène, l'azote (voire l'hydrogène) dont le spectre d'absorption est dans l'ultra violet lointain et qui sont donc difficiles à étudier par absorption d'un seul photon.

APPENDICE I-A

ÉTUDE DE L'HAMILTONIEN SPIN-ROTATION ET ORBITE-ROTATION

1. Hamiltonien spin-rotation H_{SR}

Il traduit l'interaction entre le champ magnétique créé par la rotation des noyaux et le moment magnétique associé au spin de l'électron.

H_{SR} s'écrit (voir par exemple K.F. FREED, J. Chem. Phys. 45, 4214 (1966)) :

$$H_{SR} = -2g_S \frac{\mu_B^2}{\hbar} \frac{\mu_0}{4\pi} m \sum_{\substack{\text{électrons } e \\ \text{noyaux } i}} \frac{Z_i}{r_{ie}^3} (\vec{S}_e \cdot \vec{r}_{ie}) \times \vec{V}_i \quad (1)$$

i désigne le noyau 1 ou le noyau 2 ($i = 1, 2$). Z_i est la charge du noyau i , \vec{r}_i sa position et \vec{V}_i sa vitesse. \vec{r}_e est la position de l'électron et m sa masse. L'origine est au centre de masse de la molécule. $\vec{r}_{ie} = \vec{r}_e - \vec{r}_i$.

$$\text{Or} \quad \vec{V}_i = \frac{\vec{R}}{I} \hbar \times \vec{r}_i$$

où \vec{R} est le moment angulaire des noyaux et I le moment d'inertie de la molécule. \vec{R} est sans dimension. $I = \mu r^2$ où μ est la masse réduite des noyaux et r la distance internucléaire.

$$H_{SR} = -2g_S \mu_B^2 \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{m}{\mu r^2} \sum_{e,i} (\vec{S}_e \cdot \vec{r}_{ie}) \times (\vec{R} \times \vec{r}_i) \frac{Z_i}{r_{ie}^3} \quad (2)$$

$$\text{Or } \vec{r}_{ie} \times (\vec{R} \times \vec{r}_i) = (\vec{r}_{ie} \cdot \vec{r}_i) \vec{R} - (\vec{r}_{ie} \cdot \vec{R}) \vec{r}_i .$$

L'hamiltonien spin-rotation est donc la somme de deux termes :

$$H_R = H_{SR}^1 + H_{SR}^2$$

$$H_{SR}^1 = -2g_S \mu_B^2 \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{m}{\mu r^2} \sum_{e,i} \frac{Z_i}{r_{ie}^3} (\vec{S}_e \cdot \vec{R}) \cdot (\vec{r}_i \cdot \vec{r}_{ie}) \quad (3)$$

$$H_{SR}^2 = 2g_S \mu_B^2 \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{m}{\mu r^2} \sum_{e,i} \frac{Z_i}{r_{ie}^3} (\vec{S}_e \cdot \vec{r}_i) (\vec{r}_{ie} \cdot \vec{R}) \quad (4)$$

La sommation sur les électrons porte en fait uniquement sur les électrons de valence, car pour les autres la valeur moyenne de \vec{S}_e est nulle.

a) Etude de H_{SR}^1

Pour une molécule homonucléaire :

$$\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_{1e} = \frac{r}{2} r_{1e} \cos \theta_{1e} \quad \text{et} \quad \vec{r}_2 \cdot \vec{r}_{2e} = -\frac{r}{2} r_{2e} \cos \theta_{2e} .$$

L'origine étant prise au centre de symétrie de la molécule, θ_{ie} est l'angle entre les rayons vecteurs \vec{r}_e et \vec{r}_i .

De plus, on peut poser $\vec{R} = \vec{J} - \vec{L} - \vec{S}$

$$H_{SR}^1 = -g_S \mu_B^2 \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{m}{\mu r} \sum_e \left(\frac{Z_1}{r_{1e}^2} \cos \theta_{1e} - \frac{Z_2 \cos \theta_{2e}}{r_{2e}^2} \right) \vec{S}_e \cdot (\vec{J} - \vec{L} - \vec{S}) \quad (5)$$

H_{SR}^1 se décompose donc en trois termes dont les règles de sélection sont les suivantes :

$$\begin{array}{llll} \text{terme } \vec{S}_e \cdot \vec{J} & \Delta J = 0 & \Delta L = 0 & \Delta S = 0, \pm 1 \quad \Delta \Sigma = 0, \pm 1 \\ & & \Delta \Omega = 0, \pm 1 & \end{array}$$

$$\begin{array}{llll} \text{terme } \vec{S}_e \cdot \vec{L} & \Delta J = 0 & \Delta L = 0, \pm 1 & \Delta S = 0, \pm 1 \quad \Delta \Sigma = 0, \pm 1 \\ & & \Delta \Omega = 0 & \end{array}$$

$$\begin{array}{llll} \text{terme } \vec{S}_e \cdot \vec{S} & \Delta J = 0 & \Delta S = 0 & \Delta \Sigma = \Delta L = \Delta \Omega = 0 \end{array}$$

Les deux derniers termes ayant comme règle de sélection $\Delta \Omega = 0$ sont extrêmement difficiles à distinguer des termes de structure fine et ils sont au moins m/μ plus faibles qu'eux; il ne jouent en général que très peu de rôle.

Le premier terme a pour règle de sélection $\Delta\Omega = 0, \pm 1$. Il est très analogue à $-\frac{\hbar^2}{\mu r^2} \vec{J} \cdot \vec{S}$ qui a pour origine l'hamiltonien de rotation de la molécule.

Or, dans le cas de l'iode, $-\frac{\hbar^2}{\mu r^2} \vec{J} \cdot \vec{S}$ est de l'ordre de $0,06 \text{ cm}^{-1}$.

Si on écrit, comme on pourrait le penser d'après la formule (5), que $H_{SR}^1 \sim \frac{m}{\mu} H_{SO}$, on trouve $0,02 \text{ cm}^{-1}$.

Donc, a priori, les deux opérateurs seraient du même ordre de grandeur. Nous allons cependant montrer par une étude plus précise de H_{SR}^1 qu'il n'en est rien et que H_{SR}^1 est beaucoup plus faible que $\frac{m}{\mu} H_{SO}$.

$$\text{En effet, } H_{SO} \sim g_S \mu_B^2 \frac{\mu_0}{4\pi} \langle SA | \frac{Z}{r_{1e}^3} | SA \rangle$$

Or

$$H_{SR}^1 \sim g_S \mu_B^2 \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{m}{M} \langle SA | \frac{Z \cos \theta_{1e}}{r r_{1e}^2} | SA \rangle$$

Une bonne approximation pour la fonction d'onde moléculaire est de prendre une combinaison linéaire de fonctions d'onde atomique :

$$|SA \rangle = \phi_1 \pm \phi_2$$

où ϕ_1 est une fonction d'onde atomique de l'atome 1 et ϕ_2 est une fonction d'onde atomique de l'atome 2

On a à calculer les intégrales suivantes :

$$\langle \phi_1 | \frac{\cos \theta_{1e}}{r_{1e}^2} | \phi_1 \rangle = 0 \text{ car } \cos \theta_{1e} \text{ est impair et } \phi_1 \text{ de parité définie vis-à-vis du noyau 1.}$$

$$\langle \phi_1 | \frac{\cos \theta_{1e}}{r_{1e}^2} | \phi_2 \rangle \sim 0 \text{ car le recouvrement des orbitales est faible.}$$

$$\langle \phi_2 | \frac{\cos \theta_{1e}}{r_{1e}^2} | \phi_2 \rangle \sim \frac{1}{r^2} \text{ car } \phi_2 \text{ ne prend de valeur notable que près du noyau 2.}$$

En conséquence $H_{SR}^1 \sim g_S \mu_B^2 \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{Z}{r^3} \frac{m}{\mu}$.

Or, pour la molécule I_2 , $r \sim 3 \text{ \AA}$.

On trouve : $H_{SR}^1 \sim 0,3 \text{ MHz} \sim 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$.

Des calculs ab initio récents de $\langle \frac{\cos \theta_{1e}}{r_{1e}^2} \rangle$ dans d'autres molécules

que l'iode confirment tout à fait ce type d'estimation (voir S. GREEN et R.N. ZARE, J. Mol. Spectrosc., 64, 217-222 (1977) et Mme H. LEFEBVRE-BRION, à paraître)

b) Etude de H_{SR}^2

$\vec{r}_{1e} \cdot \vec{R} = \vec{r}_e \cdot \vec{R}$ car \vec{r}_1 et \vec{R} sont perpendiculaires.

De plus $\vec{r}_1 \cdot \vec{S}_e = \frac{r}{2} S_{ez}$

$\vec{r}_2 \cdot \vec{S}_e = -\frac{r}{2} S_{ez}$ et $Z_1 = Z_2 = Z$

car nous considérons des molécules homonucléaires.

Donc :

$$H_{SR}^2 = g_S \mu_B^2 \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{m}{\mu r} Z \sum_e S_{ez} \vec{r}_e \cdot \vec{R} \left(\frac{1}{r_{1e}^3} - \frac{1}{r_{2e}^3} \right)$$

Comme $\vec{R} = (\vec{J} - \vec{L} - \vec{S})$, H_{SR}^2 se décompose en trois termes dont les règles de sélection sont les suivantes :

terme $S_{ez} \vec{r}_e \cdot \vec{J}$ $\Delta J = 0$ $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$ $\Delta S = 0, \pm 1$
 $\Delta \Sigma = 0$ et $\Delta \Omega = 0, \pm 1$

terme $S_{ez} \vec{r}_e \cdot \vec{L}$ $\Delta J = 0$ $\Delta \Lambda = 0$ $\Delta S = 0, \pm 1$
 $\Delta \Sigma = 0$ $\Delta \Omega = 0$

terme $S_{ez} \vec{r}_e \cdot \vec{S}$ $\Delta J = 0$ $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$ $\Delta S = 0, \pm 1$
 $\Delta \Sigma = 0, \pm 1$ $\Delta \Omega = 0$

Le terme $S_{ez} \vec{r}_e \cdot \vec{J}$ est assez analogue à $-\frac{\hbar^2}{\mu r^2} \vec{J} \cdot \vec{L}$ et peut donc éventuellement être confondu avec lui.

Dans notre travail, lorsque nous nous sommes intéressés au couplage entre un état $\Omega = 0$ et un état $\Omega = 1$, nous avons toujours utilisé $-\frac{\hbar^2}{\mu r^2} \vec{J} \cdot (\vec{L} + \vec{S})$ comme hamiltonien de couplage. Essayons d'estimer H_{SR}^2 dans un cas de ce type.

On a alors à calculer :

$$H_{SR}^2 = g_S \mu_B^2 \frac{\mu_0 m}{4\pi \mu r} Z \sum_e \langle S' \Lambda \pm 1 \Sigma \Omega | T^1(\vec{S}_e) \frac{r_e \sin \theta_e e^{\pm i\phi_e}}{r_{1e}^3} | S \Lambda \Sigma \Omega \rangle$$

$$\text{Or } \langle \Lambda \pm 1 | \frac{\sin \theta_e r_e e^{\pm i\phi_e}}{r_{1e}^3} | \Lambda \rangle \sim \langle \frac{1}{r_{1e}^2} \rangle \sim \frac{1}{a_0^2}$$

a_0 étant le rayon de Bohr.

En effet, dans la zone où $\frac{1}{r_{1e}^3}$ est grand et donne une contribution importante à l'intégrale, $\sin \theta_e$ est petit et est de l'ordre de r_{1e} / r_e .

$$\text{Donc } H_{SR}^2 \sim g_S \mu_B^2 \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{m Z}{\mu r a_0^2}$$

soit, dans le cas de I_2 , $H_{SR}^2 \sim 10 \text{ MHz} \sim 3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

H_{SR}^2 semble donc a priori négligeable devant $-\frac{\hbar^2}{\mu r^2} \vec{J} \cdot \vec{L}$ qui est de l'ordre de $0,06 \text{ cm}^{-1}$.

2. Hamiltonien orbite-rotation H_{OR}

Il traduit l'interaction entre les orbites des électrons et les orbites des noyaux; il s'écrit :

$$H_{OR} = 2\mu_B^2 \frac{\mu_0 m}{4\pi \mu r^2} \sum_{i,e} \frac{Z_i}{r_{ie}} \left(\frac{\vec{r}_i \times \vec{p}_e}{\hbar} \right) \cdot \vec{R} + \left(\frac{\vec{r}_i \times \vec{r}_{ie}}{r_{ie}^3} \right) (\vec{r}_{ie} \cdot \vec{p}_i) \cdot \vec{R}$$

C'est un terme assez complexe. On écrit, comme précédemment :

$$\vec{R} = \vec{J} - \vec{L} - \vec{S}.$$

Le terme qui contient \vec{J} est celui qui a pour règle de sélection $\Delta\Omega = 0, \pm 1$ et qui peut entrer en compétition avec $-\frac{\kappa^2}{\mu r^2} \vec{J} \cdot \vec{L}$.

L'ordre de grandeur de H_{OR} est le suivant :

$$H_{OR} \sim 2\mu_B^2 \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{m}{\mu} \frac{Z}{r^2 r_{ie}} \sim 2\mu_B^2 \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{m}{\mu} \frac{Z}{r^2 a_0}$$

Pour I_2 , $r = 3 \text{ \AA}$; $a_0 = 0,5 \text{ \AA}$

$$H_{OR} \sim 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$$

Cette estimation est faite en supposant $\langle \frac{\vec{r}_1}{r} \wedge \frac{\vec{p}_e}{\mu} \rangle \sim 1$. Cet opérateur peut être, dans la pratique, beaucoup plus petit.

3. Conclusion

Nous arrivons donc à la conclusion que dans le cas de la molécule I_2 , H_{SR} et H_{OR} sont négligeables devant la principale partie non diagonale de l'hamiltonien de rotation : $-\frac{\kappa^2}{\mu r^2} \vec{J} \cdot (\vec{L} + \vec{S})$. Donc, dans tout ce mémoire, chaque fois que nous avons eu à calculer le couplage entre un état $\Omega = 0$ et un état $\Omega = 1$, nous avons pris comme hamiltonien de perturbation $V = -\frac{\kappa^2}{\mu r^2} \vec{J} \cdot (\vec{L} + \vec{S})$. Cependant, si H_{SR} ou H_{OR} intervenait, ceci ne changerait pratiquement rien à tout ce que nous avons fait car H_{SR} , H_{OR} et $-\frac{\kappa^2}{\mu r^2} \vec{J} \cdot (\vec{L} + \vec{S})$ ont tous les trois des éléments de matrice proportionnels à $\sqrt{J(J+1)}$ entre états $|\Omega = 1, J\rangle$ et $|\Omega = 0, J\rangle$. Or c'est la seule propriété que nous sommes réellement capables de tester expérimentalement. L'écriture des éléments de matrice réduits électroniques et leur interprétation pourraient seules être modifiées. A partir des estimations précédentes, cela est peu vraisemblable.

Il y a cependant une différence entre le spin rotation H_{SR} et $V = -\frac{\kappa^2}{\mu r^2} \vec{J} \cdot (\vec{L} + \vec{S})$ qui peut permettre de distinguer les deux termes. Cette différence réside dans les règles de sélection qui sont assez analogues, sauf que pour V , $\Delta S = 0$, alors que pour H_{SR} , $\Delta S = 0, \pm 1$.

Par exemple, dans la base de type cas a de Hund,

H_{SR}^1 peut coupler les états $^3\Pi_{o+u}$ et $^1\Pi_{1u}$ et H_{SR}^2 peut coupler les états $^1\Sigma_u^+$ et $^3\Pi_{1u}$, alors que ceci est impossible pour $V = -\frac{\kappa^2}{\mu r^2} \vec{J} \cdot (\vec{L} + \vec{S})$.

Dans le cas de l'iode, ce phénomène ne joue pas à cause des mélanges de fonctions d'onde de type cas c de Hund : par exemple, le mélange entre $^3\Pi_{1u}$ et $^1\Pi_{1u}$ est de l'ordre de 0,3 (cf. chapitre IV), alors que, d'après nos estimations, H_{SR}^1 est au moins 1000 fois plus faible que V.

Cependant, il n'est pas impossible de trouver dans la nature un cas où, par exemple, la prédissociation gyroscopique serait interdite, et où on pourrait observer une prédissociation par le terme spin-rotation. Ce serait une prédissociation très faible, a priori de l'ordre de grandeur de la prédissociation hyperfine.

APPENDICE II-A

ÉTUDE DES "TERMES DE BLINDAGE" DE L'HAMILTONIEN HYPERFIN

Considérons le potentiel vecteur au point \vec{r}_e où se trouve l'électron e :

$$\vec{A}_e = g_I \mu_N \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{\vec{I}_1 \times \vec{r}_{1e}}{r_{1e}^3} + \frac{\vec{I}_2 \times \vec{r}_{2e}}{r_{2e}^3} \right) + g_S \mu_B \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{\text{électrons } e'} \frac{\vec{S}_{e'} \times \vec{r}_{e'e}}{r_{e'e}^3} + \text{des termes dépendant de l'impulsion des électrons } e'$$

Nous devons ajouter à l'hamiltonien :

$$H_D = \sum_e \frac{e^2}{2m} \vec{A}_e^2 .$$

Dans H_D apparaissent un certain nombre de termes qui interviennent dans la structure hyperfine :

$$\sum_e \frac{e^2}{2m} \left(g_I \mu_N \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left[\left(\frac{\vec{I}_1 \times \vec{r}_{1e}}{r_{1e}^3} \right)^2 + \left(\frac{\vec{I}_2 \times \vec{r}_{2e}}{r_{2e}^3} \right)^2 \right] \quad (\text{terme n° 1})$$

$$+ \sum_e \frac{e^2}{m} \left(g_I \mu_N \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left(\frac{\vec{I}_1 \times \vec{r}_{1e}}{r_{1e}^3} \right) \left(\frac{\vec{I}_2 \times \vec{r}_{2e}}{r_{2e}^3} \right) \quad (\text{terme n° 2})$$

$$+ \sum_{e'} \sum_e \frac{e^2}{m} g_I g_S \mu_N \mu_B \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left(\frac{\vec{S}_{e'} \times \vec{r}_{e'e}}{r_{e'e}^3} \right) \left[\frac{\vec{I}_1 \times \vec{r}_{1e}}{r_{1e}^3} + \frac{\vec{I}_2 \times \vec{r}_{2e}}{r_{2e}^3} \right] \quad (\text{terme n° 3})$$

+ des termes croisés entre l'impulsion \vec{p}_e , et les spins des noyaux \vec{I}_1 et \vec{I}_2 .

1. Etude du terme n° 1

On utilise la relation $(\vec{a} \times \vec{b}) \cdot (\vec{c} \times \vec{d}) = (\vec{a} \cdot \vec{c})(\vec{b} \cdot \vec{d}) - (\vec{a} \cdot \vec{d})(\vec{b} \cdot \vec{c})$.

Donc :

$$\left(\frac{\vec{I}_1 \times \vec{r}_{1e}}{r_{1e}^6} \right)^2 = \frac{2}{3} \frac{\vec{I}_1^2 \cdot \vec{r}_{1e}^2}{r_{1e}^6} + \frac{1}{3} \frac{1}{r_{1e}^4} \left[\vec{I}_1^2 - 3 \frac{(\vec{I}_1 \cdot \vec{r}_{1e})(\vec{I}_1 \cdot \vec{r}_{1e})}{r_{1e}^2} \right]$$

(On aurait la même chose avec \vec{I}_2 et \vec{r}_{2e}).

Le premier terme représente un déplacement en bloc de tous les sous-niveaux hyperfins; il ne nous intéresse pas ici.

Le deuxième terme est une interaction tensorielle d'ordre 2 entre le spin \vec{I}_1 du noyau 1 et les coordonnées des électrons; il est du type $\sum_q (-1)^q T_q^2(\vec{I}_1) T_{-q}^2(\vec{J}_e)$. Ce terme possède la même dépendance angulaire que l'interaction quadrupolaire électrique directe, on peut donc l'inclure dans la constante "eqQ".

Au point de vue ordre de grandeur, il est égal à :

$$\frac{e^2}{6m} \left(g_I \mu_N \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \sum_{\substack{\text{électrons} \\ \text{de valence}}} \left\langle \frac{1}{r_{1e}^4} \right\rangle = \frac{\alpha^2}{6} a_0 g_I^2 \mu_N^2 \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{\substack{e \\ \text{de} \\ \text{valence}}} \left\langle \frac{1}{r_{1e}^4} \right\rangle$$

$$\approx \frac{\alpha^2}{6} g_I^2 \mu_N^2 \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{\substack{e \text{ de} \\ \text{valence}}} \left\langle \frac{1}{r_{1e}^3} \right\rangle \quad (\alpha \text{ étant la constante de structure fine}).$$

La sommation porte uniquement sur les électrons de valence. En effet, les électrons du coeur du noyau 1 ont une distribution sphérique et les électrons du coeur du noyau 2 contribuent par $1/r^3$ qui est beaucoup plus faible que $1/r_{1e}^3$ (r est la distance internucléaire).

Dans le cas de I_2 , l'ordre de grandeur de ce terme est d'environ 10 Hz, donc très faible.

2. Etude du terme n° 2

De même :

$$(\vec{I}_1 \cdot \vec{r}_{1e})(\vec{I}_2 \cdot \vec{r}_{2e}) = \vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2 (\vec{r}_{1e} \cdot \vec{r}_{2e}) - (\vec{I}_1 \cdot \vec{r}_{1e})(\vec{I}_2 \cdot \vec{r}_{2e})$$

On peut alors montrer que le terme n° 2 donne lieu à 2 types d'interaction :

- une interaction scalaire proportionnelle à $\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2$ qui peut être incluse dans la constante δ définie au chapitre II .

- une interaction tensorielle d'ordre 2 du type $\sum_q (-1)^q \left(T^1(\vec{I}_1) \otimes T^1(\vec{I}_2) \right)_q T^2_{-q}(\vec{J}_e)$. Elle possède la même dépendance angulaire que l'interaction spin-spin directe entre \vec{I}_1 et \vec{I}_2 et peut être incluse dans la constante d définie au chapitre II.

a) Evaluation du terme scalaire

Il est égal à

$$\frac{2}{3} \alpha^2 a_0 g_I^2 \mu_N^2 \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_e \left\langle \frac{\vec{r}_{1e} \cdot \vec{r}_{2e}}{r_{1e}^3 r_{2e}^3} \right\rangle .$$

Les électrons du coeur du noyau 1 ne contribuent pas à la sommation, car pour eux $\vec{r}_{2e} \sim \vec{r}_{21} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ et à cause de la symétrie sphérique

$\left\langle \frac{\vec{r}_{1e} \cdot \vec{r}_{21}}{r_{1e} r_{2e}} \right\rangle \sim 0$. De même, les électrons du coeur du noyau 2 ne contribuent pas à la sommation. On a donc uniquement à considérer les électrons de valence.

Pour les électrons de valence $\left\langle \frac{\vec{r}_{1e} \cdot \vec{r}_{2e}}{r_{1e}^3 r_{2e}^3} \right\rangle$ est assez difficile à évaluer; on peut cependant admettre que cette valeur moyenne est de l'ordre de $\frac{1}{a_0^2 r^2}$.

Ceci correspondrait d'ailleurs plutôt à une majoration, à cause des effets angulaires qui sont assez analogues à ceux étudiés dans l'appendice I-a pour évaluer

$$\left\langle \frac{\cos \theta_{1e}}{r_{1e}^2} \right\rangle .$$

L'ordre de grandeur du terme scalaire est donc :

$$\alpha^2 g_I^2 \mu_N^2 \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{a_0 r^2} \approx \alpha^2 d_D \frac{a_0}{r} \approx 10^{-3} d_D.$$

Dans le cas de I_2 , $d_D \approx 0,15$ kHz.

La contribution des effets de blindage à la constante δ est donc tout à fait négligeable ($\approx 0,2$ Hz).

b) Evaluation du terme tensoriel d'ordre 2

Il est égal à

$$\frac{1}{3} \alpha^2 a_0 g_I^2 \mu_N^2 \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_e \left\langle \frac{3z_{1e} \cdot z_{2e} - \vec{r}_{1e} \cdot \vec{r}_{2e}}{r_{1e}^3 r_{2e}^3} \right\rangle.$$

(Dans cette formule, l'axe Oz est l'axe internucléaire).

On montrerait de même que seuls contribuent à la sommation les électrons de valence et que l'ordre de grandeur de ce terme est $10^{-3} d_D$, soit environ 0,2 Hz.

3. Etude du terme n° 3

$$(\vec{I}_1 \times \vec{r}_{1e})(\vec{S}_e \times \vec{r}_{e,e}) = \vec{I}_1 \left[\vec{S}_e \cdot (\vec{r}_{1e} \cdot \vec{r}_{e,e}) - \vec{r}_{e,e} \cdot (\vec{r}_{1e} \cdot \vec{S}_e) \right]$$

Donc on a une interaction du type $\sum_q (-1)^q T_q^1(\vec{I}_1) T_{-q}^1(\vec{J}_e)$. C'est un petit terme qu'on pourrait inclure dans H_{MD} . Son ordre de grandeur est :

$$\alpha^2 a_0 g_I g_S \mu_N \mu_B \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_e \frac{1}{r_{e,e}^2 r_{1e}^2}.$$

La sommation porte sur les électrons de valence, car pour les autres $\langle \vec{S}_e \rangle = 0$.

On obtient en ordre de grandeur $\alpha^2 g_I g_S \mu_N \mu_B \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{a_0^3}$, soit environ 10 kHz, alors que dans la molécule I_2 , H_{MD} est de l'ordre de 10^6 kHz.

Les termes faisant intervenir l'impulsion \vec{p}_e , des électrons se traiteraient de la même manière et sont du même ordre de grandeur.

4. Conclusion

Les termes traduisant les effets du blindage sont très faibles et en général négligeables. Ils représentent une petite correction à des termes du 1er ordre, sauf dans le cas de l'interaction scalaire $\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2$, où c'est le seul terme du 1er ordre. L'effet est cependant tellement faible qu'on n'en tient généralement pas compte.

APPENDICE III-A

EVALUATION DES ÉLÉMENTS DE MATRICE DE H_{ZD}^N (1)

Comme nous l'avons vu au paragraphe I.8-a du chapitre III, les éléments de matrice de H_{ZD}^N sont les suivants :

$$\begin{aligned}
 & \langle \Omega v J I F M_F | H_{ZD}^N (1) | \Omega v J I F M_F \rangle \\
 &= a_0 \alpha^2 g_I \mu_N B (-1)^{F-M_F} \begin{pmatrix} F & 1 & F \\ -M_F & 0 & M_F \end{pmatrix} (2F+1) \frac{\sqrt{I(I+1)(2I+1)}}{2} \\
 & \left[(-1)^{I+J+F+1} \begin{Bmatrix} J & I & F \\ 1 & F & I \end{Bmatrix} \langle \Omega v || \sum_e \frac{\vec{r}_{1e} \cdot \vec{r}_e}{3r_{1e}^3} || \Omega v \rangle + \frac{\sqrt{30}}{6} (-1)^{J-\Omega} (2J+1) \right. \\
 & \left. \begin{pmatrix} J & 2 & J \\ -\Omega & 0 & \Omega \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} I & J & F \\ I & J & F \\ 1 & 2 & 1 \end{Bmatrix} \langle \Omega v || \sum_e \frac{1}{2} \frac{3z_{1e} z_e - \vec{r}_{1e} \cdot \vec{r}_e}{r_{1e}^3} || \Omega v \rangle \right]
 \end{aligned}$$

Il faut évaluer les éléments de matrice réduits

$$\langle \Omega v || \sum_e \frac{\vec{r}_{1e} \cdot \vec{r}_e}{3r_{1e}^3} || \Omega v \rangle \text{ et } \langle \Omega v || \sum_e \frac{1}{2} \frac{3z_{1e} z_e - \vec{r}_{1e} \cdot \vec{r}_e}{r_{1e}^3} || \Omega v \rangle$$

dans lesquels la sommation se fait sur tous les électrons de la molécule.

Nous allons effectuer cette évaluation dans le cas d'une molécule lourde comme l'iode par exemple, c'est-à-dire comprenant un très grand nombre d'électrons.

1. Evaluation du terme scalaire $\langle \Omega v || \sum_e \frac{\vec{r}_{1e} \cdot \vec{r}_e}{3r_{1e}^3} || \Omega v \rangle$

Il faut distinguer 3 cas suivant les électrons que l'on considère :

a) Electrons du coeur du noyau 1

$$\frac{\vec{r}_{1e} \cdot \vec{r}_e}{r_{1e}^3} = \frac{\vec{r}_{1e}^2}{r_{1e}^3} + \frac{\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_{1e}}{r_{1e}^3} = \frac{1}{r_{1e}} + \frac{\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_{1e}}{r_{1e}^3}$$

A cause de la symétrie sphérique des orbitales des électrons du coeur du noyau 1, le terme $\langle \Omega v || \frac{\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_{1e}}{r_{1e}^3} || \Omega v \rangle$ est nul. Donc, pour les électrons du coeur du noyau 1 :

$$\langle \Omega v || \sum_e \frac{\vec{r}_{1e} \cdot \vec{r}_e}{3r_{1e}^3} || \Omega v \rangle = \langle \Omega v || \sum_e \frac{1}{3r_{1e}} || \Omega v \rangle$$

du coeur
du noyau 1

b) Electrons de valence

Il est difficile d'évaluer leur contribution; cependant pour une grosse molécule comme I_2 , ces électrons sont peu nombreux par rapport au grand nombre d'électrons du coeur du noyau 1. Comme $\langle \frac{1}{r_{1e}} \rangle$ n'est pas plus important pour un électron de valence que pour un électron du coeur du noyau 1, on peut négliger leur contribution.

c) Electrons du coeur du noyau 2

On peut considérer que pour ces électrons $\vec{r}_{1e} \approx \vec{r}$ où $\vec{r} = \vec{r}_{12}$ et $\vec{r}_e \approx \frac{1}{2} \vec{r}$, leur contribution est donc peu différente de $\langle \Omega v || \sum_e \frac{1}{6r} || \Omega v \rangle$, c'est-à-dire faible par rapport à celle des électrons du coeur du noyau 1.

2. Evaluation du terme tensoriel d'ordre 2

$$\langle \Omega v || \sum_e \frac{1}{2} \frac{3z_{1e} z_e - \vec{r}_{1e} \cdot \vec{r}_e}{r_{1e}^3} || \Omega v \rangle$$

a) Electrons du coeur du noyau 1

Leur contribution est nulle à cause de la symétrie sphérique. En effet,

$$\langle \Omega_V || \frac{3z_{1e}^2 - r_{1e}^2}{r_{1e}^3} || \Omega_V \rangle = 0 \quad \text{et} \quad \langle \Omega_V || \frac{3z_{1e} z_1 - \vec{r}_{1e} \cdot \vec{r}_1}{r_{1e}^3} || \Omega_V \rangle = 0.$$

b) Electrons de valence

On peut les négliger pour les mêmes raisons que dans le cas du terme scalaire.

c) Electrons du coeur du noyau 2

On peut considérer que $z_{1e} \sim r$ et $z_e \sim \frac{1}{2} r$. On trouve :

$$\langle \Omega_V || \sum_e \frac{1}{2r} || \Omega_V \rangle, \text{ c'est-à-dire un effet du même ordre de grandeur que dans le cas du terme scalaire.}$$

En conclusion, on peut dire qu'en première approximation :

$$H_{ZD}^N (1) \sim -g_I \sigma_D \mu_N \vec{B} \cdot \vec{I}_1$$

$$\text{avec} \quad \sigma_D = a_0 \alpha^2 \left\langle \sum_e \frac{1}{r_{1e}} \right\rangle_{\text{du coeur du noyau 1}}$$

En physique atomique, si on considère l'atome 1 seul, on aurait trouvé

$$\sigma_{\text{atom}} = a_0 \alpha \left\langle \sum_e \frac{1}{r_{1e}} \right\rangle_{\text{atome 1}}. \quad \text{On a donc} \quad \sigma_D \sim \sigma_{\text{atom}}$$

Les termes négligés sont de l'ordre de $\sigma_D \frac{\langle r_{1e} \rangle}{\langle r \rangle} \approx \sigma_D \frac{a_0}{\langle r \rangle}$, or $a_0 = 0,5 \text{ \AA}$. Pour l'état B de la molécule I_2 , $r \sim 3 \text{ \AA}$. Donc la précision est d'environ 15%, ceci est largement suffisant compte tenu du peu d'importance de $H_{ZD}^N (1)$ dans le cas de l'état B de l'iode.

APPENDICE V-A

INFLUENCE DE L'INTERACTION QUADRUPOLAIRE ÉLECTRIQUE SUR LE CALCUL DE LA PROBABILITÉ DE PRÉDISSOCIATION HYPERFINE

Pour étudier cette influence, il faut introduire H_{EQ} dans la formule (1) du chapitre V. Pour plus de commodité, nous utiliserons les notations du chapitre II, c'est-à-dire que H_{MD} est noté $H^1 = H^1(1) + H^1(2)$ et H_{EQ} , $H^2 = H^2(1) + H^2(2)$. Nous allons calculer la probabilité de prédissociation hyperfine dans le cas général, et nous appliquerons les résultats au cas de la prédissociation d'un état 0^+ par un état $1u$.

La probabilité de prédissociation hyperfine d'un sous-niveau hyperfin $|\Omega v J \epsilon F\rangle$ s'écrit :

$$\Gamma_{\text{préd}}(\Omega, v, J, \epsilon, F) = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_{vJ}) \sum_{II''} \alpha(I'', \epsilon, F, J) \alpha^*(I, \epsilon, F, J)$$

$$\langle \Omega v J I F | V + H^1 + H^2 \left(\sum_{I'J'} |\Omega' v' J' I' F\rangle \langle \Omega' v' J' I' F| \right) V + H^1 + H^2 | \Omega v J I'' F \rangle$$

$$\Gamma_{\text{préd}}(\Omega, v, J, \epsilon, F) = \sum_{II''} \alpha(I'', \epsilon, F, J) \alpha^*(I, \epsilon, F, J) \left[\Gamma^{22}(\Omega, v, J, I'', I, F) \right.$$

$$+ \Gamma^{11}(\Omega, v, J, I'', I, F) + \Gamma^{00}(\Omega, v, J, I'', I, F) + \Gamma^{21}(\Omega, v, J, I'', I, F) + \Gamma^{12}(\Omega, v, J, I'', I, F)$$

$$\left. + \Gamma^{20}(\Omega, v, J, I'', I, F) + \Gamma^{02}(\Omega, v, J, I'', I, F) + \Gamma^{10}(\Omega, v, J, I'', I, F) + \Gamma^{01}(\Omega, v, J, I'', I, F) \right] \quad (1)$$

avec :

$$\Gamma^{kk'}(\Omega, v, J, I'', I, F) = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_{vJ}) \langle \Omega v J I F | H^k \left(\sum_{I'J'} |\Omega' v' J' I' F\rangle \langle \Omega' v' J' I' F| \right) H^{k'} | \Omega v J I'' F \rangle$$

$$(H^0 = V) \quad (2)$$

Lorsque k et k' sont égaux à 1 ou 2, $\Gamma^{kk'}(\Omega, v, J, I'', I, F)$ se calcule en regroupant les résultats des formules (18) et (19) du chapitre II (on suppose que l'on a ici un seul état dissociatif Ω'). On trouve :

$$\frac{1}{2} \Gamma^{kk'}(\Omega, \nu, J, I'', I, F) = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_{\nu J}) (-1)^{I''+F+\Omega'} f_k^*(1, \Omega', \Omega) f_k(1, \Omega', \Omega) (2J+1) \left\{ (2I+1)(2I''+1) \right\}^{1/2}$$

$$\sum_K \left\{ \begin{matrix} k & k' & K \\ \Delta\Omega & -\Delta\Omega & 0 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J & J & K \\ \Omega & -\Omega & 0 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} F & I'' & J \\ K & J & I \end{matrix} \right\} \left\{ (-1)^{k+k'+I''} \left\{ \begin{matrix} I_1 & K & I_1 \\ k' & I_1 & k \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} K & I & I'' \\ I_1 & I_1 & I_1 \end{matrix} \right\} \right. \right.$$

$$\left. + \varepsilon(-1)^K \left\{ \begin{matrix} I_1 & I & I_1 \\ k & K & k' \\ I_1 & I'' & I_1 \end{matrix} \right\} \right\} \quad (3)$$

$\varepsilon = 1$ si les 2 états Ω et Ω' sont de même symétrie (u. ou g)

$\varepsilon = -1$ dans le cas contraire

$\Delta\Omega = \Omega' - \Omega$

Pour calculer $\Gamma^{k0}(\Omega, \nu, J, I'', I, F)$ ($= \Gamma^{0k}(\Omega, \nu, J, I'', I, F)$), on utilise les formules (7) du chapitre II et les éléments de matrice de V qui dépendent de la nature de V.

On obtient :

$$\frac{1}{2} \Gamma^{k0}(\Omega, \nu, J, I'', I, F) = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_{\nu J}) f_k^*(1, \Omega', \Omega) (-1)^{k+2I_1+F+I+I''} (2J+1) \left\{ (2I+1)(2I''+1) \right\}^{1/2}$$

$$\left\{ \begin{matrix} J & k & J \\ -\Omega' & \Delta\Omega & \Omega \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} I_1 & I_1 & I \\ k & I'' & I_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} F & I'' & J \\ k & J & I \end{matrix} \right\} \langle \Omega' \nu' J | V | \Omega \nu J \rangle \quad (4)$$

Les formules (1), (2), (3) et (4) permettent de trouver la probabilité de prédissociation hyperfine dans tous les cas de figure. On voit que le résultat est assez complexe. Si les éléments de matrice réduits électroniques dépendent peu de la distance internucléaire, $\Gamma_{\text{préd}}(\dots)$ est proportionnel à $\rho(E_{\nu J}) |\langle \nu | \nu' \rangle|^2$.

Cas particulier : prédissociation d'un état 0^+ u par un état $1u$.

Si $\Omega = 0$, on voit que, dans la formule (3), toutes les valeurs de K sont paires.

En fait les termes $\Gamma^{11}(0^+u, \nu, J, I'', I, F)$, $\Gamma^{10}(\dots)$, $\Gamma^{01}(\dots)$ et $\Gamma^{00}(\dots)$ ont déjà été calculés (cf. formules (15) du chapitre V); ils ne sont différents de zéro que si I'' et I sont égaux.

Donc, aux termes de la formule (15) du chapitre V, il faut ajouter :

- Le terme correspondant à la prédissociation quadrupolaire électrique proprement dite :

$$\Gamma^{22}(0^+u,v,J,I'',I,F) = \frac{4\pi}{\hbar} \rho(E_{VJ}) (-1)^{I''+F+1} |f_2(1,1u,0^+u)|^2 (2J+1) ((2I+1)(2I''+1))^{1/2}$$

$$\sum_K (2K+1) \begin{pmatrix} 2 & 2 & K \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & J & K \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} F & I'' & J \\ K & J & I \end{Bmatrix} \left((-1)^{I''} \begin{Bmatrix} I_1 & K & I_1 \\ 2 & I_1 & 2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} K & I & I'' \\ I_1 & I_1 & I_1 \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} I_1 & I & I_1 \\ 2 & K & 2 \\ I_1 & I'' & I_1 \end{Bmatrix} \right)$$

(5)

(Dans la formule (5), K prend les valeurs 0, 2, 4).

- Le terme d'interférence entre prédissociation dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique :

$$\Gamma^{12}(0^+u,v,J,I'',I,F) + \Gamma^{21}(0^+u,v,J,I'',I,F) = \frac{8\pi}{\hbar} \rho(E_{VJ}) (-1)^{F+1} f_2^*(1,1u,0^+u) f_1(1,1u,0^+u)$$

$$(2J+1) ((2I+1)(2I''+1))^{1/2} 5 \begin{pmatrix} 2 & 2 & 2 \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & J & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} F & I'' & J \\ 2 & J & I \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} I_1 & 2 & I_1 \\ 2 & I_1 & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 2 & I & I'' \\ I_1 & I_1 & I_1 \end{Bmatrix}$$

(6)

- Le terme d'interférence entre prédissociation quadrupolaire électrique et prédissociation gyroscopique :

$$\Gamma^{02}(0^+u,v,J,I'',I,F) + \Gamma^{20}(0^+u,v,J,I'',I,F) = -\frac{8\pi}{\hbar} \rho(E_{VJ}) f_2^*(1,1u,0^+u) (2J+1) \sqrt{J(J+1)}$$

$$((2I+1)(2I''+1))^{1/2} \begin{pmatrix} J & 2 & J \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} I_1 & I_1 & I \\ 2 & I'' & I_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} F & I'' & J \\ 2 & J & I \end{Bmatrix} < 1uv' | \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (L_- + S_-) | 0^+uv >$$

(7)

Evidemment, l'expression finale obtenue est assez complexe, mais elle peut être écrite en introduisant un seul nouveau paramètre, qui serait par exemple :

$$|q_V|^2 = \frac{2\pi}{h} \rho(E_{VJ}) \frac{|f_2(1,1u,0^+u)|^2 2I_1(2I_1-1)}{(2I_1+3)(2I_1+2)(2I_1+1)}$$

La probabilité totale de prédissociation s'exprimerait donc ainsi en fonction des trois paramètres a_V , q_V et c_V . Si les éléments de matrice réduits électroniques dépendent peu de la distance internucléaire, a_V , q_V et c_V ont la même dépendance en fonction de l'énergie de vibration E_V .

Enfin, pour conclure, on peut examiner les cas limites où le terme dipolaire magnétique est négligeable.

Dans ce cas-là, on doit considérer seulement :

- . le terme de la formule (5)
- . le terme d'interférence entre prédissociation gyroscopique et prédissociation quadrupolaire électrique (formule (7))
- . et le terme $|c_V|^2 J(J+1)$.

Par rapport au cas étudié au chapitre V (H_{MD} prépondérant), la probabilité de prédissociation est évidemment très différente; en particulier, il faut absolument tenir compte de $\alpha(I, \epsilon, F, J)$ (formule (1)). Cependant, de la même façon les états ortho seront plus prédissociés que les états para. La différence essentielle entre les deux cas limite réside dans le terme d'interférence :

- . si H_{MD} est prépondérant, le terme d'interférence est proportionnel à $\vec{I} \cdot \vec{J}$ (cf. formule (15) du chapitre V); il change de signe si F passe de $J+n$ à $J-n$.
- . si H_{EQ} est prépondérant, le terme d'interférence est en gros proportionnel à $(\vec{I} \cdot \vec{J})^2$ (terme tensoriel d'ordre 2, cf. formule (6)). Il ne change donc pas de signe si F passe de $J+n$ à $J-n$.

C'est donc une étude extrêmement précise du terme d'interférence qui constitue le test permettant de savoir quel est le terme de l'hamiltonien hyperfin qui intervient de façon prépondérante. Cette étude est réalisée dans la thèse de J. VIGUÉ.

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE I

- (1) J.M. BORN, R. OPPENHEIMER : Ann. Phys. 84, 457 (1927)
- (2) I. KOWACS : "Rotational Structure of Diatomic Molecules", Adam Hilger LTD (London) (1969)
- (3) A. MESSIAH : "Mécanique Quantique", Dunod, Paris (1959)
- (4) J.T. HOUGEN : Monograph 115, National Bureau of Standard, Washington (1970)
- (5) H. LEFEBVRE-BRION : "Atoms, molecules and lasers", International Atomic Energy Agency, Vienne (1974)
- (6) A. CARRINGTON, D.H. LEVY and T.A. MILLER : "Advances in Chemical Physics", Vol. XVIII, Interscience Publishers (1970)
- (7) G. HERZBERG : "Spectra of Diatomic Molecules", Van Nostrand Company, New York (1950)
- (8) K.F. FREED : J. Chem. Phys. 45, 4214 (1965)
- (9) R.S. MULLIKEN : J. Chem. Phys. 55, 288 (1971)

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE II

- (1) G. HERZBERG : "Spectra of Diatomic Molecules", D. Van Nostrand Company, New York (1950)
- (2) B. DIU, F. LALOË, C. COHEN-TANNÓUDJI : "Mécanique Quantique", Hermann, Paris (1974)
- (3) C. SCHWARTZ : Phys. Rev. 97, 380 (1955)
- (4) K.F. FREED : J. Chem. Phys. 45, 4214 (1966)
- (5) P.R. BUNKER and G.R. HANES : Chem. Phys. Lett. 28, 377 (1974)
- (6) A.R. EDMONDS : Princeton University Press, Princeton, New Jersey (1957)
- (7) M. ROTENBERG, R. BIVINS, N. METROPOLIS, J.K. WOOTEN : "3j and 6j symbols", Technology Press, M.I.T. (1959)
- (8) G.R. HANES, J. LAPIERRE, P.R. BUNKER and K.C. SHOTTON : Journal of Molec. Spectroscopy, 39, 506-515 (1971)
- (9) M.D. LEVENSON and A.L. SCHAWLOW : Phys. Rev. A6, 10 (1972)
- (10) L.A. HACKEL, K.H. CASLETON, S.G. KUKOLICH and S. EZEKIEL : Phys. Rev. Lett. 35, 568 (1975)
- (11) V. JACCARINO, J.G. KING, R.A. SATTEN and H.H. STROKE : Phys. Rev. 94, 1798 (1954)
- (12) C.H. TOWNES and A.L. SCHAWLOW : "Microwave Spectroscopy", Mc Graw Hill, New York (1955)
- (13) M. BROYER, J.C. LEHMANN and J. VIGUÉ : J. Phys. (Paris), 36, 235 (1975)
R. WALLENSTEIN, J.A. PAISNER and A.L. SCHAWLOW : Phys. Rev. Lett. 32, 1333 (1974)
G. GOUEDARD, M. BROYER, J. VIGUÉ and J.C. LEHMANN : Chem. Phys. Lett. 43, 118 (1976)
- (14) B.M. LANDSBERG : Chem. Phys. Lett. 43, 102 (1976)
- (15) R.S. MULLIKEN : J. Chem. Phys. 55, 288 (1971)
- (16) L.A. HACKEL, K.H. CASLETON, S.G. KUKOLICH and S. EZEKIEL : Chem. Phys. Lett. 43, 104 (1976)

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE III

- (1) A. CARRINGTON, D.H. LEVY and T.A. MILLER : Advances in Chemical Physics, volume XVIII, Interscience Publishers (1970)
- (2) B.R. JUDD : "Angular Momentum Theory for Diatomic Molecules", Academic Press (1975)
- (3) K.F. FREED : J. Chem. Phys. 45, 4214 (1966)
- (4) C.H. TOWNES and A.L. SCHAWLOW : "Microwave Spectroscopy", Mc Graw Hill (1955)
- (5) N.F. RAMSEY : Phys. Rev. 78, 699 (1950)
- (6) G. GOUEDARD et J.C. LEHMANN : J. de Phys. 38, L85 (1977)
- (7) W.E. LAMB : Phys. Rev. 60, 817 (1941)
- (8) A. CORNEY and G.W. SERIES : Proc. Phys. Soc. (London), 83, 207 (1964)
- (9) J. VIGUÉ, J.C. LEHMANN : Chem. Phys. Letters, 16, 385 (1972)
- (10) J. TELLINGHUISEN : J. Mol. Spectr. 62, 294-295 (1976)
- (11) M. BROYER, J.C. LEHMANN : Phys. Lett. 40A, 43 (1972)
M. BROYER : Thèse de 3ème cycle, Paris (1973)
- (12) M. BROYER, J. VIGUÉ : J. de Phys. 36, 235 (1975)
- (13) J. WEI and J. TELLINGHUISEN : J. Mol. Spectr. 50, 317 (1974)
- (14) M.D. LEVENSON and A.L. SCHAWLOW : Phys. Rev. A6, 10 (1972)
- (15) L.A. HACKEL, K.H. CASLETON, S.G. KUKOLICH and S. EZEKIEL : Phys. Rev. Lett. 35, 568 (1975)
- (16) B.M. LANDSBERG : Chem. Phys. Lett. 43, 102 (1976)
- (17) R.S. MULLIKEN : J. Chem. Phys. 55, 288 (1971)
- (18) R.F. RAMSEY : "Molecular Beams", Oxford Clarendon Press (1956)
- (19) E. LUC : "Spectre d'absorption par transformée de Fourier", à paraître.

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE IV

- (1) J.T. HOUGEN : National Bureau of Standard, Monograph 115 (Washington)
- (2) C. COHEN-TANNOUJJI, B. DIU, F. LALOË : "Mécanique Quantique", tome 2, Hermann, Paris (1973)
- (3) C. COHEN-TANNOUJJI : Cours au Collège de France, 1976
- (6) K.F. BONHEOFFER and L. FARKAS : Z. Phys. Chem. A 134, 337 (1927)
R. de L. KRONIG : Z. Physik, 50, 347 (1928)
- (7) J. VIGUÉ, M. BROYER, J.C. LEHMANN : J. Chem. Phys. 62, 4941 (1975)
- (8) A. CHUTJIAN, J.K. LINK, L. BREWER : J. Chem. Phys. 46, 2666 (1967)
A. CHUTJIAN, T.C. JAMES : J. Chem. Phys. 51, 1242 (1969)
A. CHUTJIAN : J. Chem. Phys. 51, 5414 (1969)
- (9) L. BREWER and J. TELLINGHUISEN : J. Chem. Phys. 58, 3929 (1972)
- (10) G.A. CAPELLE and H.P. BROIDA : J. Chem. Phys. 58, 4212 (1973)
- (11) J. TELLINGHUISEN : J. Chem. Phys. 57, 2397 (1972)
- (12) K.F. FREED : J. Chem. Phys. 45, 4214 (1966)
- (13) J. TELLINGHUISEN : J. Chem. Phys. 58, 2821 (1973)
- (14) M. BROYER, J. VIGUÉ, J.C. LEHMANN : Chem. Phys. Lett. 22, 313 (1973)
- (15) J. VIGUÉ, M. BROYER, J.C. LEHMANN : J. Phys. B 7, L-158 (1974)
- (16) J. VIGUÉ : Thèse de 3ème cycle, Paris (1973)
- (17) F.W. LOOMIS : Phys. Rev. 29, 112 (1927)
- (18) R.J. LE ROY : J. Chem. Phys. 52, 2683 (1970)
- (19) S.M.SINGH a. J. TELLINGHUISEN : J. Mol. Spectrosc. 47, 409-419 (1973)
- (20) T.W. HÄNSCH : Appl. Opt. 11, 895 (1972)
- (21) M. BROYER : Thèse de 3ème cycle, Paris (1973)
- (22) J.C. KELLER, M. BRÖYER, J.C. LEHMANN : C.R.A.S. (Paris), B 277, 369 (1973)
- (23) R.H. DICKE : Phys. Rev. 93, 99 (1954)
- (24) G.I. PETERS and L. ALLEN : J. Phys. A 4, 238 (1971)
- (25) M. GROSS, P. PILLET : résultats de calculs récents
- (26) S. HAROCHE, C. FABRE, M. GROSS et P. PILLET : Berkeley (1976)
P. PILLET : Thèse de 3ème cycle, Paris, 1977
- (27) M. BROYER, J. VIGUÉ, J.C. LEHMANN : J. Chem. Phys. 63, 5428 (1975)
- (28) G. CHAPMAN and P.R. BUNKER : J. Chem. Phys. 57, 2951 (1972)
- (29) R.S. MULLIKEN : J. Chem. Phys. 55, 288 (1971)
- (30) V.S. YARUNIN and V.A. GANIN : Opt. Spectrosc. 37, 495 (1974)

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE V

- (1) M. BROYER : Thèse de 3ème cycle, Paris (1973)
- (2) J. TELLINGHUISEN : J. Chem. Phys. 57, 2397 (1972)
- (3) J. TELLINGHUISEN : Communication privée
- (4) G. CHAPMAN et R.P. BUNKER : J. Chem. Phys. 57, 2951 (1972)
- (5) J. VIGUÉ : Thèse en cours de rédaction
- (6) R.M. LUNS and K.B. McAFEE : J. Chem. Phys. 63, 5029 (1975)
- (7) K.B. McAFEE, Jr. and R.S. HOZACK : J. Chem. Phys. 64, 2491 (1976)
- (8) F. ZARAGA, N.S. NOGAR and C. BRADLEY MOORE : à paraître

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE VI

- (1) G.A. CAPELLE and H.P. BROIDA : J. Chem. Phys. 58, 4212 (1973)
- (2) M. BROYER, J.C. LEHMANN and J. VIGUÉ : J. de Phys. 36, 235 (1975)
- (3) J.A. PAISNER and R. WALLENSTEIN : J. Chem. Phys. 61, 4317 (1974)
- (4) G. FLORY, J. VIGUÉ, M. BROYER et J.C. LEHMANN : Revue de Physique Appliquée (à paraître)
- (5) M. BROYER : Thèse de 3ème cycle, Paris (1973)
- (6) J.C. KELLER, M. BROYER, J.C. LEHMANN : C.R.A.S. B277, 369 (1975)
- (7) L. BREWER and J. TELLINGHUISEN : J. Chem. Phys. 56, 3929 (1972)
- (8) L.A. HACKEL, K.H. CASLETON, S.G. KUKOLICH and S. EZEKIEL : Phys. Rev. Letters, 35, 568 (1975)
- (9) J. TELLINGHUISEN : J. Chem. Phys. 58, 2821 (1973)
- (10) D. KLEPPNER : Séminaire au Collège de France (1975)

RAPPORT de SOUTENANCE
de THESE

Thèse soutenue le . 24. juin .1977.

par M onsieur. BROYER. Michel

Sujet de la thèse :

.Etude de l'état.B.de la molécule d'iode par excitation laser. ; Propriétés
.magnétiques. predissociations. gyroscopique et hyperfine."

Composition du jury :

M onsieur. BROUSSEL, Président

M onsieur. COHEN TANNOUDJ.

M ^{adame} ~~XXXXXX~~ LEFEBVRE BRION.

M onsieur. LEHMANN

M onsieur. PEBAY PEYROULA.

M

RAPPORT de Soutenance

Mention accordée au candidat *
par le jury :

PARIS, le

Le Président et les membres du jury :

* L'article 10 de l'arrêté du 16 avril 1974 prévoit l'attribution des mentions :

- passable
- honorable
- très honorable